

3P060

Rh(111)上のアモルファス氷薄膜の和周波発生振動分光

(京大院・理) ○大槻友志, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰

Sum-frequency generation spectroscopy of amorphous ice films on Rh(111)

(Graduate School of Science, Kyoto University)

○Yuji Otsuki, Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto

【序】氷は自然界に偏在し、その表面は触媒反応場として機能している。固体表面上において、100 K 程度の基板に水蒸気を曝すことで、酸素位置に長距離秩序のないアモルファス氷を作製することができる[1]。アモルファス氷表面に対して、ホモダイク検出和周波発生(SFG)分光法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[2]、実部・虚部の干渉によりスペクトルの解釈が難しく、分子配向もわからないという欠点がある。

我々は Rh(111)上の結晶氷にヘテロダイク検出和周波発生(HD-SFG)振動分光法を適用し、結晶氷表面における構造緩和を研究してきた[3,4]。本研究は、Rh(111)上のアモルファス氷薄膜に HD-SFG を適用し、表面構造について知見を得るとともに、結晶氷と比較検討を行うことを目的とした。

【実験】実験は超高真空下($\sim 2 \times 10^{-8}$ Pa)で行い、Rh(111)単結晶表面を Ar^+ スパッタリングと超高真空下アニーリングにより清浄化した。 H_2O , D_2O , HDO のガス源としては超純水、重水、それらの混合水を用いた。85 K の Rh(111)表面を 1×10^{-5} Pa の水蒸気に曝露し、アモルファス氷薄膜を作製した。HD-SFG 測定の参照試料には z-cut 水晶または Rh(111)清浄表面を用いた[3]。可視光・赤外光は P 偏光とし、発生した P 偏光の和周波光を検出した。HD-SFG スペクトルの位相は Free OD 伸縮振動バンドの $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを用いて決定した[5]。

【結果】図 1 に 180 層の HDO アモルファス氷薄膜の SFG スペクトルを示す。図 1(a)はホモダイク検出 SFG スペクトルであり、 3290 cm^{-1} に 単一のピークが観測された。図 1(b)は HD-SFG スペクトルであり、 $3240, 3330 \text{ cm}^{-1}$ に水素結合 OH 伸縮振動の正、負のバンドが存在することが明らかになった。HD-SFG

スペクトルの符号は分子の配向を反映するため、正、負のバンドはそれぞれ表面、バルク側を向いた水分子に帰属される。低波数側に正、高波数側に負のピークを示す特徴は、常誘電の結晶氷表面から発生する SFG 信号と一致しているが、ピーク波数や幅は異なる。

図 2(a)に $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの温度依存性を示す。加熱に伴う、信号強度の減少と高波数シフトが観測された。図 2(b)に $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルのピーク面積の温度依存性を示す。スペクトルの変化は主に 100 - 120 K で起こっていることが明らかになった。

講演では、これらの結果を詳細に議論する。

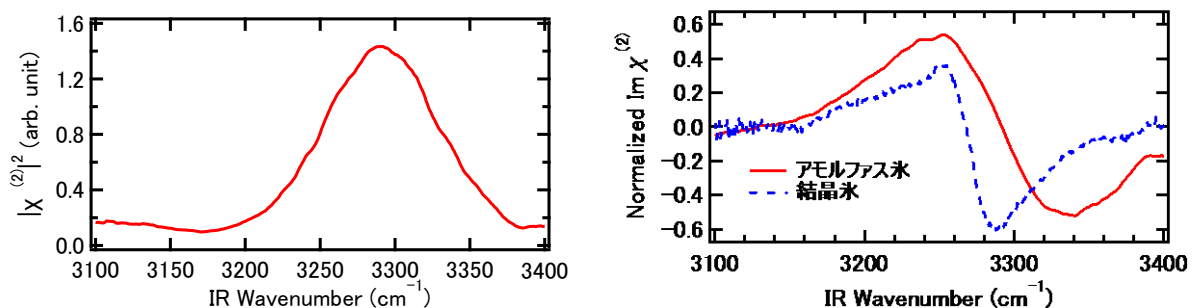


図 1 (a)Rh(111)上における HDO アモルファス氷(180 層)の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル、(b) Rh(111)上における HDO アモルファス氷(180 層)と HDO 結晶氷(140 層) $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。

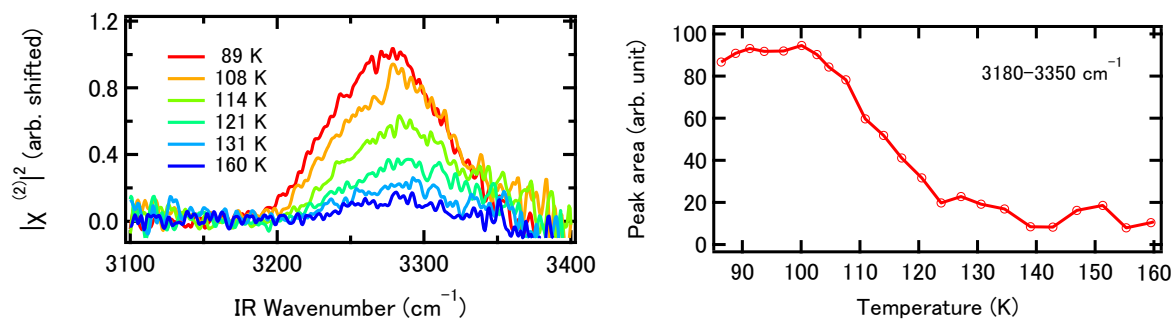


図 2 Rh(111)上における HDO アモルファス氷(180 層)の(a) $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの温度依存性、(b) ピーク面積の温度依存性。

【参考文献】

- [1] T. Hama *et al.*, *Chem. Rev.* **113**, 8783 (2013).
- [2] E. Carrasco *et al.*, *Chem. Comm.* **49**, 4355 (2013).
- [3] 大槻友志 他, 第 9 回分子科学討論会 2B08.
- [4] 杉本敏樹、大槻友志、石山達也 他, 第 10 回分子科学討論会 1D09
- [5] T. Sugimoto, Y. Otsuki *et al.*, *Nat. Phys.* (2016) DOI: 10.1038/nphys3820