

## ヘテロダイン振動和周波発生(HD-VSFG)分光法による

## 界面水分子の絶対配向の決定

(理研・田原分子分光研究室) ○二本柳聡史、山口祥一、田原太平

【序】帯電した界面の水分子構造を理解することは電気化学、コロイド界面化学、生物科学の広い範囲において本質的に重要な課題であり、古くから議論されている。界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生(VSFG)分光法は表面分子種の同定および分子の配向角を決定する目的で広く用いられている。それに加えて VSFG は表面分子種の絶対配向、即ち、配向の上向き/下向きを決定することも原理的に可能である。しかしながら従来の VSFG 分光法では光の強度、つまり光電場の二乗を計測するため、2 次の非線形感受率( $\chi^{(2)}$ )が本来持っている位相情報、即ち $\chi^{(2)}$ の符号の情報を得ることはできない。この問題を解決する方法としていくつかの干渉法が考案されている<sup>1,2</sup>。しかしながらそのような干渉 VSFG を用いた研究例はその技術的困難のためいまだ非常に少ない。本研究では、当研究室において開発されたヘテロダイン電子共鳴和周波 (HD-ESFG) 分光法<sup>3</sup>を基にして、ヘテロダイン検出の振動和周波発生(HD-VSFG)分光法を開発した。この新しい分光法を用いて、帯電した界面のモデルであるイオン性界面活性剤水溶液と空気の界面における水分子の絶対配向を HD-VSFG で調べた。その結果、界面活性剤の電荷の正負によって水分子の配向が反転していることが分光的に初めて明らかとなった。

## 【実験】

狭帯化した可視光 ( $\omega_1$ ) と広帯の赤外光( $\omega_2$ )を入射光とするマルチプレックス方式の VSFG 分光装置を構築した。図 1 にその光学系の概略を示す。まず $\omega_1$ (中心波長 795nm、線幅 $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ 、平均パワー $\sim 6 \text{ mW}$ )と $\omega_2$ (中心波長 $\sim 2900 \text{ nm}$ 、線幅 $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 、平均パワー $\sim 18 \text{ mW}$ )の光が試料表面に入射される。試料表面で反射した $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 並びに和周波(SF)光は凹面鏡により GaAs(110)表面に再集光され、第二の SF 光(LO)が生成される。このとき試料表面で発生した SF 光のみがシリカ板を通過し、約 1.5 ps の遅延を得る。試料と GaAs に由来する

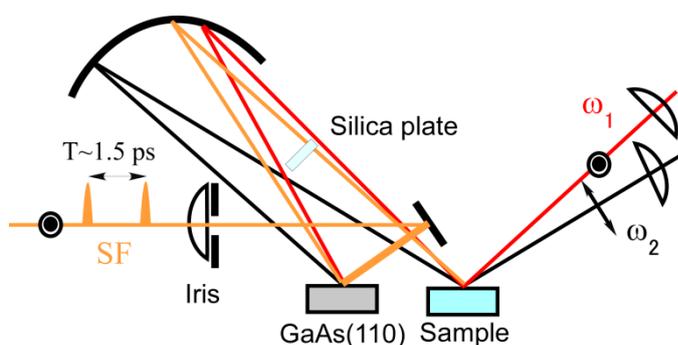


図 1. HD-VSFG の光学系の概略図

二つの SF 光による干渉パターンがマルチチャンネル検出により振動領域で検出される。得られたインターフェログラムをフーリエ解析し、水晶と GaAs のインターフェログラムで規格化することにより、試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルが得られる。このようなマルチプレックス方式の HD-VSFG は独立に 2008 年に

Benderskii らによっても報告されている<sup>2</sup>。我々の光学系は、彼らの方式<sup>2</sup>と異なり、LO を同軸上で発生させるため位相安定性が高く、 $\chi^{(2)}$ の実部と虚部を正しく計測できる。SF,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  光はそれぞれ、s-, s-, p-偏光である。実験は典型的なイオン性界面活性剤である Sodium Dodecylsulfate (SDS) 及び Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)を 10 mM 含む水溶液の表面で行った。

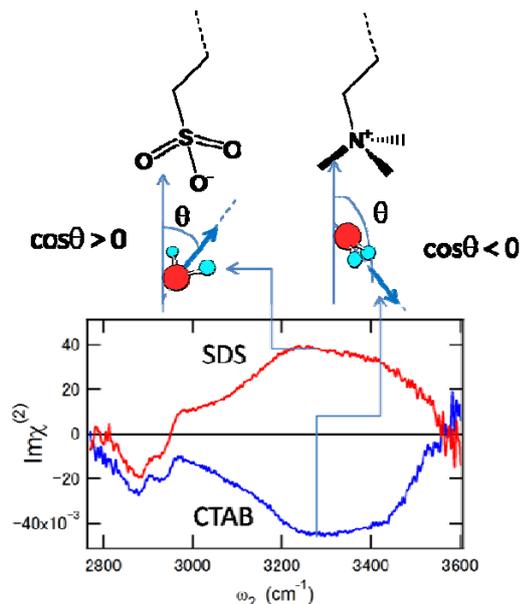


図2. 10 mM SDS(赤線)およびCTAB(青線)水溶液と空気の界面における  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル。各々の界面における水の配向の模式図を共に示す。

【結果と考察】図2に10 mM SDS(赤線)およびCTAB(青線)水溶液と空気の界面における $\chi^{(2)}$  スペクトルの虚部を示す。2800~3000  $\text{cm}^{-1}$ に炭化水素のCH伸縮振動<sup>4</sup>、3000~3600  $\text{cm}^{-1}$ にブロードな水のOH対称伸縮振動<sup>5</sup>が観測された。一見してわかるようにSDSとCTABの界面では水のOH伸縮に由来する $\chi^{(2)}$ の符号が異なっている。われわれの実験条件においては $\chi^{(2)}$ の符号は $\cos\theta$ の符号と一致する。ここで $\theta$ は水の平均配向角で図2に示すように、表面法線と水のOH対称伸縮振動の遷移双極子モーメントが成す角と定義される。したがって、SDS溶液界面では水分子はその水素を上側に向けて配向しており、CTAB溶液界面では水分子はその水素を下側に向けて配向していることが実験的に明らかとなった。一方、CH伸縮に由来する $\chi^{(2)}$ は符号が等しくスペクトル形状もよく似ていることからSDSとCTABの炭化水素鎖の構造が似ていることを示唆している。

## References ;

- (1) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Chen, C. Y.; Shen, Y. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10056-+.
- (2) Stiopkin, I. V.; Jayathilake, H. D.; Bordenyuk, A. N.; Benderskii, A. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2271.
- (3) 本討論会の予稿 4P086
- (4) Gragson, D. E.; McCarty, B. M.; Richmond, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6144.
- (5) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Tian, C. S.; Shen, Y. R., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 096102.