



Title	低温基板上に成長させた結晶氷のプロトン秩序と物性に迫る和周波発生振動分光
Author(s)	杉本, 敏樹
Citation	低温科学, 78, 61-70
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.61
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77766
Type	departmental bulletin paper
File Information	09_p061-070.LT78.pdf



低温基板上に成長させた結晶氷のプロトン秩序と物性に迫る和周波発生振動分光

杉本 敏樹^{1)*}

2019 年 11 月 14 日受付, 2019 年 11 月 21 日受理

固体表面に吸着した水分子凝集系においては、水分子の並進構造のみならず配向構造（プロトン配置）によって化学的特性や物性が大きく変化する。したがって、プロトン配置は水分子凝集系の重要な構造情報であるが、これをプローブすることは従来の表面科学的実験手法では困難であった。我々は、プロトン配置に敏感になり得るヘテロダイン検出和周波発生振動分光法を低温 Pt (111) 基板上の吸着水や氷の研究に世界に先駆けて応用することで、それらの系のプロトン配置を決定することに成功した。さらに、氷と基板の界面において形成される異方的なプロトン秩序によって、バルク氷では発現しない新奇な強誘電物性が氷膜全体に創発されることを見出した。

Observation of proton ordering in crystalline ice films grown on a low-temperature substrate by sum frequency generation spectroscopy

Toshiki Sugimoto¹

Interfacial water is ubiquitous in nature and plays crucial roles in a variety of disciplines. In such a symmetry-breaking system, not only adsorption geometry but also anisotropic molecular orientation (i. e., H-up/H-down configuration) is a key structural parameter that determines the unique physicochemical properties of interfacial water systems. However, orientation of water molecules in interfacial hydrogen bond networks has been extremely difficult to investigate with traditional experimental techniques, such as electron diffraction, grazing X-ray scattering, and even scanning probe microscopy because hydrogen has only a single electron and thus respond extremely weakly to the probes used in these techniques. Therefore, the determination of molecular orientation of interfacial water has been an experimental challenge. We have used recently developed heterodyne-detected sum frequency generation (SFG) spectroscopy in our pioneering investigation of the orientation and structure of water molecules on the metal surfaces of the Pt(111). Then, we succeeded in directly demonstrating that the adsorbed first layer water molecules prefer an H-down configuration. The H-down ordering in the first layer was significantly pinned by the Pt(111) substrate and was subsequently propagated to the overlayer during the growth of a multilayer ice film. Temperature dependence of the SFG spectra revealed that such an exotic proton ordering is thermodynamically stable and has an extremely high critical temperature of ~ 173 K, which is more than twice as large as that of ferroelectric bulk ice XI ($T_c = \sim 72$ K). It was demonstrated that anisotropy at the heterointerface is key for stimulating novel exotic proton ordering in many-body proton systems such as ice.

キーワード：プロトン秩序, 界面水分子, 低温氷, 強誘電氷, 和周波発生振動分光

Proton ordering, Interfacial water, Low-temperature ice, Ferroelectric ice, Sum-frequency generation spectroscopy

*連絡先

杉本 敏樹

自然科学研究機構 分子科学研究所

〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

e-mail: toshiki-sugimoto@ims.ac.jp

1) 自然科学研究機構分子科学研究所

科学技術振興機構さきがけ

National Institutes of Natural Sciences, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan

Precursory Research for Embryonic Science and Technology of Japan Science and Technology Agency

1. はじめに

我々にとって最も身近な分子の一つである水分子は、地球上において実に様々な物質の表面上に凝集しており、物質表面の触媒活性・腐食性などの化学的特性や電気・熱伝導特性などの物性に本質的な影響を及ぼしている。また、宇宙の星間分子雲においては、低温の星間塵表面上で形成される氷が分子進化の反応場として本質的に重要な役割を果たしている (Hama and Watanabe, 2013; Watanabe and Kouchi 2008)。こうした固体表面上に吸着した水分子凝集系においては、水分子の並進構造のみならず配向構造（プロトン配置）によって化学的特性や物性が大きく変化する (Sun et al., 2012; Garrity et al., 2010; 2013)。例えば、分子動力学 (MD) シミュレーションを併用した過去の密度汎関数理論 (DFT) 計算では、プロトン配置の違いによって氷表面における水分子の電気双極子モーメントが 2.6 デバイ (D) 程度から 3.1D 程度にまで変化することが報告されている (Sun et al., 2012)。それに応じて、氷表面における H_2O 分子や H_2S 分子の吸着エネルギーがそれぞれ 0.5~0.9 eV, 0.4~0.6 eV 程度にまで変化することが報告されている (Sun et al., 2012)。この結果は、氷の成長特性や氷表面における原子・分子の吸着特性がプロトン配置によって大きく変化することを示唆している。さらに、分子の吸着特性や反応特性は巨視的な強誘電極の有無やその向きに応じて変化する得ることも報告されている (Garrity et al., 2010; 2013)。このような研究例からも分かるように、プロトン配置やその巨視的秩序は氷のような水分子凝集系において非常に重要かつ本質的な構造情報である。

しかしながら、水素は最も軽く周囲の電子数が最も少ない元素であるため、X 線や電子線、走査型プローブ顕微鏡等を用いた既存の表面化学の実験手法では固体表面上の水分子凝集系のプロトン配置を直接的に抽出することは困難である。我々は、プロトン配置に敏感になり得るヘテロダイン検出和周波発生振動分光法 (Nihonyanagi et al., 2013; Shen, 2013; Inoue et al., 2016) を固体表面吸着水や低温氷の研究に世界に先駆けて応用し (図 1)、それらの系の H-up/H-down プロトン配置の決定と構造物性 (巨視的プロトン秩序の創発と無秩序化特性) の解明に開拓的に取り組んできた (Sugimoto et al., 2016; 2019; Otsuki et al., 2017; Aiga et al., 2018)。そこで本稿では、水分子の O-H 伸縮振動に対する和周波発生振動分光によって水分子凝集系のプロトン配置を抽出することが可能となるメカニズムを解説し、その後に著者らが展開してきた、Pt (111) モデル基板上での水分子の

