

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14176

研究課題名(和文)単結晶氷Ih表面における局所的プロトン秩序化機構の解明

研究課題名(英文)Hydrogen order at ice Ih surface and its mechanism studied by nonlinear optical spectroscopy

研究代表者

野嶋 優妃 (Nojima, Yuki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：90756404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：氷結晶中において、水分子の酸素原子の位置は一意に定まっているが、水素原子の位置はそうではなく、ice ruleと呼ばれる規則を満たす多数の配置のうちのある一つの配置を取ることが知られている。空気/氷界面においても水分子の水素原子はある特定の向きに配向している訳ではないとこれまで考えられてきたが、界面では水素原子を空気側に向けた配向をとる水分子がより多く存在している可能性があることをヘテロダイン検出和周波発生分光によって示した。本研究に関連した二報の論文を出版し、国際会議において六件の招待講演を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷結晶のバルクの構造については多くの部分が解明されているが、空気/氷界面(氷表面)における構造がバルクとどのように異なるかについてはまだ十分検証されていない。本研究では、氷表面で水分子が水素原子を空気側に向けた配向をとりやすいことを示唆する結果を得ることができた。氷表面で水素原子がある特定の配向を取りやすい場合、表面と吸着物質の間に働く静電相互作用が増加する可能性があるため、今回の結果は、極性をもつ物質の氷表面における吸着/脱離過程の理論モデルの構築などにおいて役立つ可能性がある。

研究成果の概要(英文)：It is widely known that orientational order of water molecules in an ice crystal is not uniquely determined and the residual molar entropy of ice is originated from this positional disorder of hydrogen. Although the molecular structure of the bulk ice is well understood, there remain plenty of questions about the molecular structure of the ice surface including the presence or absence of hydrogen order. We applied heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy to the ice surface and suggested that the ice surface can have hydrogen order with the OH group pointing toward the air. Since the presence of hydrogen order can induce the stronger electrostatic interaction between the surface and adsorbates, this study may improve theoretical modeling of adsorption/desorption phenomena proceeding at the ice surface, especially for polar molecules.

研究分野：分光物理化学

キーワード：氷表面 和周波発生分光 ヘテロダイン検出 プロトン配向

### 1. 研究開始当初の背景

氷は、温度や圧力によって 17 以上の相を示すが、ここでは大気圧下で最も安定な相である氷  $I_h$  についてのみ考える。氷の結晶構造は酸素原子から成る四面体構造がつながってできている (図 1a)。氷結晶中における酸素原子の位置は定まっているが、プロトンの位置は一意に定まっておらず、“ice rule”と呼ばれる規則に従って配置される。その規則は次のようなものである：氷の酸素原子間にはプロトンが一つ存在する。酸素原子間には二つのサイトがあり、そのどちらか一方にプロトンが配置される (図 1b)。プロトンが ice rule を満たすあらゆるサイトに配置されることを無秩序なプロトン配置と呼ぶ。無秩序なプロトン配置のため、氷内部では水素結合の組み換えが頻繁に起きており、誘電分極の測定によると 1 秒間に一万個ほどの異なるプロトン配置が生成と消滅を繰り返している<sup>1</sup>。

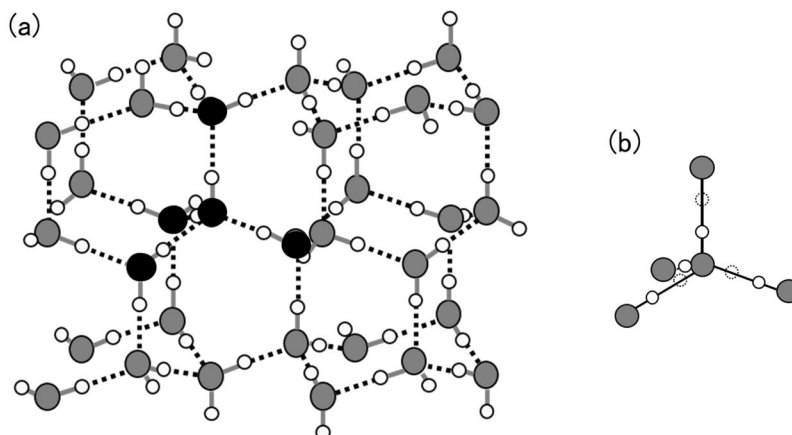


図 1 : (a)氷の結晶構造。黒および灰色の丸は酸素原子，白丸はプロトン(水素原子)を表わす。点線は水素結合を表わす。5つの黒丸から成る四面体構造が連なっている。(b) ice rule の説明。酸素原子間には2つのプロトンサイトがあり，どちらか一方にプロトンが配置される。点線は空のサイトを表わす。

