

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01934

研究課題名(和文)単結晶氷Ihの界面の構造とダイナミクスの研究

研究課題名(英文)Structure and Dynamics of Single-Crystalline Ice Ih Interfaces

研究代表者

山口 祥一 (Yamaguchi, Shoichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60250239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：氷の数ある結晶相の中で、Ih相は大気圧下72K以上では最も安定である。氷Ih相のバルクにおける水分子の配向は、長距離秩序を持たない統計的なものであることがよく知られている。しかし、氷Ihの表面における水の配向秩序はこれまで謎に包まれていた。我々は同位体希釈した氷Ihの表面に非線形光学分光法と理論モデリングを適用し、H-up配向に起因するOH伸縮振動を観測した。さらにこの水素秩序は、バルクよりも表面の方が微視的環境が不均一であるにもかかわらず起こることを見いだした。この結果は、バルクでは起こらない水素秩序化を可能にする表面の重要な役割を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の研究で、氷Ih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Ih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、Ih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。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。

研究成果の概要(英文)：Among numerous crystalline phases of ice, the Ih 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 Ih are statistical without long-range order. However, the orientational order of water at the surface of ice Ih has been enigmatic. Here we show that the surface of ice Ih 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 Ih 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.

研究分野：物理化学

キーワード：氷 分光 表面 界面 非線形 和周波

1. 研究開始当初の背景

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、海水、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。

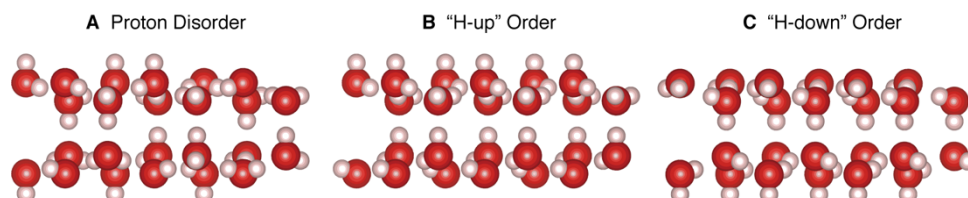


Fig. 1 Schematic of possible molecular structures of ice I_h surface. (A) Orientations of water molecules are statistical, corresponding to the hydrogen-disordered structure of the bulk. (B and C) Water molecules are oriented with their hydrogens pointing predominantly upward to the air (B) and downward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

2. 研究の目的

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 μs 、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、ヘテロサイン検出 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。

3. 研究の方法

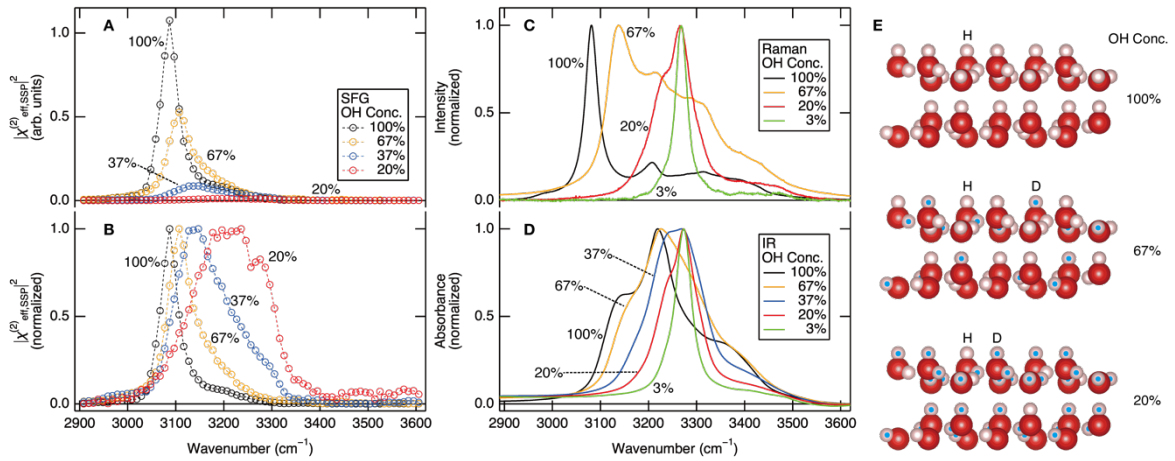


Fig. 2 Vibrational spectroscopy of isotopically pure and diluted ice I_h at 100 K. (A and B) SFG ($|\chi^{(2)}|^2$) spectra of the basal face without (A) and with (B) the normalization of the peak intensity. The polarization combination is SSP (S-polarized sum frequency output, S-polarized visible input, 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.

