

単結晶氷 I_h 表面のヘテロダイン検出和周波発生分光

埼玉大院・理工

○野嶋優妃, 高橋美里, 山口祥一

HD-SFG spectroscopy of surfaces of single-crystalline ice I_h

○Yuki Nojima, Misato Takahashi, Shoichi Yamaguchi

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Japan

【Abstract】 Ice has more than 16 phases depending on temperature and pressure, and among them ice I_h is the most stable phase under atmospheric pressure. Although the proton disorder of bulk ice I_h is very well known, proton order at surfaces is still not clear. In this study, the $\chi^{(2)}$ spectra of single-crystalline ice I_h for basal, primary prism, and secondary prism faces have been measured with HD-SFG spectroscopy at ca. 130 K. The $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra show two hydrogen-bonded OH stretch bands, irrespective of the faces: a strong positive band at 3090 cm^{-1} and a broad negative band around 3240 cm^{-1} . The positive hydrogen-bonded OH band implies surface proton order with hydrogen atoms pointing away from the bulk.

【序】 氷は温度や圧力によって 16 以上の相を示す。中でも氷 I_h は大気圧下で最も安定な相である。氷 I_h のバルクにおける水素原子の配置がランダムであること (proton disorder) はよく知られているが、表面における水素原子の配置も同じくランダムであるかどうかは明らかになっていない。本研究ではヘテロダイン検出和周波発生分光法 (HD-SFG) を用いて単結晶氷 I_h の basal 面, primary prism 面, secondary prism 面における $\chi^{(2)}$ スペクトルを測定し、氷表面のプロトン秩序に関する新たな知見を得た。

【実験方法】 Griggs と Coles の方法^[1]に沿って超純水から単結晶氷 I_h を作製し, Shultz らによって報告された方法^[2]を用いて測定に用いる面を切り出した。光学顕微鏡を用いてエッチピット像^[3]を観察することで切り出した面の面方位を確認した。切り出した氷を, デュワー瓶中で液体窒素によって冷却した試料台に配置し, シングルチャンネルヘテロダイン検出和周波発生分光測定^[4]に供した。デュワー瓶には光路にかからない範囲で蓋をして, 液体窒素の蒸発を抑制した。 $\chi^{(2)}$ の複素位相を正確に求めるためには, サンプルの氷表面とリファレンスの z-cut 水晶表面の高さを $1 \mu\text{m}$ 程度以下の精度で一致させる必要がある。本研究では敢えて開放型のデュワー瓶を用いることによって, 信頼性の高い測定実績がある液体表面の場合と全く同様に変位センサーで表面の高さを測定し制御した。測定中は, 液体窒素の蒸発と共に氷表面の温度は上昇し, 典型的には 116 K から 145 K まで変化した。照射したパルスエネルギーは可視光が 0.3 mJ, 赤外光が 0.8 μJ であった。このパルスエネルギーで氷表面にダメージが全く生じないことを確認した。偏光配置は和周波光を S 偏光, 可視光を S 偏光, 赤外光を P 偏光とした。

【結果・考察】 単結晶氷 I_h の basal 面の水素結合 OH 領域における $\chi^{(2)}$ スペクトルを図 1 に示す。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの実部 ($\text{Re } \chi^{(2)}$) は分散形を, 虚部 ($\text{Im } \chi^{(2)}$) は吸収形を示しており, この SFG 信号が表面由来であることを強く示唆している。 $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルには, 正の強く鋭いバンドが 3090 cm^{-1} に, 負の幅広いバンドが 3240 cm^{-1} 付近に観測されている。氷 I_h の basal 面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルの理論計算は, これまでに 3 つの

グループによって独立に報告されているが^[5-7], いずれの報告においても水素結合 OH の強いバンドの符号は負と結論されており, 今回の実験結果と整合しない. これらの理論計算は, それぞれ全く異なる方法を用いているが, それでもなお同じ負の符号を与えている. このことは, 氷表面の水分子のランダム配向 (表面の **proton disorder**) という, これらの理論計算に共通する仮定の下では, 水素結合 OH の強いバンドの符号は負になる, ということを示唆している. 今回の実験で得られた図 1 の $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルにおいて水素結合 OH の強いバンドの符号が正であることは, 氷表面の水分子の配向はランダムではなく, 水素原子を空気側に向けた配向 ("**H-up**") のプロトン秩序が表面に存在するという (表面の **proton order**) を意味している. 講演では, ごく最近報告された氷 I_h の basal 面の実験的 $\chi^{(2)}$ スペクトル^[8]と今回の図 1 に示した我々の結果との相違についても議論する.

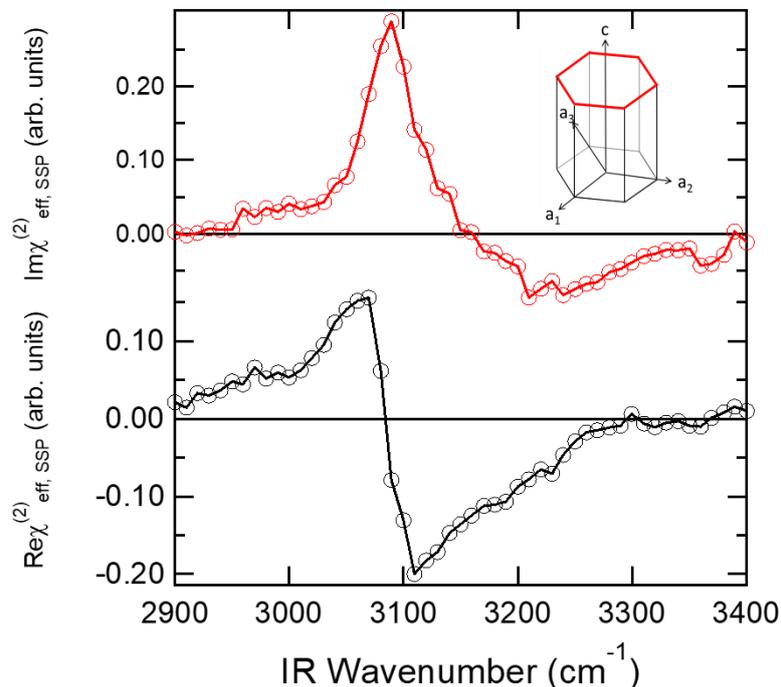


Fig. 1. $\chi^{(2)}$ spectrum of the basal face of ice I_h . Red and black symbols represent the imaginary and real parts of $\chi^{(2)}$, respectively. Solid lines just connect each data point. Inset shows a schematic oxygen lattice of ice I_h , with the basal face framed with red lines.

【参考文献】

- [1] D. T. Griggs, N. E. Coles, *SIPRE Report* **11**, 1 (1954).
- [2] M. J. Shultz, A. Brumberg, P. J. Bisson, R. Shultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, E6095 (2015).
- [3] K. Higuchi, *Acta Metall.* **6**, 636 (1958).
- [4] S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **143**, 034202 (2015).
- [5] V. Buch, T. Tarbuck, G. L. Richmond, H. Groenzin, I. Li, M. J. Shultz, *J. Chem. Phys.* **127**, 204710 (2007).
- [6] T. Ishiyama, H. Takahashi, A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3001 (2012).
- [7] Q. Wan, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 246404 (2015).
- [8] W. J. Smit, F. Tang, Y. Nagata, M. A. Sanchez, T. Hasegawa, E. H. G. Backus, M. Bonn, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3656 (2017).