表面に吸着する水の特異性

～非線形分光で迫る物質表面水分子の配向構造と特異物性～

● 杉本敏樹 Toshiki SUGIMOTO

水分子（H_2O）は極性分子であるため，物質表面に凝集した水分子集合体の物性や機能は分子の向き（Oの周りのHの配置）に大きく依存すると考えられるが，それを実際に計測し解明することは長年困難な研究課題であった。しかし，和周波発生振動分光法の目覚ましい発展により，そうした表面科学研究をとりまく状況は大きく変革されつつある。そこで本稿では，金属表面に吸着・凝集する水分子集合体（氷）を例にとり，和周波発生振動分光で明らかになってきた表面水分子系の新奇な構造物性について紹介する。

序論：物質表面における水分子の配向構造

我々にとって最も身近な分子の1つである水分子（H_2O）は，地球上において様々な物質の表面や界面に吸着・凝集しており，電気・熱伝導特性などの物性や腐食性・触媒活性などの化学的特性，摩擦などの機械的特性，さらには生命機能等に重大な影響を及ぼしている。こうした表面界面水分子凝集系の性質や機能は，水素結合ネットワーク中の水分子の並進構造（酸素の配置）のみならず，その異方的なH-up/H-down配向構造（水素の配置）に大きく支配される。特に，水分子は極性分子であるため，その配向構造は表面界面の電荷分布を左右する。また，水分子の配向構造は表面界面における酸塩基特性やプロトン移動の向きなども決定づけていると考えられる。このように，水分子の配向は，表面界面における水の水素結合ネットワークの性質や機能の根幹をなす重要な構造情報である。

これまで，電子線やX線，走査型プローブ顕微鏡等に立脚した様々な表面科学的実験手法によって，物質表面における水分子の研究が盛んに行われてきた[1~3]。これらの研究により，金属や酸化物などの表面上の水分子は，結晶氷のバルクの水素結合ネットワークにおける6員環構造とは異なり，4・5・7・8分子から成る特殊な環構造をとり得ることや，基板表面の構造と整合しない複雑な長周期の超構造を形成し得ること等が明らかになってきた。一方，水素原子は最も軽く電子数が少ない元素であるため，これらの実験手法で水分子の配向構造（水素の配置）を直接的・汎用的に検知することは極めて困難であった。中性子線回折法は水素の位置を検知することが原理的に可能な実験手法ではあるが，固体表面に一分子層吸着する分子の数は10^{14} cm^{-2}程度と微少であるため，現時点では検出感度が足りていない。したがって，固体表面における水分子の配向構造を解明することは，その重要性にもかかわらず，世界的にほとんど手つかずの状態であった。

界面水分子の配向に迫る和周波発生振動分光

一方，筆者らは，二次非線形感受率$\chi^{(2)}$が水分子のH-up/H-down配向情報を本質的に反映する物理量[4~6]である事に着目し，二次の非線形光学効果に基づく和周波発生（SFG）振動分光法を用いた固体表面水分子系の研究を展開してきた[7~11]（図1）。

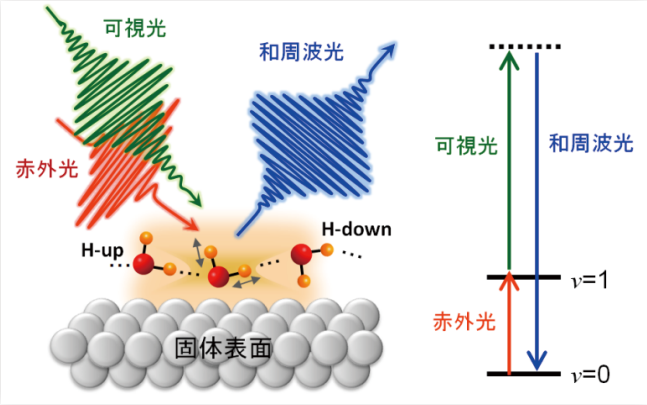

図1　物質表面に吸着した水分子の和周波発生振動分光

SFG過程は，赤外光パルスと可視光パルスが時間的・空間的に重ね合わさった際に誘起される。図1のエネルギーダイアグラムに示すように，SFG過程は赤外光による分子振動の共鳴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。こ

の和周波光は，入射する赤外光が分子振動と共鳴する際に強度を増す。

さらに，和周波光の電場の波は，水分子のH-up-/H-downの配向に応じて位相が逆転するという特徴を持つ（図2）。これにより，液体水や通常の氷（常誘電体の氷）のように，水分子の向きがランダムで，H-up配向を持つ水分子と向きが真逆のH-down配向を持つ水分子が等量存在する場合は，各水分子の和周波光は互いに打ち消し合って巨視的にはSFG過程は誘起されない（図2a）。ところが，H-up配向あるいはH-down配向を優性的にとる水分子が集まっている強誘電体の氷のような場合は，同じ向きの水分子が発する和周波光が強めあって巨視的にSFG過程が誘起される（図2b, c）。したがって，干渉の結果として強まった和周波光の強度をモニターすることで『向きが揃った水分子の量』を計測することができる。さらに，その位相をモニターすることで『その水分子の集まりにおいてH-up配向とH-down配向のどちらが優性的なのか』を解明することが可能である（図2b, c）。