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、同位体希釈ととも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。

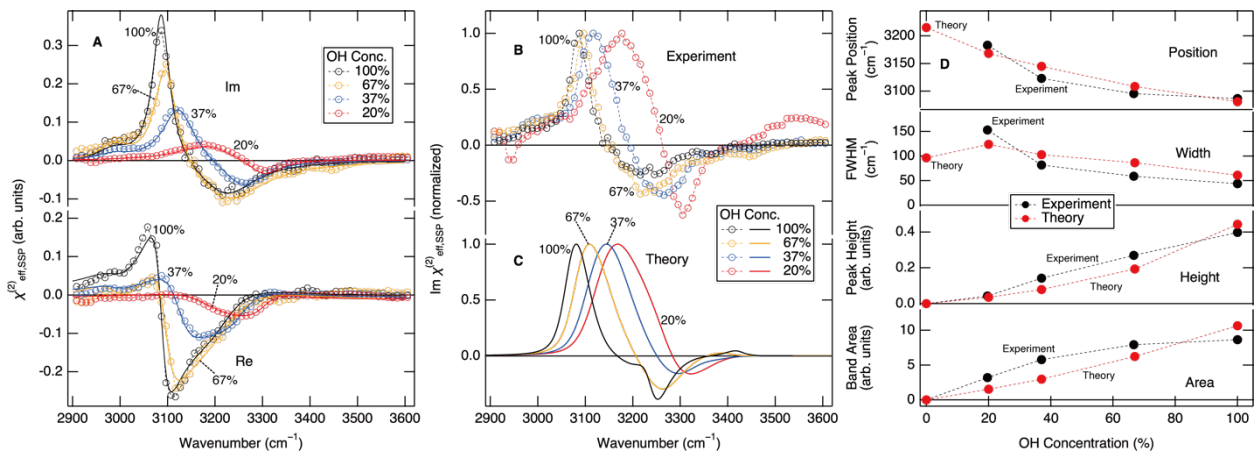


Fig. 3 Surface vibrational spectroscopy of the isotopically pure and diluted ice I_h basal face at 100 K. (A) Imaginary and real parts of $\chi^{(2)}$. Open circles represent the experimental data, and solid lines stand for global fits. The polarization combination is SSP. (B and C) Experimental (B) and theoretical (C) $\text{Im } \chi^{(2)}$ 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 $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectrum. Black and red circles represent the experimental and theoretical data, respectively.

4. 研究成果

氷 I_h の $\text{Im}\chi^{(2)}$ 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(28)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 $\text{Im}\chi^{(2)}$ 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} の不均一広がり相当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、この不均一広がりには表面特異的と言える。OH 濃度を高めると、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ 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 (29) の効果もたらされる。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の対角項に 30 cm^{-1} の不均一広がり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(30, 31)。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. Giaque, 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 Ih 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-T_c 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 Ih 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. 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).
29. P. W. Anderson, P. R. Weiss, Exchange narrowing in paramagnetic resonance. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269-276 (1953).
30. Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, Phase transition in KOH-doped hexagonal ice. *Nature* **299**, 810-812 (1982).
31. C. G. Salzmann, Advances in the experimental exploration of water's phase diagram. *J. Chem. Phys.* **150**, 060901 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mohammed Ahmed, Satoshi Nihonyanagi, Achintya Kundu, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara	4. 巻 11
2. 論文標題 Resolving the Controversy over Dipole versus Quadrupole Mechanism of Bend Vibration of Water in Vibrational Sum Frequency Generation Spectra	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 9123-9130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.0c02644	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Anton Myalitsin, Sanat Ghosh, Shu-hei Urashima, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Takashi Aoki, and Tahei Tahara	4. 巻 22
2. 論文標題 Structure of Water and Polymer at the Buried Polymer/Water Interface Unveiled by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 16527-16531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP02618B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mohammed Ahmed, Yuki Nojima, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara	4. 巻 152
2. 論文標題 Comment on 'Phase-sensitive sum frequency vibrational spectroscopic study of air/water interfaces: H ₂ O, D ₂ O, and diluted isotopic mixtures' [J. Chem. Phys. 150, 144701 (2019)]	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 237101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5126062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Nojima, Yuki Shioya, Hajime Torii, and Shoichi Yamaguchi	4. 巻 56
2. 論文標題 Hydrogen order at the surface of ice Ih revealed by vibrational spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4563-4566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC00865F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoichi Yamaguchi, Yudai Suzuki, Yuki Nojima, and Takuhiro Otsu	4. 巻 522
2. 論文標題 Perspective on sum frequency generation spectroscopy of ice surfaces and interfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 199-210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemphys.2019.03.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoichi Yamaguchi and Takuhiro Otsu	4. 巻 23
2. 論文標題 Progress in phase-sensitive sum frequency generation spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 23483-23489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP01994E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Senri Ishihara, Tetsuyuki Takayama, Miyuki Sakaguchi, Takuhiro Otsu, Takuma Yagasaki, Yoshiharu Suzuki, and Shoichi Yamaguchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Raman spectroscopy of isotopically pure and diluted high- and low-density amorphous ices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Raman Spectrosc.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 Vibrational Coupling at Water and Ice Surfaces
3. 学会等名 Telluride workshop "Nonlinear Optics at Interfaces", (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	野嶋 優妃 (Nojima Yuki) (90756404)	埼玉大学・理工学研究科・助教 (12401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------