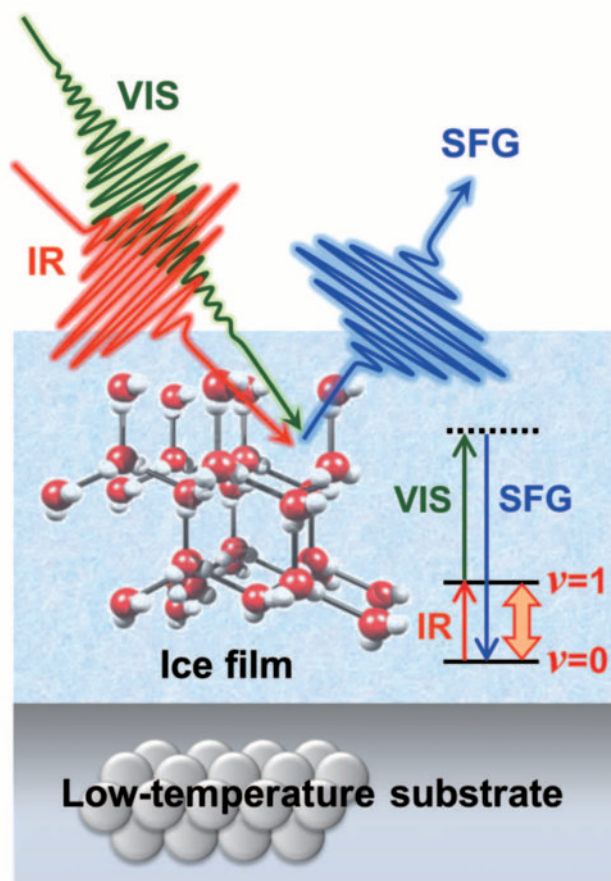


図 1：低温固体表面上に成長させた結晶氷に対する赤外可視-和周波発生 (SFG) 振動分光の模式図と、エネルギーダイアグラム (Sugimoto et al., (2016) を改変)。 v は氷中の OH 振動の振動量子数を表す。赤外光の吸収による分子振動の励起と可視光によるアンチストークスラマン過程がコヒーレントに誘起されることで和周波光が発生する。

プロトン配置や氷の特異な強誘電物性に関する研究成果を紹介する。

2. 氷のプロトン秩序の有無に敏感な和周波発生 (SFG) 振動分光法の特徴

赤外-可視の組み合わせによる和周波発生 (SFG) は二次の非線形光学効果に起因する現象であり、直観的には、図 1 のエネルギーダイアグラムに示すように赤外光による分子振動の励起過程と可視光によるアンチストークスラマン過程がコヒーレントに誘起された過程とみなすことができる。本節では、まず SFG 過程の概要について説明し、その後に SFG 分光の選択律や重要な特徴 (プロトン配置に対する 敏感性) について述べる。なお、プロトン秩序化氷が成長する場合は SFG 強度が氷の膜厚と共に増大する事 (4.1 節で重要となる内容)、及び SFG スペクトル (二次非線形感受率の虚部のスペクトル) の正・負の符号が H-up, H-down 配置に対応する事 (4.2

節で重要となる内容) を認めてもらえれば、本節の以下の部分を読み飛ばして頂いても本稿の理解には差し支えない。

角周波数 ω_{IR} と ω_{VIS} をもつ赤外光と可視光が空間的・時間的に重なって入射された際に、次式で表される二次の非線形分極が誘起される。

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}}) = \chi^{(2)} \vec{E}(\omega_{\text{IR}}) \vec{E}(\omega_{\text{VIS}}), \quad (1)$$

ここで、 $\vec{E}(\omega_{\text{IR}})$ 及び $\vec{E}(\omega_{\text{VIS}})$ はそれぞれ入射赤外光と可視光の電場であり、 $\chi^{(2)}$ は二次非線形感受率、 $\omega_{\text{SFG}} \equiv \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}$ である。 $\vec{E}(\omega_{\text{IR}})$ と $\vec{E}(\omega_{\text{VIS}})$ の時間発展は、それぞれ $\exp(i\omega_{\text{VIS}}t)$ と $\exp(i\omega_{\text{IR}}t)$ で表されるため、(1) 式により誘起される二次の非線形分極 $\vec{P}^{(2)}$ の時間発展は $\exp(i(\omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}})t) = \exp(i\omega_{\text{SFG}}t)$ で表され、 $\vec{P}^{(2)}$ が ω_{IR} と ω_{VIS} の和の角周波数 ω_{SFG} で振動することが確かめられる。古典電磁気学における光の輻射理論(電気双極子輻射)で説明されるように、 ω_{SFG} で振動する分極 $\vec{P}$ によって、同じ角周波数で振動する電場 $\vec{E}(\omega_{\text{SFG}})$ が誘起される($\vec{E}(\omega_{\text{SFG}}) \propto \vec{P}(\omega_{\text{SFG}})$)。したがって、 $|\vec{E}(\omega_{\text{SFG}})|^2$ に比例する強度 I_{SFG} を持つ光(すなわち和周波光)が発生する。 $I_{\text{IR}} \propto |\vec{E}(\omega_{\text{IR}})|^2$ 、 $I_{\text{VIS}} \propto |\vec{E}(\omega_{\text{VIS}})|^2$ 及び(1)式の関係を用いると、 I_{SFG} は次式で表される。

$$I_{\text{SFG}} \propto |\vec{E}(\omega_{\text{SFG}})|^2 \propto |\vec{P}(\omega_{\text{SFG}})|^2 \propto |\chi^{(2)}|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}}. \quad (2)$$

これより、ある既知の強度の赤外光と可視光を入射させる SFG 分光実験においては、観測する SFG 光の強度は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例するものであることが分かる。また、対象とする分子系において $\chi^{(2)} = 0$ であるならば $I_{\text{SFG}} = 0$ となり SFG 光は生じず、SFG 過程が誘起されるためには $\chi^{(2)} \neq 0$ でなければならないことも分かる。したがって、SFG 分光においては対象とする分子系の $\chi^{(2)}$ が本質的に重要な物理量である。ここで、 $\chi^{(2)}$ の中で系の分子振動に由来する寄与は次式で表される(森田, 2004; Lambert et al., 2005; Nihonyanagi et al., 2013; Ishiyama et al., 2014)。

$$\chi^{(2)} = \frac{A}{\omega_0 - \omega_{\text{IR}} - i\Gamma_0} \quad (3)$$

A は次の段落以降で説明する“分子系の特徴”を反映した $\chi^{(2)}$ の比例係数であり、 ω_0 及び Γ_0 は対象となる分子振動の励起エネルギーに相当する角周波数と振動励起状態の寿命の逆数に相当する減衰定数である。入射させる赤外光のエネルギー(角周波数、波数)が対象となる分子振動と共鳴する($\omega_{\text{IR}} \approx \omega_0$) 際に $|\chi^{(2)}|^2$ の値が増加し((3) 式)、その結果 SFG 光の強度が増大する((2) 式)。そのため、図 2 に示すように、SFG 光の強度 I_{SFG} ($\propto$

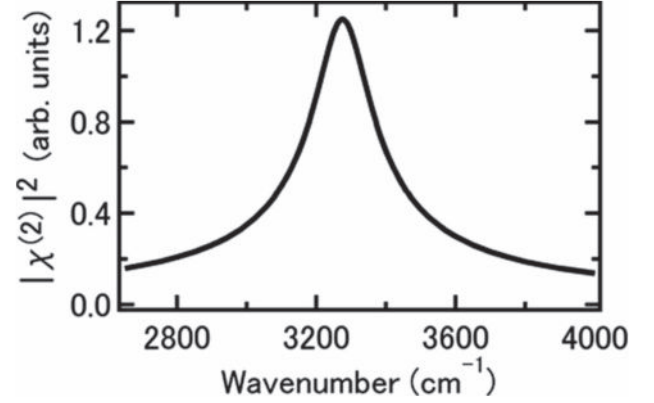


図 2: $|\chi^{(2)}|^2$ SFG スペクトルの例。(3) 式において $\omega_0 = 3280 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Gamma_0 = 80 \text{ cm}^{-1}$ を代入してシミュレートした結果。

