

## HDO・H<sub>2</sub>O結晶氷Ih(0001)表面の構造緩和と振動カップリング

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>JSTさきがけ

○大槻友志<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>1,2</sup>, 相賀則宏<sup>1</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>, 松本吉泰<sup>1</sup>

### Structural relaxation and vibrational coupling at HDO and H<sub>2</sub>O ice-Ih(0001) surfaces

○Yuji Otsuki<sup>1</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>1,2</sup>, Norihiro Aiga<sup>1</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>,  
Yoshiyasu Matsumoto<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> JST PRESTO

**【Abstract】** HDO and H<sub>2</sub>O crystalline ice-Ih thin films are grown on a Rh(111) surface under ultrahigh vacuum and heterodyne detected sum frequency generation spectra of the hydrogen bonded OH stretching bands are measured. The spectrum of HDO ice shows a bipolar shape with a positive peak at 3265 cm<sup>-1</sup> and a negative peak at 3290 cm<sup>-1</sup>. This suggests that in the hydrogen bonds connecting the first and second bilayers a proton donating water molecule in the first bilayer makes a stronger hydrogen bond than a proton accepting molecule owing to large structural relaxation and libration amplitude in the first bilayer. The spectrum of H<sub>2</sub>O ice also shows a bipolar shape. However, the spectral feature is broader and a whole spectrum is shifted to the lower wavenumber in comparison with that of HDO ice.

**【序】** 氷は自然界に偏在し、その表面はオゾン層破壊などの触媒反応場として機能している [1]. その表面構造や表面における振動カップリングは氷表面の触媒作用や、反応により生じた余剰エネルギーの散逸を理解する上で重要である. ヘテロダイン検出和周波発生(HD-SFG)分光は空間反転対称性がない物質に対しては表面・界面選択的な振動分光であり、非線形感受率の虚部スペクトル[Imχ<sup>(2)</sup>]の符号から分子の配向についての知見が得られる. 我々はこの HD-SFG を Rh(111)表面上に作製した同位体希釈 HDO 氷 Ih [2,3]の(0001)表面に適用してきた. 低波数側の正のピークは二層目上向きの OH に、高波数側の負のピークは一層目下向きの OH に帰属し、結晶氷表面において OH 基の極性配向に依存した不均一な構造緩和が起きていることを明らかにした [4]. しかし、このような表面構造の熱力学的な安定性は明らかでない. また同位体希釈氷を用いると OH 基間の双極子相互作用がなくなりスペクトルの解釈は容易になるが、OH 振動カップリングに関する情報は消失する. そこで本研究では、氷 Ih(0001)表面における表面構造の熱力学的安定性と OH 振動カップリングの影響を明らかにするべく、HDO 氷と H<sub>2</sub>O 氷の HD-SFG スペクトルの温度依存性を測定し、比較検討を行った.

**【実験】** 実験は超高真空下(~2×10<sup>-8</sup> Pa)で行い、Rh(111)単結晶表面を Ar<sup>+</sup>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<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, HDO のガス源としては超純水、重水、それらの混合水([H<sub>2</sub>O] : [HDO] : [D<sub>2</sub>O]=1 : 14 : 49)を用いた. 140 K の Rh(111)表面を 1×10<sup>-6</sup> Pa の水蒸気に曝露し、蒸着法により氷 Ih 薄膜を成長させた. HD-SFG 測定のための参照試料には z-cut 水晶または Rh(111)清浄表面を用いた. 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 Imχ<sup>(2)</sup> スペクトルを用いて決定した [4,5].

