

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

埼玉大学 山口祥一

氷は基礎科学のさまざまな分野において重要な研究対象となっている [1, 2]. 例えば, 極域の地球科学は氷の物性抜きには語る事ができず, 雪氷の形成と構造は気象学や結晶学における中心的課題である. “燃える氷”としてよく知られているメタンハイドレートは, メタンを水の水素結合クラスターの“かご”に閉じ込めた包接氷の結晶である. 17の結晶多形と2つのアモルファス多形が存在する氷は, 相転移の舞台として物性物理学的にも興味深い. 星間分子の生成には宇宙に漂う氷の表面での化学反応の関与が強く示唆されている. これらに代表される氷の科学の根源は, 一言で言えば, 「氷は水の水素結合固体である」ことにある. さらに, 化学反応, 相転移, 結晶成長などでは, 水素結合のネットワークが切断された表面が重要な役割を果たす場合が多い. にもかかわらず, それらの基礎となる氷表面の分子レベルの構造とダイナミクスはまだ全く未解明である.

このような中で, 我々は独自に開発した先端的レーザー分光法を氷表面に適用して, その構造とダイナミクスを分子科学的に研究している. 具体的には, ヘテロダイン検出和周波発生(HD-SFG)分光法によって分子2-3個の厚みの表面領域だけの振動スペクトルを測定して, 氷表面のプロトンの秩序性と擬似液体層の構造の解明を目指している. HD-SFGとは非線形レーザー分光法の一つで, 二次非線形光学感受率という物理量の表面局在性を利用して, 表面選択的スペクトル測定を実現するものである [3]. 分子配向に敏感なデータを高い信頼性を持って得られる点に我々の方法の独自性と優位性がある. 氷の結晶のバルクにはプロトン配置の無秩序性があることが, 回折測定と残余エントロピーに関する熱測定からよく分かっているが [1], 表面でも同様に無秩序なのか, それとも何らかの秩序があるのか, 実験的にも理論的にもほとんど分かっていなかった. 我々がHD-SFGによって得た氷表面の振動スペクトルは, 水分子のOH基が空気側を向いていることを意味する正の信号を示した. この結果は, 表面特異的な分子配向秩序の存在を示唆するもので, これまで全く予期されていないものであった [3]. そこで我々は, スペクトルの同位体希釈依存性の実測結果と理論計算を詳細に比較することによって, 氷表面のプロトン秩序の存在をさらに確かなものにする事に成功した.

今回の新しい発見は, ありふれた物質である氷の表面にも依然として面白い物理化学が埋もれていることを示すだけでなく, 表面のプロトン秩序の発生機構, その化学反応への影響, 擬似液体層との関係など, 次の研究の多様な方向性を与えているという意味で, 非常に高い価値を有すると考えている.

【参考文献】

¹前野紀一, 「氷の科学」, 北海道大学図書刊行会 (2004年).

²M. Chaplin, Water Structure and Science, http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html

³S. Yamaguchi, Y. Suzuki, Y. Nojima, and T. Otsu, Perspective on Sum Frequency Generation Spectroscopy of Ice Surfaces and Interfaces. *Chem. Phys.* **2019**, 522, 199-210.