$|\chi^{(2)}|^2$) を ω_{IR} の関数としてプロットすることで振動分光が可能となる。しかし、すべての分子振動モードが SFG 活性を示すわけではい。次の段落で述べるように、 $\chi^{(2)} \neq 0$ ($A \neq 0$) となる条件から SFG 活性を示す分子振動モードや SFG 分光法のユニークな特徴が導かれる。

$\chi^{(2)}$ の分子 A は遷移双極子 ($\partial\mu/\partial Q$) と遷移分極率 ($\partial\alpha/\partial Q$) の積に比例する(Ishiyama et al., 2014; Sugimoto et al., 2016)。ここで、 Q は対象となる振動子の分子座標系における振動座標である(図 3a)。そのため、赤外活性 ($\partial\mu/\partial Q \neq 0$, $\Delta\nu = +1$) かつラマン活性 ($\partial\alpha/\partial Q \neq 0$, $\Delta\nu = -1$) な振動モードの場合に $\chi^{(2)} \propto A \propto (\partial\mu/\partial Q)(\partial\alpha/\partial Q) \neq 0$ が満たされ SFG 活性となる。例えば、水分子の OH 伸縮振動は赤外活性かつラマン活性な振動モードの典型的な例であり、本質的に SFG 活性である。この“微視的な観点”における SFG 選択律の存在については、SFG 過程が赤外光による分子振動励起過程 ($\Delta\nu = +1$) と可視光によるアンチストークスラマン過程 ($\Delta\nu = -1$) から成ることを示す図 1 のダイアグラムからも直観的に理解できる。

一方で、SFG 過程には“より巨視的な観点”においても特徴的な選択律が存在する。 $\chi^{(2)}$ は、対象となる振動子の配向角 θ (図 3a) に対して、その方向余弦 $\cos\theta$ と $\cos^3\theta$ の分子和に比例する ($\chi^{(2)} \propto A \propto \sum_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$ 、 a, b は係数、 $\sum_k$ は対象となる領域に存在する振動子についての総和)。実験室座標系において、例えば k 番目の OH 振動子が H-up ($0 \leq \theta_k < \pi/2$) 配向であれば $\cos\theta_k$ や $\cos^3\theta_k$ は正の値をとり、H-down ($\pi/2 < \theta_k \leq \pi$) 配向であれば $\cos\theta_k$ や $\cos^3\theta_k$ は負の値をとる。そのため、例えば強誘電氷 (ice XI) のように OH 振動子が全体としてある方向に揃った水分子系においては、 $\sum_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$ の和が同符号で加算されるため必然的に $\chi^{(2)} \neq 0$ となり、SFG 過程が誘起される。この場合、試料の強誘

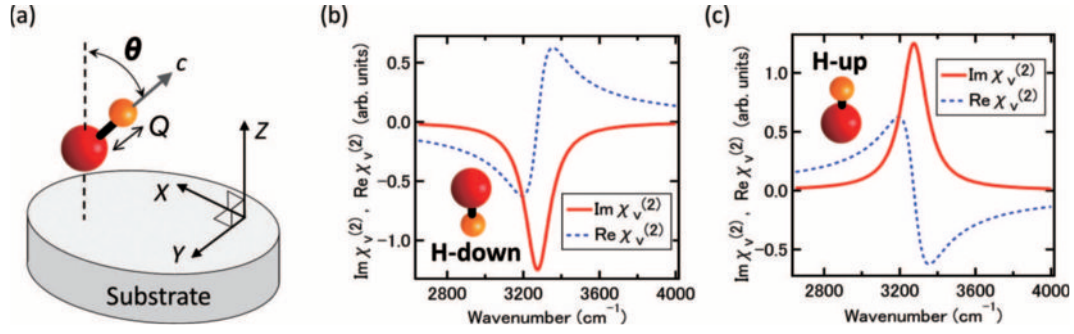


図3: (a) 基板表面に対して定義される実験室座標系 (X , Y , Z), 及び対象となる水分子の OH 振動子. θ は OH 振動子の配向角 (分子座標系の c 軸と Z 軸の成す角), Q は分子座標系における OH 伸縮振動子の振動座標. (b) H-down 配向, 及び (c) H-up 配向における OH 振動子の $\chi^{(2)}$ の虚部 (実線) と実部 (点線) のスペクトル. $\omega_0 = 3280 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_0 = 80 \text{ cm}^{-1}$ の場合について (3) 式を用いてシミュレートした結果. (Sugimoto et al. (2016) を改変)

電ドメインが増加した際には SFG 光強度も増大する (Sugimoto et al., 2016; Aiga et al., 2018). 一方, 常誘電氷 (例えば ice I) のように OH 振動子の配向が全体としてランダムに向いている水分子においては, バルク内部において逆向きの OH 振動子ペアが常に存在し得るため, $\cos\theta_k$ と $\cos^3\theta_k$ の総和は相殺されて $\chi^{(2)} \propto A \propto \sum_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k] = 0$ となる. そのため, ice Ih のような常誘電氷ではバルクで SFG 過程が誘起されないことが分かる. しかし, ice Ih の表面近傍においては, $\sum_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$ を完全に相殺するペアが欠けたため, $\chi^{(2)} \neq 0$ が満たされ SFG 活性となる. そのため, ice Ih に対しては SFG は表面選択的な分光法となる (Otsuki et al., 2017).

SFG 活性な試料・ドメインから発生した SFG 光の強度 I_{SFG} をそのまま検出する従来の方法をホモダイン検出法と呼ぶ. I_{SF} は SFG 光の電場の 2 乗に比例するため, 観測される信号は $\chi^{(2)}$ の絶対値の 2 乗すなわち $|\chi^{(2)}|^2$ に比例したものになることは (2) 式が示すとおりである. それに対し, ここでは詳細を省略するが, Local oscillator (LO) と呼ばれる位相既知の SFG 光を発生させる媒体を用いて, LO で発生させた SFG 光と試料で発生させた SFG 光を意図的に干渉させるヘテロダイン検出法 (Nihonyanagi et al., 2013; Shen, 2013; Inoue et al., 2016) を用いた場合には $|\chi^{(2)}|$ ではなく $\chi^{(2)}$ そのものを計測することができる. すなわち, 吸収型のスペクトル形状を示す $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) や分散型のスペクトル形状を示す $\chi^{(2)}$ の実部 ($\text{Re}\chi^{(2)}$) を計測することができる (図 3(b) (c)). $\text{Im}\chi^{(2)} \propto \sum_k [a\cos\theta_k + b\cos^3\theta_k]$ であるため, ヘテロダイン検出 SFG 測定で得た氷の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは, OH 振動子が H-down 配向をとる場合は負のピークを (図 3(b)), H-up 配向をとる場合は正のピークを示す (図 3(c)) という特徴を持つ. そのため,

$\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの符号から水素結合ネットワーク中の水分子の H-up/H-down 配向の情報を得ることが可能になる.

