

先端的レーザー分光による氷表面の分子科学

Advanced Laser Spectroscopic Study on Molecular Science of Ice Surfaces

(分子科学会推薦)

代表研究者	埼玉大学	山口 祥一	Saitama University	Shoichi YAMAGUCHI
協同研究者	埼玉大学	乙須 拓洋	Saitama University	Takuhiko OTOSU
	埼玉大学	野嶋 優妃	Saitama University	Yuki NOJIMA

Among numerous crystalline phases of ice, the I_h phase is the most stable above 72 K at atmospheric pressure. It is well established that the orientations of water molecules in the bulk of ice I_h are statistical without long-range order. However, the orientational order of water at the surface of ice I_h has been enigmatic. Here we show that the surface of ice I_h at 100 K has hydrogen order with the OH group pointing upward to the air ("H-up" orientation). We applied nonlinear optical spectroscopy and theoretical modeling to the surface of isotopically pure and diluted ice I_h and observed OH stretch vibrational signatures attributed to H-up ordering. Furthermore, we found that this hydrogen order takes place despite more inhomogeneous microenvironment at the surface than in the bulk. Our results suggest the prominent role of the surface to allow the reorientation of water molecules for hydrogen ordering that is virtually prohibited in the bulk.

研究目的

氷 I_h は地球上で最も豊富に存在する結晶である。その性質は、基礎科学である物理学と化学にはじまり、物質科学、気象学、地球科学、雪氷科学、天文学から、防災工学や冷凍技術に至るまで、非常に幅広い分野において極めて重要である(1)。バルクの氷 I_h の分子レベルの構造とダイナミクスは既によく理解されているが、その表面の構造は依然として解明されていない。例えば、Fig. 1 に示すように、バルクの氷 I_h の水素の位置の無秩序性は $N_A k_B \ln(3/2) = 3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の残余エントロピーをもたらすことが 80 年以上前から分かっているが(2, 3)、氷 I_h の表面では水素の位置の（無）秩序性がどうなっているのか、全く分かっていなかった。氷 I_h の表面についてのいくつかの理論研究は、ある水素秩序の存在を示唆したが(4-6)、実験による証拠は与えられていない。氷 I_h の表面の水素秩序は、極性分子の吸着脱離と引き続いて起こる（表面に触媒される）化学反応の現象論的モデルの構築に大きな影響を及ぼしうる。なぜなら、表面と吸着分子の間の静電相互作用は、水素秩序に

よってより強く、またより配向特異的に働くからである。雪、海氷、成層圏の氷の表面における不均一化学反応は、極域の大気組成にも深刻な影響を与える。以上のような観点からも、氷 I_h の表面の水素秩序を解明することは非常に意義深いと言える。

これまで、氷 I_h の構造とダイナミクスを研究するために様々な実験手法が用いられてきた。とりわけ、X 線、電子線、中性子による各種回折測定は、原子座標を精密に決定できる優れた手法であるが(7-9)、充分な選択性をもって表面を測定することはできない。共焦点微分干渉顕微鏡は、氷表面で分子スケールの深さ分解能を実現しているが(10)、水素秩序についての情報は得られない。誘電分光は水素秩序の存在を明瞭に示すことができるが(11)、表面選択性を持たない。そのような中で、近年の和周波発生 (SFG) 振動分光の発展によって、数分子程度の厚み

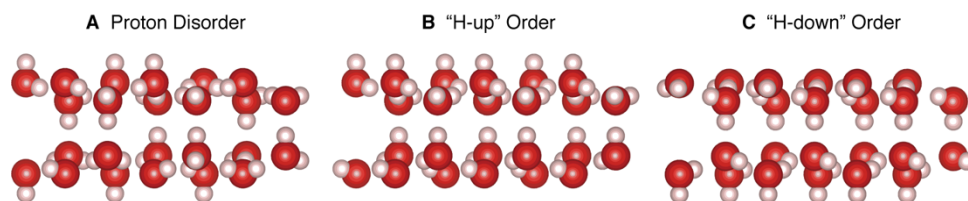


Fig. 1 Schematic of possible molecular structures of ice I_h surface. (A) Orientations of water molecules are statistical, corresponding to the hydrogen-disordered structure of the bulk. (B and C) Water molecules are oriented with their hydrogens pointing predominantly upward to the air (B) and downward to the bulk (C).

