

Nonlinear Optical Vibrational Spectroscopy for Unveiling Novel Structural Properties of Water Molecules on Solid Surfaces

(固体表面水分子凝集系の構造物性に迫る非線形振動分光)

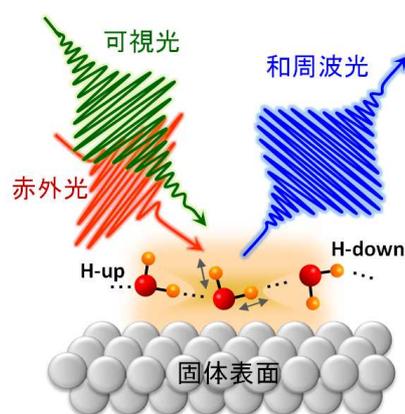
Toshiki Sugimoto (杉本 敏樹) – toshiki-sugimoto_at_ims.ac.jp

Institute for Molecular Science, JST PREST,



水分子や水素分子といった我々に身近な小分子は、深紫外領域の光でなければ電子励起を誘起できないくらいに大きな HOMO-LUMO 準位間のエネルギーを有し、そのため固体表面では基板との相互作用が比較的小さな物理吸着状態をとり得る。水分子(H₂O)は極性分子であるため、水素結合で凝集した水分子集合体の物性や化学的性質は分子の向きに大きく依存すると考えられるが、電子数が最も少なく最も軽い元素である水素原子(H)が水分子の配向自由度を担っているため、それを計測・解明することは実験的に極めて困難であった。固体表面に吸着した水分子の異方的な配向構造(H-up/H-down 水素配置)は、空間反転対称性が破れた表面水素結合系において本質的に重要な構造情報であるため、高感度に配向構造を計測できる実験手法・実験アプローチが待ち望まれていた。

私達は、和周波発生過程に寄与する二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が、極性分子の配向方位が異なる場合に複素位相が π ずれるという特性を有するため、配向方位の情報を有する $\chi^{(2)}$ の位相を適切に検出することで、 $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) スペクトルの正負の符号から H-up/H-down 配向の計測が可能になることに着目した。二次非線形光学効果に立脚した和周波発生振動分光法と光学的ヘテロダイン検出法を組み合わせた分光法により、固体表面に吸着・成長した水分子の水素結合に発現する H-up/H-down 配向の観測に成功し、その物性や化学的機能に関する研究を展開してきた[1-4]。特に、金属や分子性固体(氷)・酸化物などの種々の物質表面に形成される特異な水素結合ネットワーク中の水分子の配向構造を明らかにし、これらの表面水素結合系に発現する新規な誘電物性や構造緩和・相転移・化学反応ダイナミクスとの関連性を明示的に解明してきた[1,5-12]。本講演では、こうして得られた知見や最近新たに立ち上げている非線形分光研究について紹介したい。



- [1] T. Sugimoto et al., *Nature Phys.* **7**, 307 (2011); [2] K-I. Inoue et al, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 186101 (2016); [3] (レビュー)T. Sugimoto et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **29**, 16435 (2020); [4] (日本語解説) T. Sugimoto, *Mol. Sci.* **14**, A0112 (2020); [5]. O. Yuji et al, *Phys. Rev. B* **96**, 115405 (2017); [6] N. Aiga et al., *Phys. Rev. B* **97**, 075410 (2018); [7] K. Shirai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415 (2018); [8] T. Sugimoto et al., *Phys. Rev. B* **99**, 121402(R) (2019); [9] Y. Otsuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 20442 (2019); [10] F. Kato, *Phys. Rev. Materials* **3**, 112001(R) (2019); [11] K. Harada, *PCCP* **22**, 1963 (2020); [12] F. Kato et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 2524 (2020).