表面から離れた氷バルク中でプロトン配置がランダムであることは中性子線<sup>2</sup>や電子線<sup>3</sup>の回折で証明されているが、これらの手法は表面を選択的にプローブできないため、氷表面でのプロトン配置もバルクと同じようにランダムであるかは明らかではない。氷表面でのプロトン配置が完全にランダムであるとする、最表面にある水分子の半数がプロトンを空気側に突き出していることになるが、そのような表面構造はエネルギー的に不安定である。この問題を解決するために、酸素原子の配置は液体のように不規則になるが、プロトン配置はより秩序だっている擬似液体層という構造が融点近くの氷表面において考えられている。氷表面は分子配列の規則性が突然途切れる部分なので、擬似液体層が存在しないとされている低温においても、そのプロトン配置がバルクと同じではなく、ある程度規則だった配置をとる可能性もある。プロトン秩序が氷表面とバルクとで異なるならば、その境界はどこか、境界における変化は連続的か、プロトン秩序を変化させる機構はあるのか、など考えるべき問題は多数ある。しかし、氷の表面法線方向のプロトン秩序についての研究は 1968 年に報告された理論研究<sup>4</sup>のみであり、実験的な研究は行われてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はヘテロダイン検出和周波発生 (HD-SFG) 分光により氷表面とバルクのプロトン秩序の違いを評価し、その発生機構を明らかにするとともに、プロトン秩序の制御方法を見いだすことである。氷表面のプロトン配置を実験的に検証する手法は、表面選択的であるだけでなく水分子の配向に関する情報を与える必要がある。二次的非線形光学過程を利用する HD-SFG 分光は表面選択的であり、さらに水分子がプロトンを空気側とバルク側のどちらに向けて配向しやすいかという、水分子の上下の向きに関する情報も提供できるため、この目的を達成するのに最も適した手法である。

### 3. 研究の方法

単結晶氷  $I_h$  は Griggs と Coles の方法<sup>5</sup>に沿って作製した。Shultz らによって報告された方法<sup>6</sup>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<sup>7</sup>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、デューワー瓶中で液体窒素によって冷却した試料台上に配置し、シングルチャンネルヘテロダイン検出和周波発生分光計<sup>8</sup>を用いて測定を行う

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  $116\ \text{K}$  から  $145\ \text{K}$  まで変化した．照射したパルスエネルギーは可視光が  $0.3\ \text{mJ}$ ，赤外光が  $0.8\ \mu\text{J}$  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．HD-SFG 分光測定を行った際の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．

プロトン秩序化過程の解明．氷表面の温度を  $-190\ ^\circ\text{C}$  から融点近くまで変化させて，HD-SFG 測定を行う．HD-SFG 分光の信号は氷表面でのプロトン配置がより秩序立っているほど大きくなる．また，HD-SFG 分光では界面の二次非線形光学感受率の実部と虚部を別々に得ることができ，その虚部の符号は表面法線と平行な OH 基のプロトンの向きを反映する．したがって HD-SFG 分光によって氷表面のプロトン秩序の程度とその向きを明らかにすることができる．プロトン配置の転換速度は温度に依存するので，プロトン秩序化の機構を解明する上で温度変化測定を行うことは重要である．クライオスタットを利用することで温度変化測定を行うことを試みた．

氷表面のプロトン秩序の制御．水面に電荷をもつ脂質の単分子膜を形成すると，膜近傍の水分子の向きが電荷に応じて反転する<sup>9</sup>．この知見を基に，氷表面に電荷をもつ脂質単分子膜を形成し，その電荷によって氷表面の水分子の向きが変化するかを調べた（図 2）．氷最表面の水分子の向きに応じて，その下の水分子の向きも変化するならば，表面に極性をもった部分を作ることができる．氷表面のプロトン秩序によって極性を制御することで，氷の物性をコントロールできるようになる可能性がある．

