

表面和周波発生分光法による固液界面における分子構造の評価と反応の追跡

(北大院理) 魚崎浩平

[緒言] 触媒反応や電極反応などの多くの化学反応は物質の表面や界面で起こる。また、多くの材料の特性は表面の分子構造に大きく影響され、しかも接触する環境によってもダイナミックに変化する。したがって、界面反応の機構や表面特性を理解するためには、界面における分子構造の高感度な計測が不可欠である。しかし、測定対象となる表面における分子の絶対数が極めて少なく (10^{15} 個/cm² 以下)、さらに超真空(UHV)下での表面科学の研究で利用される電子線をプローブとする計測技術は、反応気体中や溶液中などでは利用できないため、界面分子の構造に関する情報を、環境を問わず高感度かつ選択的に測定できる手法の開発が求められている。さらに、電極反応や生体分子の構造・機能発現において周囲の水が大きな役割を果たしていることは良く知られており、電極や生体分子周囲(界面)の水の構造を明らかにすることも非常に重要である。これらの場合は、大量に存在するバルクの水からの寄与を最小限とし、界面に存在する水の情報を得る必要がある。レーザー技術の進歩とともに、非線形分光法の一つである和周波発生(Sum Frequency Generation, SFG)が以上の観点で最近脚光を浴びている(1-5)。SFGは二次の非線形光学効果に基づく現象であり、振動数 ω_1 と ω_2 の強いレーザー光を同時に同一点に集光すると $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ となる和の振動数の光が発生する。二次の非線形光学過程は反転対称性をもつバルクでは禁止され、反転対称性が破れる界面や表面のみで活性となる極めて界面敏感な過程である。SFG信号の強度は次式で与えられるが、入射光の一方を波長固定の可視光とし、他方を波長可変な赤

$$I_{SFG} = \left| \sum_n \frac{A_n}{\sqrt{(\omega_2 - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2}} e^{-i\delta(\omega_2)} + \chi_{NR}^{(2)} e^{-i\epsilon} \right|^2$$

外光とすると、赤外光のエネルギーが表面の振動準位と等しい時に、共鳴効果によって SFG 信号が増大する。つまり、SFG 分光法は高感度で界面の振動スペクトルを得る手法である。ここでは SFG による単分子層やポリマーブラシの界面分子構造および種々の界面に存在する水の構造評価について紹介する。

[実験] SFG 測定はピコ秒 Nd:YAG レーザーを光源とし、532 nm の可視光と OPG/OPA/DFG システムで生成した波長可変の赤外光(2.6 ~ 3.6 μm)を試料表面に集光させ、発生した SFG 光を光電子増倍管により検出した。試料としては、熔融石英プリズム基板上にシランカップリング反応により作製した単分子層やアルキル化ポリビニルピリジン (Cn-PVP) を 4 級化反応により固定したポリマーブラシ、金属表面に自己組織化法で作製したチオール単分子層、PVA ゲル、さらに金属薄膜電極を用いた。

[結果] 1. ポリマーブラシの構造: 図 2 は炭素数 6 の分子鎖をもった PVP (C6PVP) の 種々の環境下での SFG スペクトルである。乾燥窒素中(a)では側鎖末端のメチル基の対称伸縮及びフェルミ共鳴に帰属されるピークが各々 2879 cm^{-1} と 2940 cm^{-1} に、ま

たピリジン環の芳香族 CH 伸縮に帰属されるブロードなピークが 3030-3070 cm^{-1} に見られる。なお、2859 cm^{-1} と 2913 cm^{-1} 付近のショルダーはメチレン基の対称及び非対称伸縮に帰属される。この試料を飽和水蒸気に接触させる(b)と、メチル基由来のピーク強度の減少とメチレン基由来のピーク強度の増加が見られ、側鎖の配向性が低下した。なお 2968 cm^{-1} のピークはメチル基の非対称伸縮である。3100 cm^{-1} にかけてのブロードなピークは水のピークであり、表面に水が存在する事を示している。さらに試料を液体の水に接触させる(c)と、スペクトルは劇的に変化し、CH 領域のピークは完全に消滅し、水に起因するピークのみが見られた。乾燥窒素を導入し、表面の水を取り除く(d)と再び CH に由来するピークが観測され、側鎖の配向が元に戻る事を示している。OH 領域の SFG スペクトルに基づき界面の水の構造についても考察する。

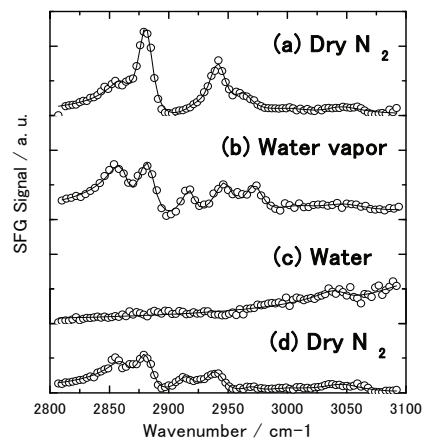


図 2 炭素数6の分子鎖をもった PVP の種々の環境での SFG スペクトル(CH 領域)。

2. PVAゲル／石英界面の水の構造：関節の動きは非常に低い動的摩擦係数によって特徴づけられる。PVA ゲルはその生体物質と近いオーダーの摩擦係数を持つ物質である。この低い摩擦係数には、ゲル表面の水が強く関連していると考えられている。PVA ゲル／熔融石英プリズム界面水のOH伸縮振動領域のSFGスペクトルを純水中で測定した。ゲルがプリズムに接触していない状態では、”ice like”と呼ばれる水素結合が強い水に帰属される3200 cm^{-1} 付近のピークと、”liquid like”と呼ばれる水素結合が弱い水に帰属される3400 cm^{-1} 付近のピークがほぼ同じ強度であったのに対し、ゲルを石英プリズムに押しつけ加圧すると、3400 cm^{-1} 付近のピーク面積の相対的な増加がみられ、水素結合の弱い水がゲル界面の低摩擦性に関連していることを示唆している。

3. 金属電極／水溶液界面の水の構造：スパッタ法により熔融石英プリズムに作製した白金および金の薄膜（膜厚約10 nm）を電極とし、内部反射法でSFG測定を行った。白金電極では”ice-like water”が、一方金電極では”liquid-like water”が強く観測され、電極による水の配向性の違いが明らかとなった。また、SFG強度は界面の水分子の配向性を反映しており、いずれの場合もPZC付近でSFG強度の極小が観測され、界面の水の構造変化が電極表面の電荷によって引き起こされている事が分かった。

[結論] 界面分子構造評価における SFG 分光の有用性についていくつかの例で示した。

[文献]

- [1] S. Ye, S. Nihonyanagi, K. Uosaki, *Chem. Lett.* (2000) 734.
- [2] S. Ye, S. Nihonyanagi, K. Uosaki, *PCCP*, **3** (2001) 3463.
- [3] S. Nihonyanagi, D. Miyamoto, S. Idojiri, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 7034.
- [4] S. Nihonyanagi, S. Ye, K. Uosaki, L. Dreesen, C. Humbert, P. Thiry and A. Paremans, *Surf. Sci.*, **573** (2004) 11.
- [5] H. Noguchi, T. Okada, Kohei Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, (2006) 15055.