

## 2B08

### Rh(111)表面上に蒸着させた氷薄膜の和周波発生振動分光

(京大院・理) ○大槻友志, 相賀則宏, 原田国明, 加藤史明, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰

### Sum frequency generation spectroscopy of ice thin films on Rh(111)

(Kyoto Univ.) ○Yuji Otsuki, Norihiro Aiga, Kuniaki Harada, Fumiaki Kato,  
Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto

【序】氷表面においては、融点以下でも擬似液体層が生じることが知られており、和周波発生分光法(SFG)や光電子分光等により研究されてきた[1,2]。氷表面に対して、ホモダイナミック検出 SFG により得られる二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の強度スペクトルの報告はあるが[1,3]、実部・虚部の干渉によりスペクトルの解釈が難しい、分子配向がわからないという欠点がある。我々は、Pt(111)上の氷薄膜に対してヘテロダイナミック検出 (HD-)SFG を適用し、水分子配向や誘電物性を解明してきた[4,5]。今回、Rh(111)上に氷薄膜を成長させ、(HD-)SFG 測定を行ったところ、常誘電氷が成長することが明らかになった。そこでこの常誘電氷に HD-SFG を適用することで、氷表面の構造や水素結合強度について新たな知見を得ることを目的として本研究を行った。

【実験】図 1 に光学系の概略を示す。実験は超高真空中( $\sim 2 \times 10^{-8}$  Pa)で行い、Rh(111)単結晶表面を通常の手順で清浄化した。D<sub>2</sub>O ガス源としては重水(純度 99.96%)を、HDO ガス源としては重水と超純水の混合水を用いた。真空槽壁面での H/D 交換の影響もあり、本研究の HDO, D<sub>2</sub>O 曝露時の同位体比はそれぞれ「H<sub>2</sub>O : HDO : D<sub>2</sub>O = 2 : 8 : 15」、「H<sub>2</sub>O : HDO : D<sub>2</sub>O = 1 : 3 : 26」である。145 K の Rh(111)表面を  $1 \times 10^{-6}$  Pa の水蒸気に曝露し、結晶氷薄膜を作製した。同軸の赤外光( $\sim 3 \mu\text{m}$  または  $\sim 4 \mu\text{m}$ , 150 fs)と可視光(800 nm, 2 ps)を氷表面に集光し、発生した和周波(SFG)光をホモダイナミック検出およびヘテロダイナミック検出した。ヘテロダイナミック検出では、真空槽外で同軸の赤外・可視光を、厚さ 0.1 mm の z-cut 水晶(局所発振器)に透過させ SFG 光を発生させた。その後、試料で SFG を発生させ、水晶から発生した SFG との干渉信号を CCD により検出した。楔形の BaF<sub>2</sub> の光路への挿入長を変化させて、2 つの SFG 光間の遅延時間に変調を加えることでヘテロダイナミック検出を行った。参照試料には z-cut 水晶または Rh(111)清浄表面を用いた。和周波光・可視光・赤外光は全て P 偏光とした。

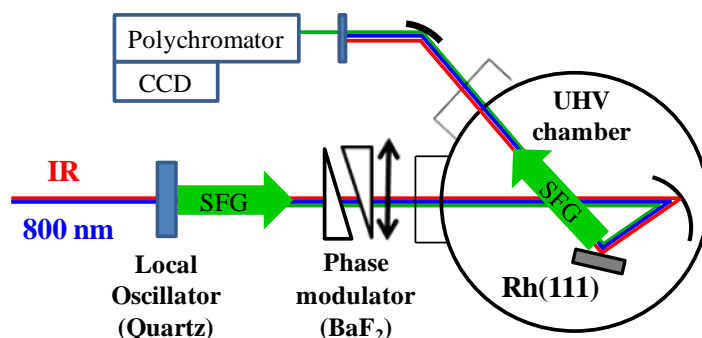


図 1 光学系の概略

【 $\chi^{(2)}$ の位相決定】  $D_2O/Rh(111)$ においては、ダングリング OD 伸縮振動バンドの  $Im\chi_v^{(2)}$  が上に凸のローレンツ関数になるように位相をシフトさせることで振動応答関数  $Im\chi_v^{(2)}$  を得た。そして  $D_2O$ , HDO の吸収成分の無い  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  において  $D_2O/Rh(111)$  と  $HDO/Rh(111)$  の位相を接続することで  $HDO/Rh(111)$  の振動応答関数  $Im\chi_v^{(2)}$  を得た。