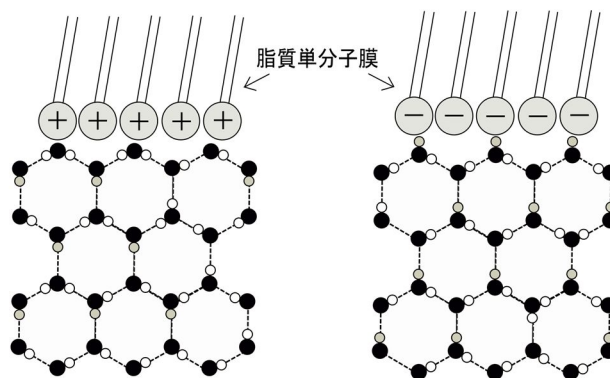


図 2：荷電単分子脂質単分子膜によるプロトン秩序化の概念図．電荷によって上向きと下向きに配置されたプロトンを灰色で示している．

#### 4．研究成果

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 3(a) 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  $3090\ \text{cm}^{-1}$  に，負の幅広いバンドが  $3240\ \text{cm}^{-1}$  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<sup>10-12</sup>，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，本研究で得られた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．研究代表者とほぼ同時期にオランダのグループが同じ系の HD-SFG スペクトルを報告した(図 3(b))<sup>13</sup>．彼らと本研究の結果は  $\chi^{(2)}$  の実部と虚部が入れ替わった形をしており，大きく異なっている．彼らの結果は SFG 信号が氷バルクから発生していることを意味しており，広く知られている氷のプロトン配置の無秩序性と矛盾しているのだが，本研究の結果との違いについて慎重に検討する必要があると考えた．

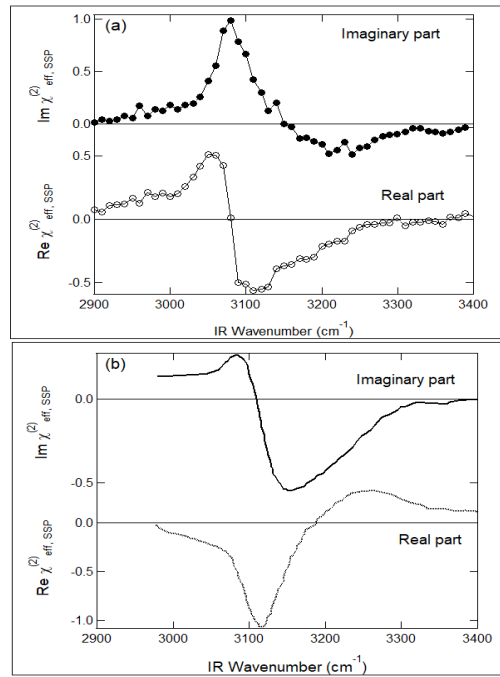


図 3：氷の HD-SFG スペクトルの実部と虚部．(a)本研究の結果．(b)オランダのグループの結果<sup>13</sup>．

氷の振動スペクトルは振動カップリングによって複雑になることが知られている．そのため、スペクトルを解釈するために、同位体希釈による振動カップリングの影響の低減がよく行われる．同位体希釈した氷  $I_h$  を作製し、その表面に HD-SFG 分光を適用した．得られた結果をラマンスペクトルと比較した．図 4 に 100 K における同位体希釈した氷の規格化した  $|\chi^{(2)}|^{(2)}$  スペクトルとバルクのラマンスペクトルを示す． $|\chi^{(2)}|^{(2)}$  スペクトルでは仕込みの OH 濃度が減少するにつれてバンド幅が単調に増加しているが、ラマンスペクトルでは OH 濃度が 67% でバンド幅が最大になり、20% では減少し、振動カップリングの影響がほぼ完全に排除された 3% において最小となった．観測された同位体希釈に伴うバンド幅の減少は過去の報告と一致した<sup>14</sup>． $|\chi^{(2)}|^{(2)}$  スペクトルとバルクのラマンスペクトルとで同位体希釈に伴うバンド幅の変化が明らかに異なるという観測結果は、 $|\chi^{(2)}|^{(2)}$  スペクトルにおけるバンド幅の増加は表面特有のものであるということを示唆している．