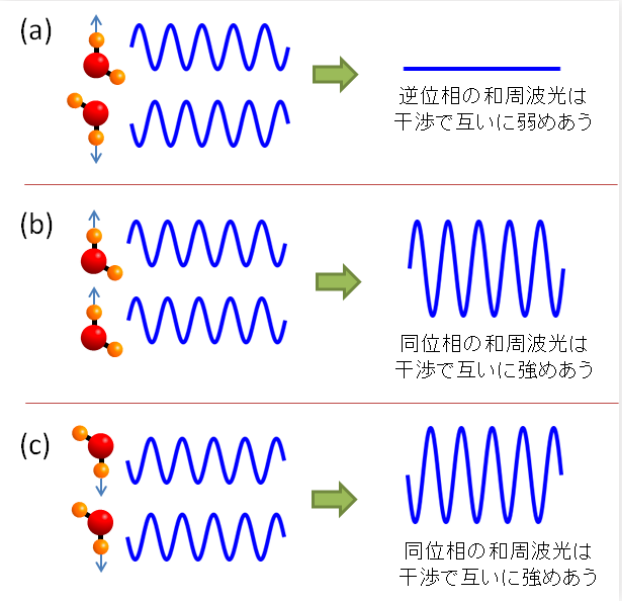

図2　H-up/H-down配向をもつ水分子がそれぞれ発する和周波光の位相とそれらの干渉効果

本稿では詳細な説明は省略するが，和周波光の位相の情報は『ヘテロダイン検出』という計測法を用いることで得ることができる[4~6]。また，「巨視的な和周波光の位相がH-up/H-downの配向に応じて逆転する（図2b, c）」という現象は，まさに着目する水分子集合体の「二次非線形感受率$\chi^{(2)}$の複素位相がH-up/H-down配向に応じてπずれる」という特徴に実は起因する。　そのため，$\chi^{(2)}$の実部（Re$\chi^{(2)}$）や虚部（Im$\chi^{(2)}$）は，H-up/H-down配向に応じて符号が逆転する（図3）。特に，虚部（Im$\chi^{(2)}$）は分子振動と一致（共鳴）する入射赤外光の波数においてピーク（極値）を示し，その正・負の符号がH-up/H-down配向の方位と対応するという特徴を持つ。このことから，和周波光の『ヘテロダイン検出』によりIm$\chi^{(2)}$を得て，それを入射赤外光の振動波数の関数としてプロットすることで，Im$\chi^{(2)}$スペクトルのピークの符号からターゲットのH-up/H-down配向構造を解明することが可能となる。より詳細については，文献4~6及びそれらの引用文献を参照されたい。

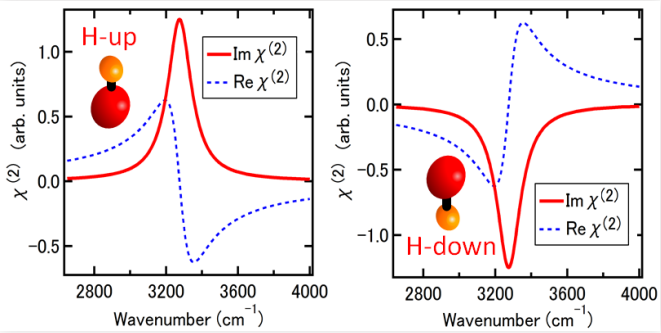

図3　$\chi^{(2)}$の実部・虚部の振動応答とH-up/H-down配向の対応関係

物質表面に吸着した水分子の配向観測の試み

筆者らは，上記のユニークな特徴を有するヘテロダイン検出SFG振動分光法を用いて，Pt(111)やRh(111)などのモデル金属表面に吸着させた水分子や氷薄膜の研究に従事してきた[7~11]。

超高真空中で140 Kに冷却したPt(111)基板上に同位体希釈（HDO）水分子を蒸着させ，結晶氷が成長していく様子をSFG分光で *in-situ* 観測した結果を図4に示す。表面第一層吸着水が完成する直前の吸着量においては3370 cm^{-1}付近に負のピークが現れ，第一層以上に水分子が吸着した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た。これら両ピークの符号が負であることから，Pt(111)表面第一層吸着水および多層氷膜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明らかになった[7, 9]。驚くべきことは，さらに水分子の吸着量を増やしてもH-down配向を優性的にとる氷（強誘電氷）が成長し続けたという点である。実に300層超の多層結晶氷膜を140 Kで成長させてみたが，信号強度は飽和す