の表面を選択的に測定することが可能となっている(12-20). それによって、水分子の OH 伸縮振動のスペクトルから氷表面の水素秩序と水素結合構造を実験的に解明することができる。

OH 伸縮領域の振動スペクトルは、分子間および分子内振動カップリングによって複雑化している(21). そのような振動スペクトルの理論的な再現のために各種計算手法が用いられている. 特に分子動力学 (MD) シミュレーションは氷 I_h のバルク(21, 22) および表面(23-26)に適用され、微視的構造について貴重な知見がもたらされている. しかしながら、氷結晶中の水分子の配向のタイムスケールは、273 K で $10 \mu\text{s}$, 120 K では 100 s 程度であり(27), 通常の MD シミュレーションのタイムスケールよりもはるかに長い. そのため、氷 I_h ではどのように表面再構成または表面緩和が起きるのかを MD シミュレーションによって予測することは極めて困難である. そこで、氷表面の構造を解明するには、信頼できる実験データに基づいて、それを再現できる尤もらしい理論モデルを構築することが現時点で最善であると我々は考えた. 今回の研究では、ヘテロダイン検出 SFG 分

光と理論モデルを用いて、氷 I_h 表面の水分子の“上下”の配向を決定し、水素秩序についての知見を得ることに世界で初めて成功した.

研究経過

今回の研究での主たる発見は、氷表面の OH 伸縮領域の振動スペクトルが、同位体希釈とともに顕著に幅広くなることである. ここで同位体希釈とは重水 (D_2O) によって軽水 (H_2O) の濃度を減少させることである. Fig. 2A は 100 K での氷 I_h の基底面の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルである. $\chi^{(2)}$ とは二次非線形光学感受率であり、これがバルクではゼロ、表面でノンゼロとなることによってSFGに表面選択性が付与される. 純 H_2O の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの 3090 cm^{-1} の鋭いバンドは OH 伸縮によるものであり、形状は既報(13)とよく一致している. 同位体希釈とともに、このバンドは強度が減少し高波数シフトしている. 強度の減少は OH 濃度の減少によるものであり、高波数シフトは振動カップリングの低減に由来する. Fig. 2B は規格化された $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルであり、同位体希釈とも

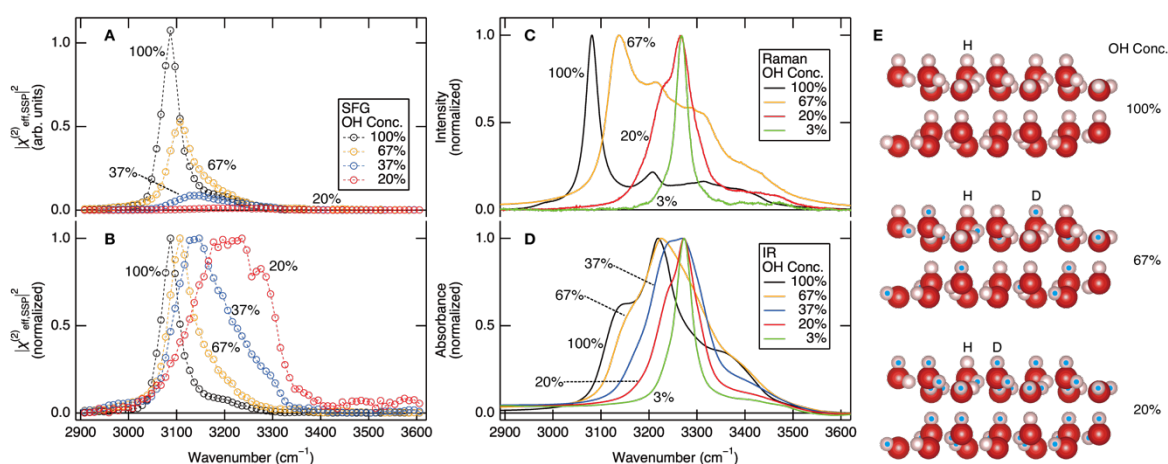


Fig. 2 Vibrational spectroscopy of isotopically pure and diluted ice I_h at 100 K. (A and B) SFG ($|\chi^{(2)}|^2$) spectra of the basal face without (A) and with (B) the normalization of the peak intensity. The polarization combination is SSP (S-polarized sum frequency output, S-polarized visible input, P-polarized infrared input). (C) Raman spectra of the bulk with the peak intensity normalized. The excitation and scattering are both polarized along the c axis of ice I_h . (D) IR spectra of the polycrystalline bulk at 77 K with the peak absorbance normalized. (E) Schematic of isotopic dilution of ice I_h to replace H with D.

