

1D09

和周波発生振動分光による結晶氷表面の水素結合構造の解明

(京大院・理¹, 富山大院・理工², 東北大院・理³, 京大・ESICB⁴)

○杉本 敏樹¹, 大槻 友志¹, 石山 達也², 森田 明弘^{3,4}, 渡邊 一也¹, 松本 吉泰¹

Unveiling hydrogen-bond structure of crystalline ice surface with sum-frequency-generation vibrational spectroscopy

Graduate School of Science, Kyoto University¹

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama²

Graduate School of Science, Tohoku University³

Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University⁴

○Toshiki Sugimoto¹, Yuji Otsuki¹, Tatsuya Ishiyama², Akihiko Morita^{3,4}, Kazuya Watanabe¹, and Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】 結晶氷は水分子が凝集した固体であり、我々に最も身近な物質の一つである。その最表面、及び表面直下の水素結合構造を明らかにするべく、和周波発生分光法(SFG)を用いて氷表面の研究がなされてきた[1-3]。これまでは、H₂O氷表面に対してホモダイナミック検出SFGが適用され、二次非線形感受率の強度スペクトル($|\chi^{(2)}|^2$)が報告されてきた。しかし、H₂O氷には水分子の強い分子内・分子間結合が内在しており、水素結合したOH伸縮振動の振動励起状態は励起子を形成して非局在化している[4-6]。そのため、OH伸縮振動バンドは複数のピークから成るブロードな形状を示す。 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルにおいては複数のピーク由来の $\chi^{(2)}$ の実部と虚部が複雑に干渉しており、振動応答を直接反映した $\chi^{(2)}$ の虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)スペクトルの抽出は実質的に不可能である。そのため、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルに基づいたピークの帰属については今なお統一的な見解が示されておらず、氷表面直下の水素結合構造も未解明である。そこで我々は、OH伸縮振動励起状態が局在化している同位体希釈HDO氷に対して $\chi^{(2)}$ の位相敏感なヘテロダイナミック検出SFGを適用し、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの測定を行った。さらに、MDシミュレーションとQM/MM計算を用いて氷表面直下の水素結合構造と $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを調べた。

【実験】 実験は、ベース圧力 $\sim 2 \times 10^{-8}$ Paの超高真空下で行った。145 KのRh(111)単結晶表面上に同位体希釈水蒸気を蒸着し、単結晶氷 Ih(0001)を成長

させた。同軸の赤外光(波長 $\sim 3\ \mu\text{m}$, パルス幅 150 fs, p 偏光)と可視光(波長 $\sim 800\ \text{nm}$, パルス幅 2 ps, p 偏光)を氷表面に集光し、SFG 光をヘテロダイン検出した [7]。

【結果】 図1 に、同位体希釈氷において水素結合したOH伸縮振動の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。低波数側に正の、高波数側に負のピークが観られる。一般に、水素結合が強いほどOH伸縮振動数はレッドシフトする。正のピークは表面側を向いたOHに、負のピークはバルク内を向いたOHに由来する。この結果から、氷表面直下の水素結合ネットワークにおいては、表面側を向いたOHの方が、バルク内を向いたOHよりも強い水素結合を形成していることが明らかになった。講演では、MDシミュレーションとQM/MM計算の結果も交えて、氷表面直下の水素結合構造について議論する。

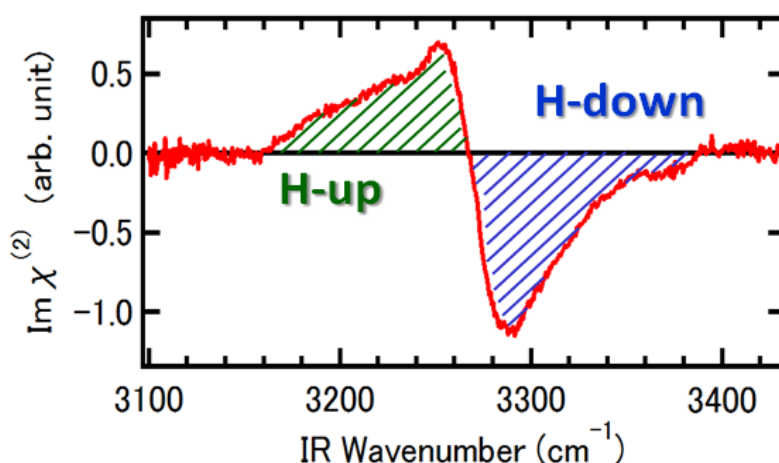


Figure 1 | $\text{Im}\chi_{zzz}^{(2)}$ spectrum for the hydrogen bonded local OH stretch vibration of HDO molecules at ice Ih(0001) surface. Positive and negative bands in the spectrum are derived from the OH bonds pointing toward surface and bulk, respectively.

【参考文献】

- [1] X. Wei et al et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554 (2001).
- [2] H. Groenzin et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 214502 (2007).
- [3] I. L. Barnett et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 6039 (2011).
- [4] T. Ishiyama et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3001 (2012).
- [5] T. Ishiyama et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 14–18 (2014).
- [6] Q. Wan et al., *Phys. Rev. Lett.* **115**, 246404 (2015).
- [7] T. Sugimoto et al., *Nature Phys.* (2016) [DOI: 10.1038/nphys3820].