この表面特有な挙動の由来について考えるために、transition dipole coupling (TDC) mechanism<sup>15-16</sup> に基づく理論計算を行った．既報<sup>17</sup> の氷の結晶構造をモデル構造とし、先行研究<sup>18</sup> にあった 32 種類の異なるプロトン配置について  $\chi^{(2)}$  スペクトルを計算した．実験的に得られた

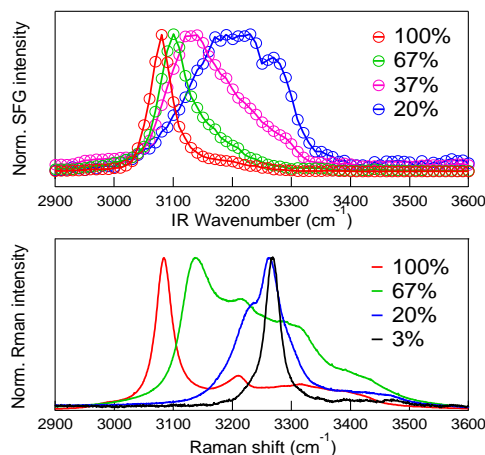


図 4：100 K における同位体希釈した氷の規格化した  $|\chi^{(2)}|^{(2)}$  スペクトル（上）とバルクのラマンスペクトル（下）．図中の数字は同位体希釈した氷を作製した時の仕込みの OH 濃度を示す．

Im  $\chi^{(2)}$  スペクトルは、氷表面に H-up なプロトン秩序があるモデル構造を仮定した時のみ再現することができた。以上の結果について一報の論文を出版した<sup>19</sup>。

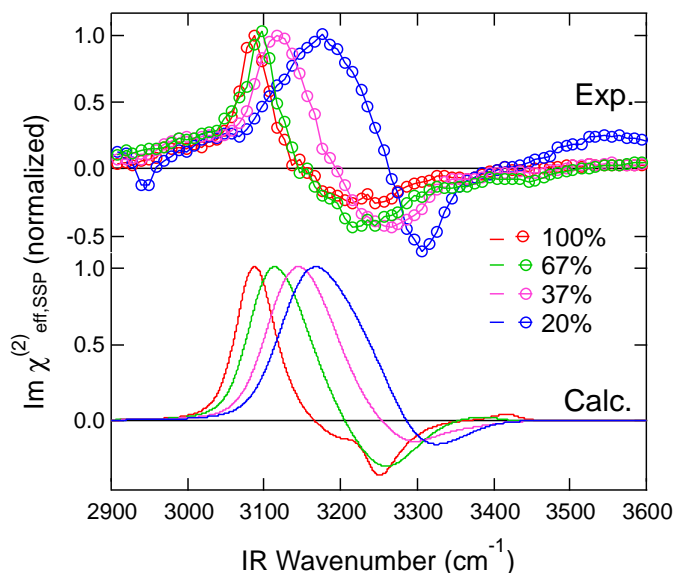


図 5: 同位体希釈した氷表面の実験的に得られた Im  $\chi^{(2)}$  スペクトル (上) と理論計算によって得られた Im  $\chi^{(2)}$  スペクトル (下)。

クライオスタットを用いた温度変化測定も試みたが、氷の蒸気圧が大きいため、真空引きしてもクライオスタット内の蒸気圧を十分に減少させることができず、窓板に氷の薄膜が付着してしまった。HD-SFG 分光では試料表面に可視光と赤外光を照射するのだが、窓板に付着した氷に照射した赤外光が吸収されてしまうため、氷表面の HD-SFG スペクトルを測定できなかった。氷表面上に脂質単分子膜を形成するため、水面に脂質単分子膜を形成する時と同様に脂質溶液を氷表面に滴下したが、脂質溶液の溶媒として使用したクロロホルムが凝固して広がらず、単分子膜を形成できなかった。より温度が高い氷表面に脂質単分子膜を形成すればよいと考え、液体の水表面に予め脂質単分子膜を形成した状態で水温を下げる方法を試した。この方法で作製した氷表面は湾曲してしまうため、HD-SFG 信号を得ることができなかった。そこで、過冷却水の上に形成した脂質単分子膜の温度変化測定を行ったところ、 $-4^{\circ}\text{C}$  付近で SFG 信号強度に変化が見られた。過冷却水の上に形成した脂質単分子膜の温度変化測定については今後も研究を続ける予定である。