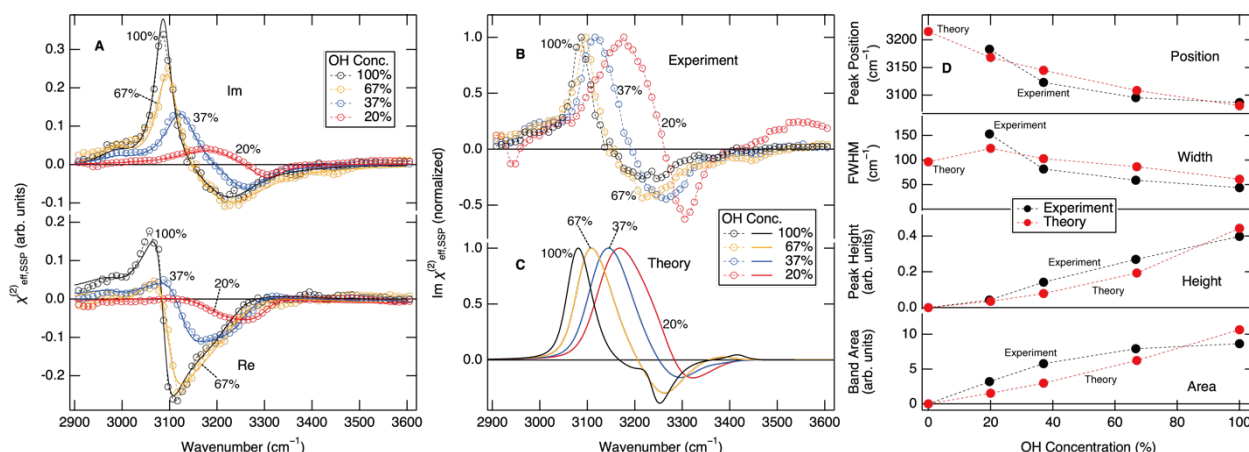


Fig. 3 Surface vibrational spectroscopy of the isotopically pure and diluted ice I_h basal face at 100 K. (A) Imaginary and real parts of $\chi^{(2)}$. Open circles represent the experimental data, and solid lines stand for global fits. The polarization combination is SSP. (B and C) Experimental (B) and theoretical (C) Im $\chi^{(2)}$ spectra with the peak intensity normalized. (D) OH concentration dependence of the peak position, bandwidth, peak height, and band area of the positive band in the Im $\chi^{(2)}$ spectrum. Black and red circles represent the experimental and theoretical data, respectively.

にバンド幅が広がる様子がはっきりと見て取れる。

Fig. 2C のバルク氷 I_h のラマンスペクトルは、純 H_2O では 3081 cm^{-1} に鋭いピークを示しているが、OH 濃度 67% では幅広いスペクトルに変わり、さらに 20%, 3% と OH 濃度を下げると再び鋭いピークが 3268 cm^{-1} に現れる。Fig. 2D のバルク氷 I_h の IR スペクトルは、同位体希釈すると一旦はわずかに幅広くなり、その後は単調に先鋭化している。SFG, ラマン, IR の各スペクトルが全く異なる同位体希釈依存性を示していることは、SFG がバルクではなく表面に由来していることを明確に意味する。

同位体希釈とともに幅が広くなるという $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの特異な振る舞いは、ヘテロダイン検出 SFG によって得られる複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルの解析を通してさらに詳細に理解することができる。Fig. 3A は 100 K での氷 I_h の基底面の複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルである。 $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im} \chi^{(2)}$) は、その正負の符号によって水分子の上下の配向を示す(28-31)。純 H_2O の氷 I_h の Im $\chi^{(2)}$ スペクトルには、 3090 cm^{-1} に正の強いバンド、 3200 cm^{-1} に負の幅広いバンドが見られる。同位体希釈によって、正のバンドは強度が減少し、高波数シフトし、幅が広がっている。これらの特徴は、虚部と実部のグローバルフィットによって定量化できる。正のバンドの半値全幅は、OH 濃度を 100% から 20% へ下げると 44 cm^{-1} から 153 cm^{-1} に増大している。一方で負のバンドは同位体希釈とともに幅が狭くなっている。これらの振る舞いは Fig. 3B の規格化された Im $\chi^{(2)}$ スペクトルではっきりと確認することができる。