3. 実験装置の概要と実験方法

3.1. 超高真空低温和周波発生振動分光装置

SFG 分光をその場観測手法として用いる場合, エネルギー幅の狭い (狭帯域) 赤外光を波長スキャンさせる必要があるピコ秒パルスレーザーシステムよりも, エネルギー幅の広い (広帯域) 赤外光により対象とする振動バンドを一度にカバーできるフェムト秒パルスレーザーシステムに基づく方が有利である. また, SFG スペクトルの波数分解能を向上させるために, 可視光についてはエネルギー幅の狭い光を用いた方が良い. このような広帯域赤外光と狭帯域可視光を準備するため, 我々はチタンサファイアレーザーの再生増幅器 (Spectra Physics, Spitfire-pro) から光パルス (時間幅 130 fs, 中心波長 800 nm, 半値全幅 10 nm, 強度 1.6 mJ/pulse, 繰り返し 1 kHz) を発振させ, この光をビームスプリッターで 7 対 3 に分けた. 7 割の光を光パラメトリック発生・増幅過程・差周波過程を通じて広帯域の赤外光 (中心波数 3300 cm^{-1} , 半値全幅 150 cm^{-1} , 強度 7 $\mu\text{J}/\text{pulse}$) に変換し (図 4(a)), 残る 3 割の光を 4f 光学系を通じて狭帯域の可視光 (時間幅 2 ps, 中心波長 800 nm, 半値全幅 0.5 nm, 強度 3 $\mu\text{J}/\text{pulse}$) に変換した.

これらの赤外光と可視光をダイクロイックミラーによって同軸に重ね合わせた後に, CaF_2 窓を通して超高真空チャンバー内に導いた. 図 4(b) に実験装置の概要を示すように, 超高真空装置内に設置されている軸外し放物面鏡を用いてこれらの光を試料上に集光させ, p 偏光配置で試料に入射させた. これらの反射光と同軸上に

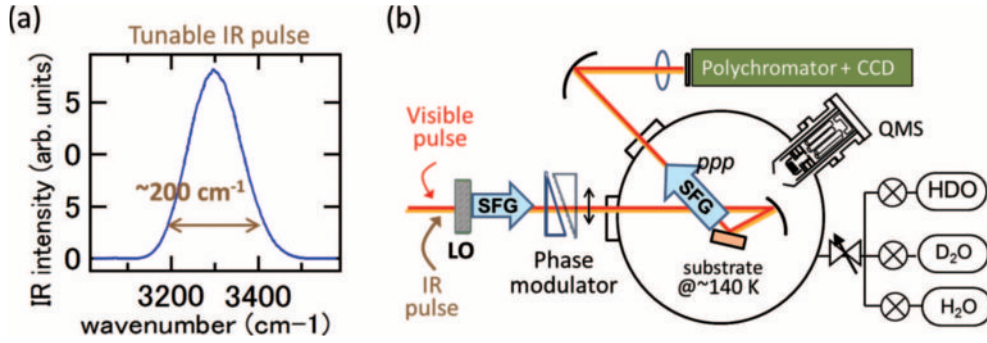


図4：(a) 結晶氷薄膜のSFG分光に使用した広帯域赤外レーザーパルスの波数分布. 3300 cm^{-1} 近傍にピーク位置を持つように波長調整している. 一度の計測で 200 cm^{-1} 程度の波数幅をカバーすることができる. (b) 実験装置の模式図. 超高真空雰囲気下で 140 K に冷却した基板の上に水分子を蒸着させ, 成長させた結晶氷薄膜に対してヘテロダイン検出でSFG分光測定を行う. 結晶成長時, 及び温度変調時に氷薄膜をその場観測することが可能. 昇温時に脱離する水分子のフラックスを四重極質量分析計で検知することで, 昇温脱離スペクトル (TDS) 計測を行うことも可能.

発生する試料からのSFG光をチャンバーの外に設置した凹面鏡で受け, 適切な光カットフィルターを通した後SFG光を検出した. 得られたSFG光の強度を入射赤外光の強度分布 (図4a) で割ることで, ホモダイン検出SFGスペクトル ($|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル, 図2) を得た.

SFG光をヘテロダイン検出する際には, 同軸の赤外光と可視光を超高真空装置内に導入する直前に Local oscillator (LO) のZカット水晶 (厚さ 0.1 mm) と位相変調板を透過させ, 赤外光と可視光, 並びに LO からのSFG光を同軸に全て p 偏光試料表面に入射させた. この場合, 検出したSFG光はLOで発生したSFG光と試料で発生したSFG光が干渉したものになっている. 詳細はここでは省略するが, LOと試料の間の光路に設置した楔型の位相変調板でこれら2つのSFG光の相対位相を変調させた際に, 複雑に変化するSFG光の干渉パターン (Inoue et al., 2016) を解析することで試料の $\chi^{(2)}$

の位相と絶対値を求めることができ, $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル (図3(b) (c)) を得ることができる. この詳細は文献 (Inoue et al., 2016; Sugimoto et al., 2016) の Supplementary Materials を参照されたい.

3.2. 同位体希釈による氷のOH振動スペクトルの単純化

H_2O 氷や D_2O 氷の場合には分子間および分子内のOH (OD) 振動子間のカップリングによって振動波動関数が複数の H_2O (D_2O) 分子のOH (OD) 振動子に非局在化し振動励起子が形成される (Wójcik et al., 2002; Li and Skinner, 2010b; Shi et al., 2012). その結果として振動スペクトルの形状と帰属が複雑になり, IRスペクトルとラマンスペクトルは全く異なった複雑な形状を有する (図5a). 結果として, SFGスペクトルの形状も複雑なものになる (Aiga et al., 2018; Su et al., 1998). それに