【結果・考察】 Figure 1 に HDO 氷の水素結合 OH 伸縮振動バンドの  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルの温度依存性を示す。温度上昇によって、高波数シフトと SFG 強度の減少が観測された。これは熱膨張によって水素結合が弱くなったことを示唆する。

Figure 2 に HDO 氷の  $\text{Im}\chi^{(2)}$ , Raman IRAS スペクトルのピーク波数の温度依存性を示す。温度上昇による波数シフト量は SFG, Raman, IR スペクトルで大きな差が見られないことが明らかになった。SFG は表面, Raman と IR はバルクの振動応答を観測する。従って表面融解が起こらない 200 K 以下の温度領域においては、表面はバルクと同程度の熱膨張率であることが示唆される。

また  $\text{H}_2\text{O}$  氷のスペクトルを測定した結果、 $3050\text{--}3110\text{ cm}^{-1}$  に正、 $3110\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$  に負のバンドが観測された。HDO 氷と比較してスペクトル幅は 4 倍程度大きいことが明らかになった。これは  $\text{H}_2\text{O}$  氷の SFG スペクトルが OH 伸縮振動のカップリングに支配されていることを示唆する。またスペクトルの重心波数は、HDO 氷表面に比べて低波数シフトしている。この傾向は、 $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルの理論計算 [6] と概ね一致している。

$\text{H}_2\text{O}$  氷のスペクトルの温度依存性を測定した結果、温度上昇に伴って、HDO 氷と同様に高波数シフトと SFG 強度の減少が観測された。一方で、 $\text{H}_2\text{O}$  氷においては、低波数側の正バンドの強度変化が負バンドの変化よりも大きいことが明らかになった。これは先行研究と一致しており、複数の水分子が協同的に振動することが原因であると考えられている [7]。

講演ではこれらの結果を詳細に議論する。

### 【参考文献】

- [1] D. W. J. Thompson, S. Solomon, P. J. Kushner, M. H. England, K. M. Grise, and D. J. Karoly, *Nat. Geosci.* **4**, 741 (2011).
- [2] K. D. Gibson, M. Viste, and S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **112**, 9582 (2000).
- [3] A. Beniya, Y. Sakaguchi, T. Narushima, K. Mukai, Y. Yamashita, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, *J. Chem. Phys.* **130**, 34706 (2009).
- [4] Y. Otsuki, T. Sugimoto, T. Ishiyama, A. Morita, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B* in press
- [5] T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Nat. Phys.* **12**, 1063 (2016).
- [6] T. Ishiyama, H. Takahashi, and A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3001 (2012).
- [7] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **141**, 18C503 (2014).
- [8] T. C. Sivakumar, S. A. Rice, and M. G. Sceats, *J. Chem. Phys.* **69**, 3468 (1978).

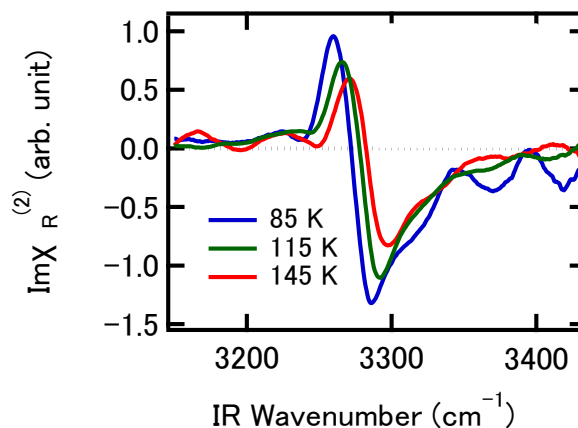


Fig. 1. Temperature dependence of  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectra of HDO ice.

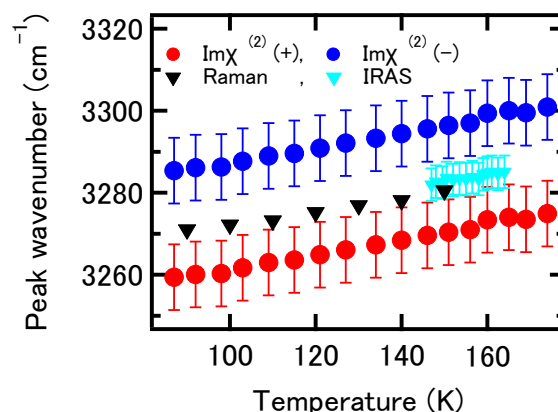


Fig. 2. Temperature dependence of peak wavenumber of  $\text{Im}\chi^{(2)}$ , Raman [8], IRAS spectra of HDO ice.