【結果】 図 2 に  $HDO(140\text{ ML})/Rh(111)$  を  $85\text{ K}$  に冷却し、その上に  $0-9\text{ ML}$  の  $D_2O$  氷を成長させた際の、水素結合 OH 伸縮振動領域における  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを示す。ここで、 $HDO$  の自己拡散を抑制するために、試料温度  $85\text{ K}$  で  $D_2O$  を成長させた。 $D_2O$  氷膜が成長することによって、OH 伸縮領域の SFG 強度が減少することが明らかになった。 $D_2O$  吸着の影響を受けるのは主に真空/ $HDO$  氷界面に存在していた  $HDO$  である。従ってこの結果は常誘電氷において、SFG はバルク氷からではなく、図 2 の挿入図に示す真空/氷界面数層から発生していることを示唆する。

図 3 に  $D_2O(140\text{ ML})/Rh(111)$  および  $HDO(140\text{ ML})/Rh(111)$  の  $Im\chi_v^{(2)}$  スペクトルを示す。 $2714\text{ cm}^{-1}$  に Dangling OD 伸縮振動バンド、 $3250, 3286, 3430\text{ cm}^{-1}$  に水素結合 OH 伸縮振動の正、負、正のバンドがそれぞれ観測された。その結果は理論的に予測されていた氷表面の  $\chi_{ZZZ}^{(2)}$  スペクトルとは異なるものであった[6]。

講演では、これらの結果や  $Rh(111)$  上における常誘電氷の成長様式について詳細に議論する。

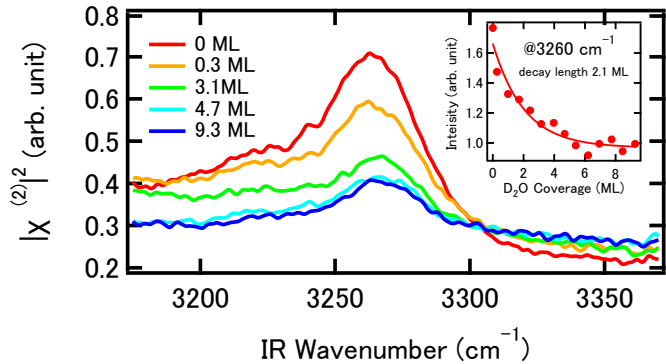


図 2  $85\text{ K}$  の  $HDO(140\text{ ML})/Rh(111)$  上に、 $D_2O$  氷を  $0-9\text{ ML}$  成長させた際の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトル。挿入図  $3260\text{ cm}^{-1}$  における SFG 強度の  $D_2O$  吸着量依存性。

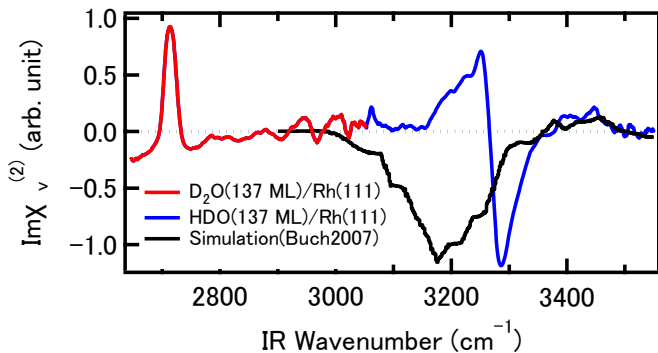


図 3  $D_2O(140\text{ ML})/Rh(111)$  と  $HDO(140\text{ ML})/Rh(111)$  の  $\chi_v^{(2)}$  スペクトル、及びバルク氷表面の  $\chi_{ZZZ}^{(2)}$  の理論計算[6]

【参考文献】 [1] X. Wei et al *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554 (2001). [2] H. Bluhm *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L227 (2002). [3] H. Groenzin *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 214502 (2007). [4] T. Sugimoto, Y. Otsuki *et al.*, submitted. [5] 大槻友志 他, 第 34 回表面科学学術講演会, 6P41S (2014). [6] V. Buch *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 204710 (2007).