

## ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法による

## 気水界面の水の構造解析

(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】界面の水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。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)分光法は界面水の分子情報を得ることができるほとんど唯一の方法である。しかしながら、従来の VSFG 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<sup>1</sup>。我々は、マルチプレックス方式の VSFG 分光法と干渉法を組み合わせて、独自の光学配置に基づくヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG)分光法を開発した。この分光法を用いると $\chi^{(2)}$ 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。

我々は昨年までの討論会において、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構造について報告した。まず、帯電した界面における水の絶対配向は、界面活性剤の電荷の正負によって反転している<sup>2</sup>。この結果は表面分子種の絶対配向に敏感な複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルの特長を端的に表す例である。また分子内カップリングの効果を除去するために同位体希釈した水(HOD)を利用して水素結合構造について考察した。その結果、帯電した界面においては HOD の $\chi^{(2)}$ の虚部は基本的に一つのブロードなバンドを示し、このピーク位置はバルクの赤外吸収とよく一致した。 $\chi^{(2)}$ の虚部はバルクの吸収スペクトルと直接比較可能であるから、帯電した界面における水の水素結合状態はバルクのそれに近いことが明らかとなった<sup>3</sup>。

一方、純水表面の水の構造については $\chi^{(2)}$ スペクトルが正と負の二つのブロードなバンドを示し、解釈が定まらないため未だ決着がついていない。本研究では純水表面における水の $\chi^{(2)}$ スペクトルの同位体希釈の実験結果を通して正しいスペクトルの解釈を与える。

【実験】HD-VSFG 分光法の詳細は既報の通りである<sup>2</sup>。SF,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  光はそれぞれ、

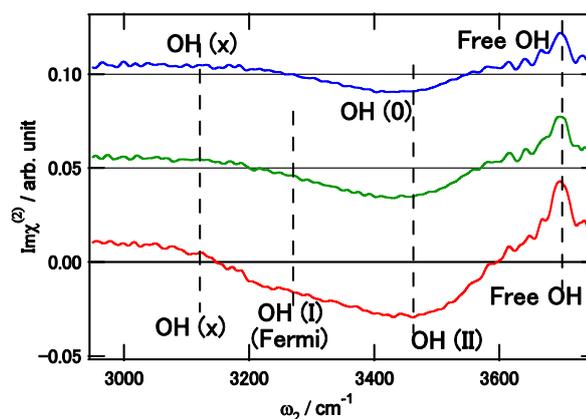


図 1. 下から順に、純 H<sub>2</sub>O (赤線)、44% H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O:HOD:D<sub>2</sub>O = 19.3:49.3:31.3%, 緑線)、25% H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O:HOD:D<sub>2</sub>O = 6.3:37.5:56.3%, 青線)と空気の界面における Im $\chi^{(2)}$ 。緑線と青線に 0.05 ずつオフセットを与えてある。

s-, s-, p-偏光である。実験は純水(mili-Q 水)または重水(NMR 用 99.9%) をそのままあるいは混合して行った。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】

図1に示すように通常の水(H<sub>2</sub>O)のOH伸縮領域の振動スペクトルは3200 cm<sup>-1</sup>以下の領域に正のブロードなバンド(OH(x))、3450 cm<sup>-1</sup>付近に負のブロードなバンド(OH(II))、3700 cm<sup>-1</sup>付近に正の比較的シャープなバンド(Free OH)が観測される。さらに、負のブロードなバンドをよく見ると3250 cm<sup>-1</sup>付近にショルダー(OH(I))がある。このうち3700 cm<sup>-1</sup>付近のバンドは水の最表面に存在する水素結合していない水のOHに帰属されている。そのほかのブロードなバンドについては帰属が定まっていない。同位体希釈すると、負のOH(I)とOH(II)が徐々に合流して、25% H<sub>2</sub>O (青線)においては3430 cm<sup>-1</sup>付近の一つの負のブロードなバンド(OH(0))になる。このことから、OH(I)とOH(II)が主としてフェルミ共鳴<sup>4</sup>により分裂したものであることがわかる。BonnらがホモダインのVSGFで観測した同位体希釈における二つのバンドの合流はこのOH(I)とOH(II)との合流である。つまりOH(0)がHODの“カップリングしていない”OH伸縮である。このバンドはバルクのHODの吸収スペクトル(3400 cm<sup>-1</sup>)よりわずかに高波数となっている。また、負符号は信号を与えている水分子が平均して下を向いていることを意味している。図1の44% H<sub>2</sub>Oのスペクトル(緑線)は25%(青線)と純H<sub>2</sub>O(赤線)の線形結合でほぼ完全に再現することができる。このことから純水の $\chi^{(2)}$ スペクトルに及ぼす分子間カップリングの寄与が無視できるほど小さいことがわかった。

一方、低波数側の正のバンド(OH(x))は、OH(0)と符合が異なるためフェルミ共鳴ではありえない。Shenらはこのバンドを上向きに配向した水によるものであるとしている。また、このバンドが氷と同程度に低波数シフトしていることから、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<sup>5</sup>。それに対して、森田らは、MDシミュレーションの結果から、水表面に存在する下向きの水とそれに横から配位した水が作り出す局所電場の影響によるものと結論している<sup>6</sup>。これらの帰属を含めて気水界面における水の分子構造について総合的に議論する。

### References ;

- <sup>1</sup> N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen, and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc* **129**, 10056 (2007).
- <sup>2</sup> S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
- <sup>3</sup> S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc* **132**, 6867 (2010).
- <sup>4</sup> M. Sovago, R. K. Campen, G. W. H. Wurpel, M. Muller, H. J. Bakker, and M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 173901 (2008).
- <sup>5</sup> C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc* **131**, 2790 (2009).
- <sup>6</sup> T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16299 (2009).