#### 参考文献

- (1) C. P. Smyth, C. S. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 4631.
- (2) S. W. Peterson, H. A. Levy, *Acta. Cryst.* **1957**, 10, 70.
- (3) G. Honjo et al., *J. Phys. Soc. Jpan.* **1956**, 11, 527.
- (4) N. H. Fletcher, *Phil. Mag.* **1968**, 18, 1287.
- (5) D. T. Griggs, N. E. Coles, *SIPRE Report* **11**, 1 (1954).
- (6) M. J. Shultz, A. Brumberg, P. J. Bisson, R. Shultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, E6095 (2015).
- (7) K. Higuchi, *Acta Metall.* **6**, 636 (1958).
- (8) S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **143**, 034202 (2015).
- (9) Y. Nojima, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 2173.
- (10) V. Buch, T. Tarbuck, G. L. Richmond, H. Groenzin, I. Li, M. J. Shultz, *J. Chem. Phys.* **127**, 204710 (2007).
- (11) T. Ishiyama, H. Takahashi, A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3001 (2012).
- (12) Q. Wan, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 246404 (2015).
- (13) W. J. Smith et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 3656.
- (14) Scherer, J. R.; Snyder, R. G. *J. Chem. Phys.* **67**, 4794 (1977).
- (15) Torii, H. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2103 (2004).
- (16) Torii, H. *J. Phys. Chem. A* **110**, 9469 (2006).
- (17) Hayward, J. A.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **106**, 1518 (1997).
- (18) Hirsch, T. K.; Ojamäe, L. *J. Phys. Chem. B* **108**, 15856 (2004).
- (19) Y. Nojima, Y. Shioya, H. Torii, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **56**, 4536 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3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 Nojima Yuki, Shioya Yuki, Torii Hajime, Yamaguchi Shoichi	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 Yamaguchi Shoichi, Suzuki Yudai, Nojima Yuki, Otsu Takuhiro	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 野嶋優妃, 山口祥一	4. 巻 43
2. 論文標題 ヘテロダイン検出和周波発生分光による脂質単分子膜内部の弱く水素結合した水の観測	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloid & Interface Communication	6. 最初と最後の頁 21-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Nojima Yuki, Yamaguchi Shoichi	4. 巻 125
2. 論文標題 Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopic Study of Weakly Hydrogen-Bonded Water at Charged Lipid Interfaces, Revisited	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	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) 10.1021/acs.jpcc.1c07173	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10件(うち招待講演 8件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Yuki Nojima, Hajime Torii, Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 H-up proton order at ice Ih surface revealed by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and theoretical modeling
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nojima, Hajime Torii, Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 Structure of ice surface revealed by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and theoretical modeling
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting & Exposition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nojima, Hajime Torii, Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 Structure of ice surface revealed by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and theoretical modeling
3. 学会等名 19th Time Resolved Vibrational Spectroscopy Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nojima
2. 発表標題 Heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy of water interfaces
3. 学会等名 Indo-Japan Joint Workshop on "Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications in Chemistry and Biology" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nojima
2. 発表標題 Observation of H-up proton-order at ice Ih surface with heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 5th International Workshop on Heterogeneous Kinetics related to Atmospheric Aerosols (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nojima, Yuki Shioya, Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 Observation of isotopically diluted single-crystalline ice Ih surfaces with heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Nojima, Yuki Shioya, Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 Surface of Isotopically Diluted Single-Crystalline Ice Ih Investigated with Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy
3. 学会等名 XXVI International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Nojima
2. 発表標題 Heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy of water/charged lipid monolayer interfaces and ice surfaces
3. 学会等名 The 22nd East Asian Workshop on Chemical Dynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 野嶋優妃
2. 発表標題 氷1h表面およびアモルファス氷表面の和周波発生分光
3. 学会等名 日本分光学会「第14回 若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi
2. 発表標題 Water related interfaces investigated with heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 PacifiChem2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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

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