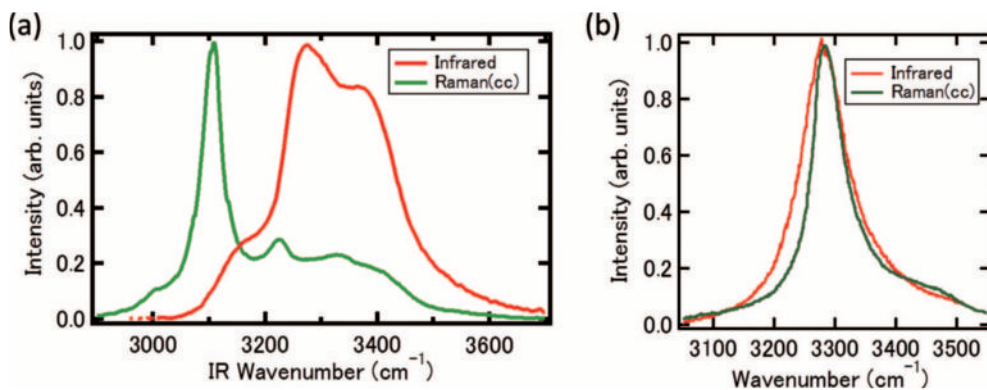


図5：(a) H_2O 結晶氷 Ih の OH 伸縮振動に関する cc 偏光ラマンスペクトル (測定温度 128 K , (Scherer and Snyder, (1977) を改変) と IRAS スペクトル (測定温度 140 K). (b) D_2O 氷 Ih 中に同位体希釈された HDO 分子の OH 伸縮振動に関する cc 偏光ラマンスペクトル (HDO 濃度 $\sim 3\text{ mol}\%$, (Scherer and Snyder, (1977) を改変) と IR スペクトル (HDO 濃度 $\sim 15\text{ mol}\%$, (Sugimoto et al. (2016) を改変).

対し, D_2O (H_2O) 氷中に同位体希釈された HDO 分子の OH (OD) 振動の場合は振動カップリングの影響をほとんど無視でき, そのスペクトル形状が単純化され帰属も容易 (Li and Skinner, 2010a) になる (図 5b). この単純化された振動スペクトルは同位体希釈濃度に応じた線幅は多少変化するが (Piatkowski et al., 2009), ピーク波数は濃度にほとんど依存しないという特徴を有する (図 5b). また, そのピーク波数は隣接する水分子同士の酸素-酸素間距離 R_{oo} と直接的に対応することが知られている (Klug et al., 1987). そこで, 本稿では水の水素結合ネットワーク内の水素の配置 (強誘電秩序) や水素結合の局所構造の情報に焦点を当てるため, 同位体希釈 HDO 氷薄膜の水素結合 OH 伸縮振動バンドに着目して SFG 分光測定を行った結果を中心に紹介する.

3.3. 実験方法

水試料としては純軽水 H_2O (milli-Q) および D 体の純度が 99.96% の重水 D_2O (ISOTEC) を用い, これらの H_2O と D_2O を 1 対 4 の比で混合することで $[H_2O] : [HDO] : [D_2O] = 1 : 8 : 16$ ($[H_2O] \ll [HDO] \ll [D_2O]$) の同位体希釈 HDO 試料を調製した. これらの水試料を超高真空ガスラインに設置し, 凍結脱気法を繰り返すことで水試料中に溶け込んだ酸素や二酸化炭素等の不純物気体を取り除き水蒸気の高純度化を行った. その後, 流量を微調可能なバルブを通して超高真空チャンバー内に水蒸気を導入し, 雰囲気曝露にて 140 K に冷却した Pt (111) 基板に氷薄膜を蒸着した. その結晶氷に対して赤外反射吸収分光法 (IRAS) で得た OH 伸縮振動スペクト

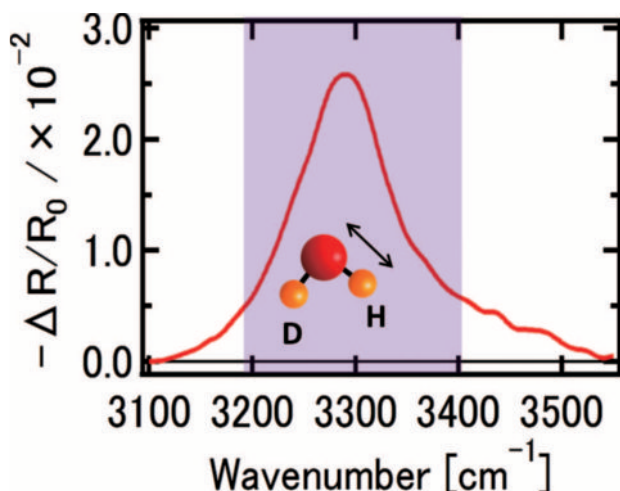


図 6: 赤外反射吸収分光法 (IRAS) で計測した, 140 K の Pt (111) 基板上に成長させた同位体希釈 HDO 結晶氷の OH 伸縮振動スペクトル. SFG 分光に使用した広帯域赤外レーザーパルス (図 4(a)) がカバーする波数範囲が紫色で示されている.

ルを図 6 に示す. この IRAS スペクトルから, SFG 分光に使用した広帯域赤外レーザーパルス (図 4(a)) は, 本氷試料の OH 伸縮振動バンドの主要な部分をカバーできていることが分かる. 以下では, 結晶氷の蒸着量は BL 単位 (氷 Ih における 1 バイレイヤーの分子数密度: $1 \text{ BL} \sim 1.1 \times 10^{15} \text{ 分子/cm}^2$) で示す.

4. 低温 Pt (111) 表面における強誘電氷の成長と昇温特性のその場観察

4.1. 強誘電氷の成長

Pt (111) 基板上に HDO 結晶氷を多層成長させた際の $|\chi^{(2)}|^2$ SFG スペクトルを図 7(a) に示す (Sugimoto et al., 2016). 各蒸着量においてスペクトルは 3275 cm^{-1} にピークをもち, その強度は吸着量 ϕ と共に単調に増加した. 同位体希釈氷についてよく知られている OH 伸縮

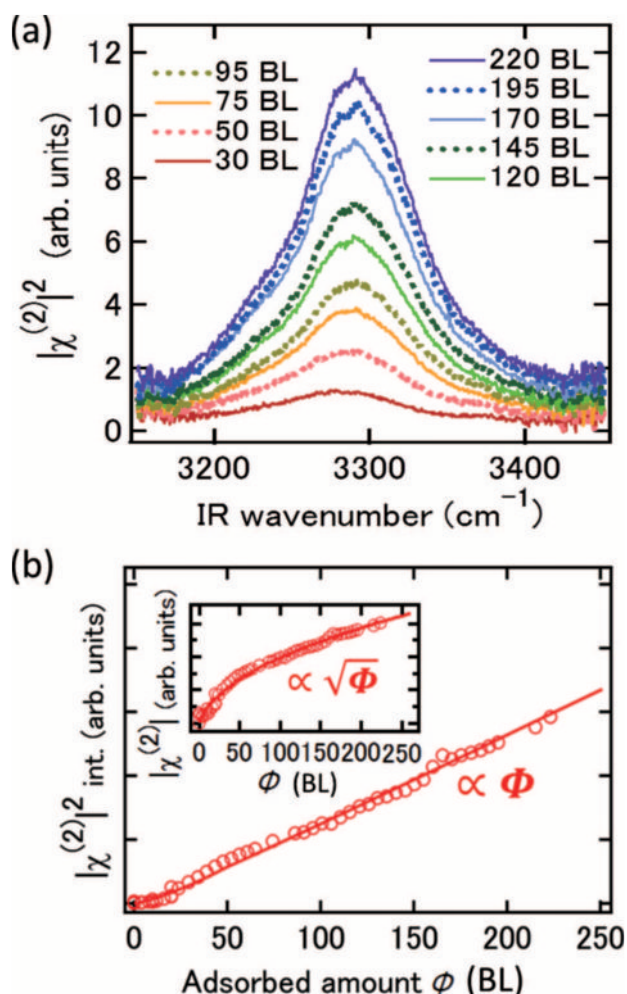


図 7: (a) 140 K の清浄 Pt (111) 基板上に同位体希釈 HDO 結晶氷を成長させた際の水素結合 OH 伸縮振動バンドのホモダイナミック検出 ($|\chi^{(2)}|^2$) SFG スペクトル, 及び (b) $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル強度の氷吸着量依存性. 挿入図は, $|\chi^{(2)}|$ の氷吸着量依存性. (Sugimoto et al. (2016) を改変)