ることなく膜厚とともに増加し続けた[7, 9]。

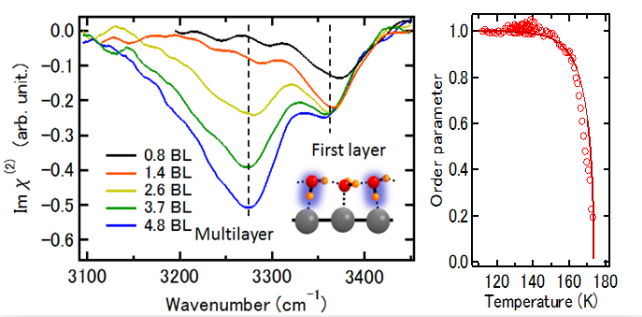

図4　Pt(111)表面におけるH-down水分子の吸着、及び強誘電氷の形成とその熱的安定性7)。(BLは水分子1層相当の吸着量単位)

通常のバルク氷(Ice-Ih 相)は水分子の配向がバラバラな常誘電体であり，分子の配向が揃った強誘電体の氷(Ice-XI相)は72 K以下の温度領域でしか存在できないと考えられてきた。そこで，Pt(111)上に形成された強誘電氷の配向秩序の熱力学的安定性を調べたところ，バルク氷の強誘電ice XI相の72 Kよりも2倍以上も高い温度(~170 K)において強誘電－常誘電転移が誘起されることが判明した[7](図4)。Pt(111)表面上では，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。水素結合を通じてそのピン止め効果が氷膜全体に伝わり，バルク氷本来よりも極めて安定な強誘電状態(低エントロピー状態)が発現していると考えられる。

また，H_2O氷膜とD_2O氷膜を用いてPt(111)上の特異な強誘電状態の安定性に関する同位体効果を検証した。その結果，水素結合における核の量子効果の影響で，H_2O氷膜に比べてD_2O氷膜の方が常誘電転移温度が約4 K高温側にシフトすることが明らかになってきた[9]。

なお，Pt(111)と類似の構造対称性を持つRh(111)表面においては，H_2O・HDO・D_2Oいずれにおいても強誘電氷の成長を確認することができなかった[8,10,11]。

最後に

本稿では，固体表面における吸着水や氷膜といった対称性が低下した環境下の水分子のH-up・H-down配向の観測にSFG分光が強力な実験手法となる事を紹介してきた[4]。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，たった一分子層レベルの水分子の異方的な配向構造が水素結合ネットワークを通じて周辺に伝播し，水分子系全体の巨視的な配向構造や誘電物性がバルク氷とは本質的に異なるものになり得ることが分かってきた[7, 9]。

その一方で，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の配向秩序が決定されるのか，PtとRh表面の違いも含めて，現時点ではその微視的メカニズムは謎につつまれている。物質の表面界面における水分子の配向構造や物性，機能を自在にデザイン・制御する方法論を構築することは，光触媒や電池などの水分子が本質的に関わる基盤的化学技術[12, 13]のイノベーションの創出に重要であることはもとより，物質科学・物理学・工学・生命科学・地質学・地球科学といった広範な緒分野においても基礎的・応用的観点において極めて重要である。物質表面界面における水の分子科学を新たなステージで開拓していくために，原子レベルで構造を規定・制御した種々の物質表面上の水分子に対して系統的にSFG分光研究を展開するとともに，より本質的な微視的知見に迫る事ができる斬新な研究アプローチも追求していく必要がある。

本稿で紹介した研究は，科研費(16H00937, 17H06087, 19H00865)，JSTさきがけ(JPMJPR16S7, JPMJPR1907)の支援を受け，多くの共同研究者とともに得た成果の一部である。この場を借りて御礼申し上げたい。

引用文献

1) P. A. Thiel, Surf. *Sci. Rep.* **1987**, 7, 211.
2) M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 46,1
3) A. Hodgson, S. Haq, *Surf. Sci. Rep.* **2009**, 64, 381.
4) T. Sugimoto, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2020**, 29, 16435.
5) Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, 64, 129.
6) S. Nihonyanagi, et al., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, 64, 579.
7) T. Sugimoto, et al., *Nature Phys.* **2016**, 12, 1063.
8) Y. Otsuki, et al., *Phys. Rev. B* **2017**, 96, 115405.
9) N. Aiga, et al., *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 075410.
10) T. Sugimoto, et al., *Phys. Rev. B* **2019**, 99, 121402(R).
11) Y. Otsuki, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys,* **2019**, 21, 20442.
12) K. Shirai, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1415.
13) H. Sato, et al., *Vac. Surf. Sci.* **2020**, 63, 476.

杉本敏樹(すぎもと・としき)
分子科学研究所 物質分子科学研究領域
准教授
〔経歴〕2011年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。学振PD，京都大学助教を経て，18年5月より現職。JSTさきがけ研究員[革新的触媒領域・革新的光科学技術領域]を併任。
〔専門〕表面界面科学・物理化学。
〔趣味〕ジョギング。
E-mail：toshiki-sugimoto@ims.ac.jp