

## ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と

## 界面水分子の構造とダイナミクスの解明

(理研 田原分子分光研究室) 二本柳聡史

## Development of heterodyne-detected VSFG spectroscopy and elucidation of structure and dynamics of interfacial water

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) S. Nihonyanagi

## 【序】

界面の物理的・化学的性質を理解することは、基礎・応用を問わず広範な分野において大変重要である。我々は、従来法とは異なる新しい界面選択的非線形分光法の開発を行い、それを用いて最も基本的な液体界面である水界面の配向と水素結合構造について新しい知見を得た。さらにこの測定法を時間分解測定に拡張し、水界面におけるフェムト秒領域のダイナミクス測定に成功した。講演では我々の水界面に関する研究成果をまとめて報告する。

## 【ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発】

二次的非線形光学効果には“反転対象性が破れている領域でのみ生じる”という原理的な性質があり、このため、二次非線形分光は選択的に界面分子のスペクトルを測定できるという特長がある。特に、界面の振動スペクトルを得ることができる振動和周波発生 (VSFG) 分光法は界面の研究に広く用いられている。しかしながら、従来の VSFG 分光法では界面で発生する非線形信号光の強度をそのまま測定するため、得られる情報は二次的非線形感受率の二乗 ( $|\chi^{(2)}|^2$ ) であった。すなわち、分子本来の情報である  $\chi^{(2)}$  自身の情報は得ることはできず、これが大きな問題になっていた。例えば、 $\chi^{(2)}$  の符号には界面での分子の上向き/下向き配向が直接反映されるが、この情報は  $|\chi^{(2)}|^2$  を測定する従来法では失われてしまう。また、自乗によって現われる異なる信号間の干渉は大きくスペクトルを歪ませ、これによって多くの誤った解釈が生まれていた。我々は、これらの問題を一挙に解決する新しい方法、すなわち信号光の電場の強度と位相を測定できる HD-VSFG 分光法を開発した(図 1 上部)<sup>1</sup>。この方法では、帯域の広いフェムト秒赤外パルスを用いて界面から和周波光を一度に生じさせ、これと参照光とを位相を制御しながら干渉させる。これによって一度に広い振動数領域で信号電場の強度と位相を検出し、界面分子の  $\chi^{(2)}$  の実部と虚部のスペクトル測定を実現した。

## 【水界面の極性配向と水素結合構造】

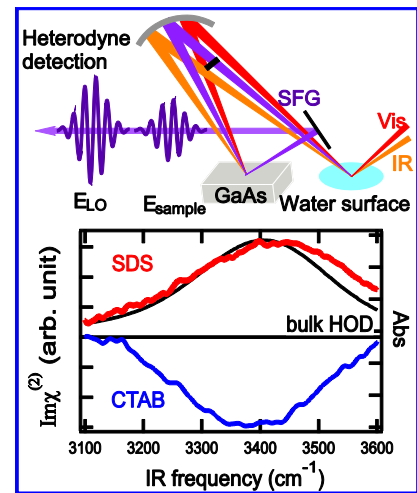


図 1 HD-VSFG 測定の光学配置の概要 (上)。界面活性剤により帯電した水表面の  $\chi^{(2)}$  スペクトルの虚部 (下)。赤線は負に帯電した界面、青線は正に帯電した界面に対応する。黒線はバルク水の吸収スペクトル。いずれの実験も重水で希釈した軽水(HOD)を用いて行った。

開発した HD-VSFG 分光法を、種々の水界面の基本問題に適用して、きわめて本質的な知見を得た。第一に $\chi^{(2)}$ の符号情報を活用して、帯電した水界面において、水分子は界面が正に帯電している場合には酸素分子を上向きに、負に帯電しているときは水素原子を上向きにと、界面電荷の正負によって反転することを実験的に証明した(図 1 下部)。これは古くから知られている水のフリップフロップモデルの正当性を分光学的に初めて直接証明した研究である。第二に、 $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルが赤外吸収スペクトルと直接比較可能であることを利用して、帯電した水界面の水の水素結合状態はバルクの液体状態に非常に近いことを示した<sup>2</sup>。さらに純水と空気の界面については、実験による $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルと理論計算による $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルを比較することによって、界面水平方向において非常に強い水素結合で結ばれた水のペアが存在することを示した<sup>3</sup>。これらの水界面においては、従来法による研究によって、四面体構造を持つ水素結合構造、いわゆる“氷的な水”が存在すると言われていたが、我々は明確なデータによってこの考えが誤っていることを示した。

#### 【水界面におけるフェムト秒領域の振動ダイナミクス測定】

以上は水界面の静的な構造に関する研究であるが、これを光励起と組み合わせることによって、界面の動的性質に関する情報を得ることができる。 $|\chi^{(2)}|^2$ を測定する従来法においてもいくつかの先進的な研究グループから時間分解測定の報告があるが、干渉によるスペクトル歪みなどによって界面のダイナミクスを明快に理解することができないため、液体界面の超高速ダイナミクスの研究はほとんど未開拓である。我々は、HD-VSFG 法と赤外光励起を組み合わせることで時間分解 HD-VSFG 法を実現し、世界で初めて界面の水の振動励起状態のフェムト秒領域の時間変化を $\chi^{(2)}$ スペクトルの時間変化として観測することに成功した<sup>4</sup>。この結果、水界面に存在する異なる強度の水素結合構造がフェムト秒領域で相互変換している様子が初めて直接的に観測された。さらに、励起赤外波数依存性を測定することによって、図 2 に示すような水の 2 次元 HD-VSFG 測定を世界で初めて実現した<sup>5</sup>。

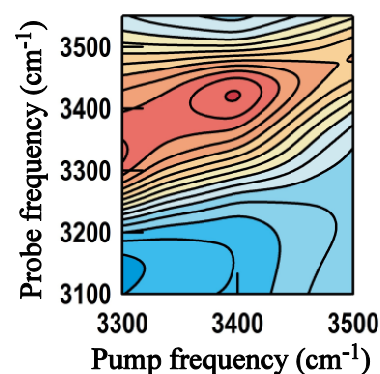


図 2 界面活性剤により正に帯電した水表面の遅延時間 0 における 2D-HD-VSFG スペクトル。赤が正の変化、青が負の変化を表す。

【謝辞】本研究は全て理化学研究所田原分子分光研究室において行われました。共同研究者である田原太平主任研究員、山口祥一専任研究員、J. A. Mondal 博士、P. C. Singh 博士に感謝します。

#### References ;

- (1) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867.
- (3) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (4) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 758.
- (5) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706.