考察

氷 I_h の Im $\chi^{(2)}$ スペクトルを解釈して表面構造を決定するために理論モデルを構築する。我々はスペクトルシミュレーションを行うにあたって、分子間振動カップリングを遷移双極子カップリング (TDC) 機構(32)によって取り扱い、OH 伸縮振動の部分空間におけるモデルハミルトニアンを組み立て、それを対角化する。そのようにして得られた Fig. 3C の理論スペクトルは、Fig. 3B の実験結果を定量的によく再現している。このシミュレーションは Fig. 1B に示す "H-up" の水素秩序構造に基づいている。Fig. 1A のような水素無秩序構造や Fig. 1C の "H-down" 水素秩序構造を仮定した計算では、Fig. 3B の実験結果を全く再現できない。これは、氷 I_h の表面が H-up 構造を有することを意味している。シミュレーションから、純 H_2O の 3090 cm^{-1} の正の鋭いバンドは全対称伸縮に帰属される。また、 3200 cm^{-1} の負のバンドは“逆対称”伸縮 (各 OH 基がそれぞれの上下の配向に応じて正負の振幅を持つモード) に由来する。

OH 濃度 20% の Im $\chi^{(2)}$ スペクトルの広いバンド幅を理論的に再現するには、モデルハミルトニアンの対角項に 100 cm^{-1} の不均一広がりに対応する無秩序性を導入する必要がある。同じ OH 濃度のラマン、IR スペクトルのバンド幅はずっと狭いことから、この不均一広がりとは表面特異的と言える。OH 濃度を高めると、Im $\chi^{(2)}$ スペクトルのバンド幅はあたかも不均一広がりが解消されたかのように先鋭化しているが、これは TDC 機構によって説明される。OH 濃度が高いほど振動カップリングは増強され、OH 伸縮の振動励起状態は空間的に非局在化し、いわゆる

exchange narrowing (33)の効果がもたらされる。すなわち、同位体希釈とともに SFG スペクトル (Fig. 2B, 3B) が幅広くなったのは、カップリングの“切れた” OH 基が増加して、表面特異的な不均一広がりが顕在化したためと解釈される。

Fig. 3D では正のバンドのスペクトルパラメータの同位体希釈依存性を実験と理論で比較している。ここまで議論してきたバンド幅だけでなく、ピーク波数、ピーク高さ、バンド面積についても実験と理論は良く一致しており、今回の H-up の水素秩序構造に基づく理論モデルを支持する結果となっている。水素無秩序構造のバルクのラマン、IR スペクトルは、モデルハミルトニアンに対角項に 30 cm^{-1} の不均一広がりに相当する無秩序性を導入することによって再現することができた。表面とバルクの振動スペクトルの同位体希釈依存性の違いは、(i) 表面の方が不均一広がりが大きいこと、(ii) 振動の非局在化とそれによる exchange narrowing が水素秩序構造の表面でより効率的に起こること、の2つに帰せられる。

今回の研究で、氷 I_h の表面は H-up の水素秩序構造を有することが分かったが、なぜそのような秩序が発生するのかは明らかでない。72 K 以下のバルクでは、水素無秩序構造の氷 I_h よりも水素秩序構造の氷 XI の方が安定であることが知られているが、 I_h から XI への相転移は欠陥の導入なしでは速度論的に不可能である(34, 35)。表面では水素結合ネットワークが切断され、水分子の並進と回転運動の自由度がバルクよりも大きく、フラストレーションがより小さい。それによって表面では水素秩序構造への“相転移”が速度論的に可能となっているのかもしれない。表面での秩序-無秩序転移の機構解明には、温度依存性の研究が将来的に重要になる。