振動スペクトルのピーク波数と R_{oo} との相関関係 (Klug et al., 1987) に基づくと, Pt (111) 上の多層 HDO 氷薄膜のピーク波数 3275 cm^{-1} から, R_{oo} は $2.76 \text{ \AA}$ と見積もられる. これは, バルクの水 Ih や水 XI の R_{oo} と等しく, Pt (111) 基板上的多層吸着氷の格子構造はバルク氷の Ih や XI 相とほぼ同様の格子構造 (Petrenko and Whitworth, 1999) を持つことを示唆している. 実際に, 原子間力顕微鏡を用いた過去の研究では Pt (111) 基板上に多層成長する結晶氷の酸素位置が六方晶系を成している事が報告されており (Thürmer and Nie, 2013), その結果と良く整合する.

図 7(b) に, $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの面積の Φ 依存性を示す. $|\chi^{(2)}|^2$ は Φ に比例 ($|\chi^{(2)}|$ は $\Phi^{1/2}$ に比例) して増加し続けていることが分かる. これは, Pt (111) 上で氷薄膜が成長する際に強誘電ドメインが飽和せずに増加し続けていることを示唆する. なお, 本稿では実験結果を示さないが, H_2O や D_2O の場合においても HDO の場合と同様の Φ 依存性で Pt (111) 基板上に強誘電秩序を持つ氷が成長する (Aiga et al., 2018). それに対して, Rh (111) 上では常誘電氷が成長することも確かめている (Otsuki et al., 2017).

4.2. Pt (111) 表面第一層・多層吸着水のプロトン秩序

前節で紹介したように, Pt (111) 基板に強誘電氷が成長し続けることが明らかになった. では, この氷薄膜において水分子は基板側 (H-down 配向) と真空側 (H-up 配向) のどちらの向きを好んで配向しているのだろうか?

図 8(a) に, Pt (111) 上の同位体希釈 HDO 氷薄膜の $\text{Im}\chi^{(2)}$ -SFG スペクトルを示す. 表面第一層吸着水が完成する直前の 0.8 BL においては 3370 cm^{-1} 付近に負のピークが現れ, 1 BL 以上の多層吸着の領域では新たに 3275 cm^{-1} に負のピークが出現し成長を続ける. ピークの符号が負であることから, Pt (111) 表面第一層, 及び多層氷中の水分子が全体として水素原子を Pt 基板側に向けた H-down 配向で吸着していることが本実験ではじめて明らかになった (Sugimoto et al., 2016).

過去の DFT 計算 (Nie et al., 2010) では, Pt (111) 表面に吸着して $\sqrt{39} \times \sqrt{39}$ 超構造をとる第一層の水分子は H-up 配向よりも H-down 配向を好むことが予想されており, この実験結果と良く整合する. さらに, このような計算においては, 「第二層の水分子が吸着する際に第一層の水分子の配向が H-down から H-up に反転する (Nie et al., 2010)」ことや, 「H-down・H-up 間のフリップにより, 氷薄膜は強誘電状態をとることができない

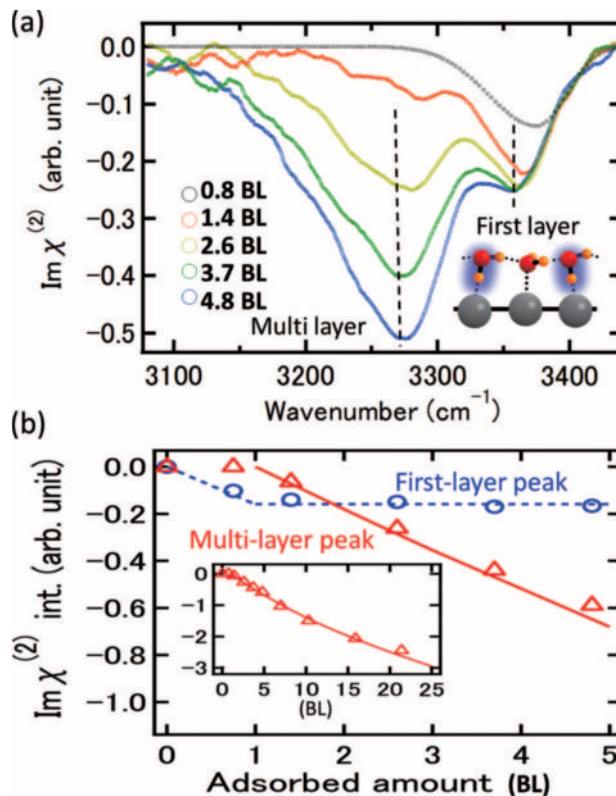


図 8: (a) Pt (111) 基板上的強誘電 HDO 氷薄膜のヘテロダイン検出 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) SFG スペクトル, 及び (b) 表面第一層吸着水 ($\sim 3370 \text{ cm}^{-1}$) と多層氷 (3275 cm^{-1}) の $\text{Im}\chi^{(2)}$ ピーク強度の水吸着量依存性. (Sugimoto et al., (2016) を改変)

(Witek and Buch, 1999)」ことなども結論づけられている. しかし, 表面第一層の H-down 吸着水に由来する 3370 cm^{-1} の負のピークの強度が多層吸着によって変化しないことから (図 8(b)), 実際は第一層吸着水の H-down 配向は多層吸着が起こっても H-up に反転しないことが分かる. この実験結果から, 過去の理論計算 (Nie et al., 2010; Witek and Buch, 1999) においては H-down 状態の安定化 (ピン止め) に寄与する Pt 基板と水分子の間の相互作用が過小評価されていることが推測される. その要因としては, これらの計算においては金属-水分子間において重要となりうるファンデルワールス相互作用 (Hamada, 2014) の寄与を考慮できていないことが挙げられる. したがって, 本実験結果は, ファンデルワールス相互作用を適切に表現して表面吸着水分子系の構造を正しく再現可能な高精度計算法を確立する際のモデル系としても今後重要な役割を果たしていくと考えている.

