

ヘテロダイン検出 VSFSG 分光法を用いた電気二重層構造の研究

(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】帯電した界面の分子構造を理解することは科学の広い範囲において本質的に重要な課題である。帯電した界面の近傍には溶液中の反対電荷をもつイオンが引き寄せられ、表面電荷、溶媒分子(通常は水)および対イオンからなる電気二重層を形成する。電気二重層は電気化学反応やたんぱく質などのマクロイオンの構造を考える上で重要であるが、電気二重層内の水の構造については不明な点が多い。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(VSFSG)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。しかしながら、従来の VSFSG 分光法では 2 次の非線形感受率の二乗($|\chi^{(2)}|^2$)を計測するため、 $\chi^{(2)}$ が本来持っている符号の情報を得ることはできない。また、水の OH 伸縮領域のように、 $|\chi^{(2)}|^2$ が重なり合う複数の共鳴項および非共鳴項をふくむ場合は正確なピーク分離が困難であり、 $|\chi^{(2)}|^2$ とバルクの吸収スペクトル($\chi^{(1)}$ の虚部)を直接比較することが難しくなる。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¹。我々は、マルチプレックス方式の VSFSG 分光法と干渉法を組み合わせ、独自の光学配置に基づくヘテロダイン検出 VSFSG (HD-VSFSG)分光法を開発した。この分光法を用いるとわずか数分の測定時間で $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルが良好な信号雑音比で得られる。昨年²の討論会において、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が、界面活性剤の電荷の正負によって反転していることを報告した²。この結果は表面分子種の絶対配向に敏感な複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルの長を端的に表す例である。本研究では $\chi^{(2)}$ の虚部がバルクの吸収スペクトルと直接比較可能であることを利用して界面電気二重層内の水の水素結合状態を研究した。

【実験】HD-VSFSG 分光法の詳細は既報の通りである²。SF, ω_1, ω_2 光はそれぞれ、s-, s-, p- 偏光である。実験は典型的な界面活性剤である 0.5 mM Sodium Dodecylsulfate (SDS)あるいは 0.1 mM Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)を含む水溶液の表面で行った。同位体希釈

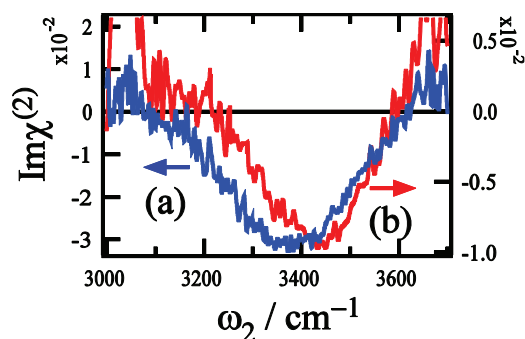


図 1. 0.1 mM CTAB HOD 溶液(15% H₂O/85% D₂O)と空気の界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$. (a)(青線)NaCl を含まない。(b)(赤線) 0.5 M NaCl を含む。

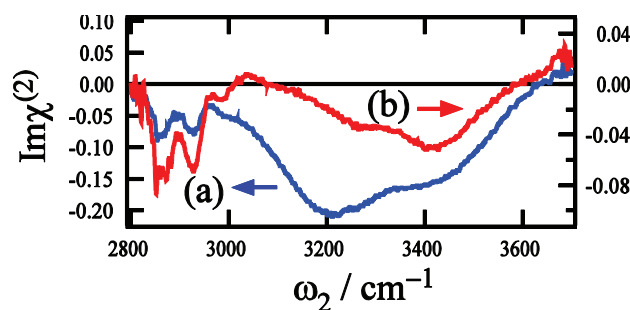


図 2. 0.1 mM CTAB H₂O 溶液と空気の界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$. (a)(青線)NaCl を含まない。(b)(赤線) 1 M NaCl を含む。

の実験には、軽水と重水(体積比 3 : 17)を混合して得られる H₂O: HOD: D₂O = 1: 11: 32 の組成をもつ水を用いた。ここに示す試料の $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で規格化してある。

【結果と考察】

通常の水(H₂O)の OH 伸縮領域の振動スペクトルはフェルミ共鳴の効果³および反対称モードの寄与により議論が非常に複雑である。本研究では、そういった複雑性を軽減するために重水で薄めた軽水溶液を測定した。この場合、OH バンドを与える主要な同位体は HOD 種であり、より簡単な議論が可能となる。図 1 に空気と 0.1 mM CTAB の HOD 溶液(H₂O: HOD: D₂O = 1: 11: 32)の界面における $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部(Im $\chi^{(2)}$)を示す。(a、青線) 3400 cm⁻¹付近に負のブロードな OH バンドが観測された。この OH バンドの中心波数とバンド幅はバルクの HOD の赤外吸収およびラマンスペクトルによく似ている⁴。純水の表面においては、3300 cm⁻¹付近に正のバンドが観測されることを Shen らが報告している。彼らはこのバンドをバルクにはない“ice-like”な構造と関係付けている⁵。しかし、図 1 の帯電した界面においてはそのバンドは観測されない。従って、バルクイオン濃度が低いときは、帯電した界面における水の水素結合構造はバルクの純水中のそれと類似していると考えられる。また、この系に 0.5 M NaCl を加えると赤線のようになり高波数シフトを示した。これはバルクの 6 M NaCl HOD の赤外吸収によく似ている⁴。従ってバルクイオン濃度が高いときは、帯電した界面における水の水素結合構造がバルクの濃塩水中のそれと類似していると考えられる。従来は H₂O の VSFG スペクトル解析に基づいて、(純水表面のみならず)帯電した界面の水においても“ice-like”構造と“liquid-like”構造が共存するという説が主流であった。しかし、今回の結果はこれとは異なり、高密度に帯電した界面においては、界面の水の水素結合構造はバルクの液体状態に非常に近いことを強く示唆する。このことは同時に、図 2 に示す 0.1 mM CTAB H₂O 溶液の Im $\chi^{(2)}$ に見られる二つの OH バンドは異なる二つの構造(“ice-like”, “liquid-like”)に由来するものではないことを意味している。

References ;

- (1) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Chen, C. Y.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10056.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Sovago, M.; Campen, R. K.; Wurpel, G. W. H.; Muller, M.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 173901.
- (4) Kropman, M. F.; Bakker, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 741.
- (5) Tian, C. S.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790.