参考文献

1. V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, *Physics of Ice*. (Oxford University Press, Oxford, 1999).
2. L. Pauling, The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680-2684 (1935).
3. W. F. Giauque, J. W. Stout, The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273°K. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1144-1150 (1936).
4. N. H. Fletcher, Reconstruction of ice crystal surfaces at low temperatures. *Philos. Mag.* **66**, 109-115 (1992).
5. D. Pan *et al.*, Surface energy and surface proton order of the ice I_h basal and prism surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 074209 (2010).
6. V. Buch, H. Groenzin, I. Li, M. J. Shultz, E. Tosatti, Proton order in the ice crystal surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 5969-5974 (2008).
7. S. W. Peterson, H. A. Levy, A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice. *Acta Crystallogr.* **10**, 70-76 (1957).
8. K. Shimaoka, Electron Diffraction Study of Ice. *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 106-119 (1960).
9. A. Goto, T. Hondoh, S. Mae, The electron density distribution in ice I_h determined by single-crystal x-ray diffractometry. *J. Chem. Phys.* **93**, 1412-1417 (1990).
10. G. Sazaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, Y. Furukawa, Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 19702-19707 (2010).
11. G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson, E. Whalley, Dielectric Properties of Ices II, III, V, and VI. *J. Chem. Phys.* **43**, 2384-2391 (1965).
12. X. Wei, P. B. Miranda, Y. R. Shen, Surface Vibrational Spectroscopic Study of Surface Melting of Ice. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554-1557 (2001).
13. H. Groenzin, I. Li, V. Buch, M. J. Shultz, The single-crystal, basal face of ice I_h investigated with sum frequency generation. *J. Chem. Phys.* **127**, 214502 (2007).
14. Y. Nojima, Y. Suzuki, M. Takahashi, S. Yamaguchi, Proton Order toward the Surface of Ice I_h Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5031-5034 (2017).
15. M. A. Sánchez *et al.*, Experimental and theoretical evidence for bilayer-by-bilayer surface melting of crystalline ice. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114**, 227-232 (2017).
16. W. J. Smit *et al.*, Observation and Identification of a New OH Stretch Vibrational Band at the Surface of Ice. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3656-3660 (2017).
17. S. Yamaguchi, Y. Suzuki, Y. Nojima, T. Otsu, Perspective on sum frequency generation spectroscopy of ice surfaces and interfaces. *Chem. Phys.* **522**, 199-210 (2019).
18. T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, Emergent high-Tc ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in a heteroepitaxial ice film. *Nat. Phys.* **12**, 1063-1068 (2016).
19. P. J. Bisson, M. J. Shultz, Hydrogen Bonding in the Prism Face of Ice I_h via Sum Frequency Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **117**, 6116-6125 (2013).
20. M. J. Shultz, Ice Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **68**, 285-304 (2017).

21. L. Shi, S. M. Gruenbaum, J. L. Skinner, Interpretation of IR and Raman Line Shapes for H₂O and D₂O Ice Ih. *J. Phys. Chem. B* **116**, 13821-13830 (2012).
22. D. R. Moberg, S. C. Straight, C. Knight, F. Paesani, Molecular Origin of the Vibrational Structure of Ice I_h. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2579-2583 (2017).
23. V. Buch *et al.*, Sum frequency generation surface spectra of ice, water, and acid solution investigated by an exciton model. *J. Chem. Phys.* **127**, 204710 (2007).
24. T. Ishiyama, H. Takahashi, A. Morita, Origin of Vibrational Spectroscopic Response at Ice Surface. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3001-3006 (2012).
25. Q. Wan, G. Galli, First-Principles Framework to Compute Sum-Frequency Generation Vibrational Spectra of Semiconductors and Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 246404 (2015).
26. W. J. Smit *et al.*, Excess Hydrogen Bond at the Ice-Vapor Interface around 200 K. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 133003 (2017).
27. K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Dielectric Relaxation Time of Ice-Ih with Different Preparation. *J. Phys. Chem. B* **120**, 3950-3953 (2016).
28. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, Ultrafast Dynamics at Water Interfaces Studied by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Chem. Rev.* **117**, 10665-10693 (2017).
29. S. Yamaguchi, T. Tahara, Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation: "Up" versus "Down" Alignment of Interfacial Molecules. *J. Chem. Phys.* **129**, 101102 (2008).
30. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, Direct evidence for orientational flip-flop of water molecules at charged interfaces: A heterodyne-detected VSFG study. *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
31. Y. R. Shen, Phase-Sensitive Sum-Frequency Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 129-150 (2013).
32. H. Torii, Extent of Delocalization of Vibrational Modes in Liquids as a Result of Competition between Diagonal Disorder and Off-Diagonal Coupling. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2103-2107 (2004).
33. P. W. Anderson, P. R. Weiss, Exchange narrowing in paramagnetic resonance. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269-276 (1953).
34. Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, Phase transition in KOH-doped hexagonal ice. *Nature* **299**, 810-812 (1982).
35. C. G. Salzmann, Advances in the experimental exploration of water's phase diagram. *J. Chem. Phys.* **150**, 060901 (2019).

研究の発表

口頭発表

1. "Vibrational Spectroscopy of Ice" (invited), Shoichi Yamaguchi, *International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces*, June 14, 2019, Shanghai, China.

誌上発表

1. Yuki Nojima, Yuki Shioya, Hajime Torii, and Shoichi Yamaguchi, "Hydrogen order at the surface of ice I_h revealed by vibrational spectroscopy", *Chem. Commun.* **56** (2020) 4563-4566.
2. Shoichi Yamaguchi, Yudai Suzuki, Yuki Nojima, and Takuhiro Otsu, "Perspective on sum frequency generation spectroscopy of ice surfaces and interfaces", *Chem. Phys.* **522** (2019) 199-210.