4.3. 昇温による強誘電的プロトン秩序の無秩序化

前節までに, 140 K に冷却した Rh (111) 表面では通常の常誘電氷 Ih が成長するが, Pt (111) の場合は H-down

のプロトン秩序を持つ強誘電氷が成長することを議論してきた。強誘電氷の成長という観点で驚くべきことは、バルク氷においては強誘電氷 XI 相が 72 K 近傍で氷 Ih に相転移してしまうのに対し、Pt (111) 上では結晶氷の蒸着温度である 140 K においても強誘電氷が成長しているという点である。この結果は、Pt (111) 上の強誘電氷とバルクの強誘電氷 XI は全く異なる熱力学的安定性を有しているということを示唆している。本稿の最後のトピックとして、この特異な Pt (111) 上の強誘電氷の熱力学的性質について紹介する (Sugimoto et al., 2016; Aiga et al., 2018)。

SFG スペクトルの温度依存性を観測する際に、140 K 以上の温度領域では昇温に伴って氷が昇華して膜厚が減少しようという点に注意する必要がある。図 7 に示すように、SFG 強度は氷の膜厚に依存するため、強誘電-常誘電転移 (実験室座標系でみた OH 振動子の H-down 配向の無秩序化) とは無関係に強誘電氷の昇華に伴う膜厚の減少による SFG 強度の減少を考慮しなければならない。そこで、昇華する水分子のフラックスを質量分析計 (QMS) で観測し (図 4(b)), 各温度における氷薄膜の厚さをモニターできるようにした。また、氷の $\partial\mu/\partial Q$ や $\partial\alpha/\partial Q$ も温度に依存して変化するため、強誘電-常誘電転移とは無関係に SFG 強度は温度に依存して変化する。そこで、バルク氷の IR スペクトルの強度とラマンスペクトルの強度から $\partial\mu/\partial Q$ 及び $\partial\alpha/\partial Q$ の温度依存性もあらかじめ求めた上で、これらの情報を元に、各温度における SFG 強度 (図 9(a)) から強誘電-常誘電転移の秩序パラメータ η を抽出した (Sugimoto et al., 2016; Aiga et al., 2018)。その温度依存性を図 9(b) に示す。 η は 150 K 以下では一定値をとり、150 K 以上から

徐々に減少を開始して臨界温度 $T_c \sim 173$ K で完全に 0 になり常誘電化するという 2 次相転移型の強誘電-常誘電転移挙動を示した。また図 9(b) の挿入図に示すように、 η は試料の加熱・冷却に対して可逆に変化している。このことは、強誘電-常誘電転移が各温度における熱力学的安定状態を経由して進行していることを示唆している。バルクの強誘電氷 XI の場合は、昇温とともに $T_c \sim 72$ K で不可逆に 1 次の常誘電転移を起こすことが知られているが (Tajima, 1982), それとは対照的な結果である。このように、Pt (111) 基板上の結晶氷薄膜においては、Pt と直接相互作用する第一層の水分子が H-down 配向で強くピン留めされているために、バルク氷 XI よりも倍以上も高い T_c の H-down 強誘電状態が熱力学的な安定状態として発現していることが明らかになった。

また、 H_2O 氷と D_2O 氷を用いて Pt (111) 上の特異な高 T_c 強誘電性の同位体効果を検証したところ、水素結合における核の量子効果の影響で、 H_2O 氷膜の場合に比べて D_2O 氷膜の方が T_c が約 4 K 高温にシフトすること等も明らかになってきている (Aiga et al., 2018)。

5. まとめと今後の課題・展望など

本稿では、Pt (111) 基板上のヘテロエピタキシャル氷薄膜に関する SFG 分光の成果をレビューしてきた。ヘテロダイン検出法を併用することで、SFG 分光は固体表面吸着水や氷の水素結合ネットワーク中のプロトン秩序 (水分子の H-up/H-down 配向) を探る非常に強力なツールとなる。その成功例として、終端 (表面・界面) が存在する不均一な水分子凝集系では、均一なバルク環境とは異なり、たった一分子層レベルの水分子の配向 (水素

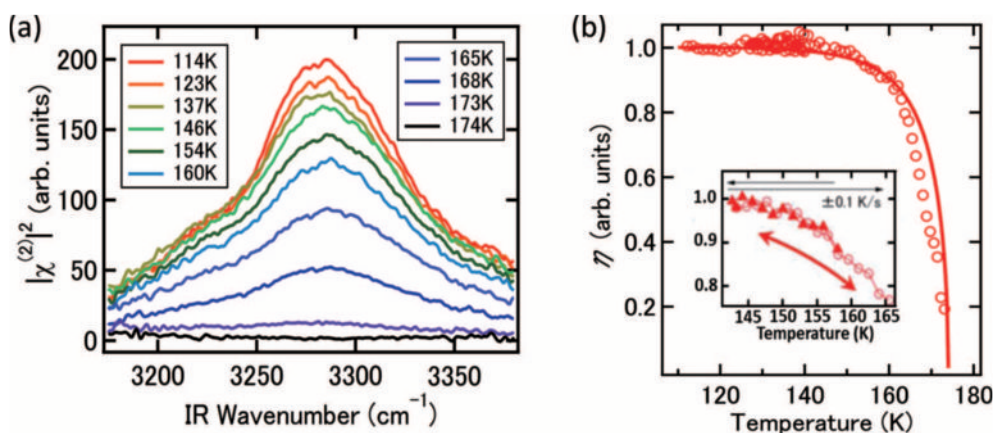


図 9: Pt (111) 上の同位体希釈 HDO 結晶氷薄膜の (a) $|\chi^{(2)}|^2$ SFG スペクトルの温度依存性、及び (b) 強誘電-常誘電秩序パラメータ η の温度依存性 (Sugimoto et al., 2016). η は 120 K で 1 の値になるように規格化している。挿入図は、143 K と 157 K の間で冷却 (▲) と再加熱 (○) を行った際の η の温度依存性。 (Sugimoto et al. (2016) を改変)

の配置)が周辺の水素結合の構造や誘電物性等に大きな影響を及ぼすことが分かってきた。特に、Pt (111) 基板上での実験結果から、第一層の水分子の向きを配列させたことにより熱力学的な安定状態として多層膜全体に配向秩序が形成されることや、バルクの強誘電状態に比して著しく高温の臨界温度が達成されることが明らかになった。

しかし、これらの知見に関して更に根源的なレベルでの疑問点「そもそも固体表面のどのようなファクターによって第一層水分子吸着系に配向秩序が創発されるのか? その際に、全体として H-up 状態が優勢になるのか H-down 状態が優勢になるのかを決める要因は何なのか?」などに関して、現時点ではほとんど何も分かっていない。4.1 節の末尾において Rh (111) 基板上では常誘電氷が成長する (Otsuki, 2017) ことに触れたが、Pt (111) も Rh (111) も面心立方格子を持つ遷移金属の最安定な同一指数面に関わらず、「なぜ Pt (111) 表面上では H-down 配向の強誘電状態が発現し、Rh (111) 表面上では H-up 配向と H-down 配向がほぼ等量存在する常誘電状態が発現するのか?」という基本的な事でさえ分かっていない。すなわち、Pt (111) と Rh (111) では格子定数や d 電子占有数に僅かな差異が存在するが、そうした差異が吸着水分子系のプロトン秩序の形成にどのようなメカニズムで影響を与えるのか分子レベルで未解明である。とはいえ、これらの実験結果は基板表面の僅かな構造の差異によって吸着水 (氷膜) にプロトン秩序が形成される可能性があることを示唆しており、例えば、分子雲の星間塵を基板とする星間氷においても高 T_c のプロトン秩序が形成されている可能性がある。こうした星間塵基板上には水素原子や酸素原子、一酸化炭素分子等も水分子と共吸着して存在している。したがって、これらの原子や分子の存在が基板上に成長した氷のプロトン秩序形成にどのような影響を与えるのかを調べることは本質的に重要である。また、星間塵コアは珪酸塩や炭素質から成るため、そうした非金属基板上における氷のプロトン秩序形成を調べることも本質的に重要な課題である。我々は、Pt (111) 基板上のアモルファス氷においても H-down 強誘電状態が発現し、その熱力学的安定性が結晶氷の場合と著しく異なることを実験で突きとめている。したがって、結晶氷膜とアモルファス氷膜の挙動の質的な違いの起源を分子レベルで解明することにも大きな興味を持っている。原子レベルで構造を規定・制御した種々の金属・非金属基板上の結晶氷・アモルファス氷に対する系統的な SFG 分光研究をより精力的に展開することで、固体表面上の水分子系にプロトン秩序が形成

されるキーファクターに関する分子レベルの知見が積み上げられ、それと同時に、塵基板が必然的に存在する星間氷における強誘電性の有無も検証されると期待される。

謝辞

共同研究者の大槻友志氏、相賀則宏氏、渡邊一也准教授、松本吉泰教授、石山達也准教授、森田明弘教授に感謝申し上げます。また、研究成果に至るまでに、北海道大学低温科学研究所の羽馬哲也助教、渡部直樹教授、香内晃教授、佐崎元教授に様々な議論・コメントを頂きました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- Aiga, N., T. Sugimoto, Y. Otsuki, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2018) Origins of emergent high- T_c ferroelectric ordering in heteroepitaxial ice film: Sum-frequency generation vibrational spectroscopy of H₂O and D₂O ice films on Pt(111). *Phys. Rev. B*, **97**, 075410.
- Garrity, K., A. M. Kolpak, S. I.-Beigi and E. I. Altman (2010) Chemistry of Ferroelectric Surfaces. *Adv. Mat.*, **22**, 2969-2973.
- Garrity, K., A. Kakekhani, A. Kolpak and S. I.-Beigi (2013) Ferroelectric surface chemistry: First-principles study of the PbTiO₃ surface. *Phys. Rev. B*, **88**, 045401.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783-8839.
- Hamada, I. (2014) Van der Waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, **89**, 121103(R).
- Ishiyama, T., T. Imamura and A. Morita (2014) Theoretical studies of structures and vibrational sum frequency generation spectra at aqueous interfaces. *Chem. Rev.*, **114**, 8447-8470.
- Inoue, K-I, K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto and T. Yasuike (2016) Disentangling multidimensional nonequilibrium dynamics of adsorbates: CO desorption from Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 186101.
- Klug, D. D., O. Mishima and E. Whalley (1987) High-density amorphous ice. IV. Raman spectrum of the uncoupled O-H and O-D oscillators. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5323-5328.
- Lambert, A. G., P. B. Davies and D. J. Neivandt (2005) Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **40**, 103-145.
- Li, F. and J. L. Skinner (2010a) Infrared and Raman line shapes for ice Ih. I. Dilute HOD in H₂O and D₂O. *J. Chem. Phys.*,

- 132**, 204505.
- Li F. and J. L. Skinner (2010b) Infrared and Raman line shapes for ice Ih. II. H_2O and D_2O . *J. Chem. Phys.*, **133**, 244504.
- 森田明弘 (2004) 表面和周波発生 (SFG) スペクトルの非経験的シミュレーションと理論解析. 真空, **47**, 503–508.
- Nie, S., P. J. Feibelman, N. C. Bartelt and K. Thürmer (2010) Pentagons and heptagons in the first water layer on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 026102.
- Nihonyanagi, S., J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara (2013) Structure and dynamics of interfacial water studied by heterodyne-detected VSFG. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **64**, 579–603.
- Otsuki, Y., T. Sugimoto, T. Ishisyama, A. Morita, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2017) Unveiling subsurface hydrogen-bond structure of hexagonal water ice. *Phys. Rev. B*, **96**, 115405.
- Petrenko, V. F. and R. W. Whitworth (1999) *Physics of Ice*. Oxford University Press, New York.
- Piatkowski, L., K. B. Eisenthal and H. J. Bakker (2009) Ultrafast intermolecular energy transfer in heavy water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9033–9038.
- Scherer, J. R. and R. G. Snyder (1977) Raman intensities of single crystal ice Ih. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4794–4811.
- Shen, Y. T. (2013) Phase-sensitive sum-frequency spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **64**, 129–150.
- Shi, L., S. M. Gruenbaum and J. L. Skinner (2012) Interpretation of IR and Raman Line Shapes for H_2O and D_2O Ice Ih. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 13821–13830.
- Su, X., L. Lianos, Y. R. Shen and G. A. Somorjai (1998) Surface-induced ferroelectric ice on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1533–1536.
- Sugimoto, T., N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2016) Emergent high- T_c ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in a heteroepitaxial ice film. *Nature Phys.*, **12**, 1063–1068.
- Sugimoto, T., Y. Otsuki, T. Ishisyama, A. Morita, K. Watanabe and Y. Matsumoto (2019) Topologically disordered mesophase at topmost surface layer of crystalline ice between 120 and 200 K. *Phys. Rev. B*, **99**, 121402(R).
- Sun, Z., D. Pan, L. Xu and E. Wang (2012) Role of proton ordering in adsorption preference of polar molecule on ice surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 13177–13181.
- Tajima, Y., T. Matsuo and H. Suga (1982) Phase transition in KOH-doped hexagonal ice. *Nature*, **299**, 810–812.
- Thürmer, K. and S. Nie (2013) Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **110**, 11757–11762.
- Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, **83**, 439–489.
- Witek, H. and V. Buch (1999) Structure of ice multilayers on metals. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3168–3175.
- Wójcik, M. J., K. Szczeponek and S. Ikeda (2002) Theoretical study of the OH, OD stretching regions of the vibrational spectra of ice Ih. *J. Chem. Phys.*, **117**, 9850–9857.