

2B01

ヘテロダイン検出和周波発生分光による水表面のフリーOHの研究： 同位体希釈と電気二重層の効果

(埼玉大院・理工) ○鈴木雄大, 野嶋優妃, 山口祥一

Heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy of free OH at the vapor/water interface: effect of isotopic dilution and electric double layer

(Saitama Univ.) ○Yudai Suzuki, Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi

【序】二つのバルク相によって挟まれた界面では、特異的な物質移動や化学反応が進行していると考えられており、様々な分野において重要な役割を果たしている。したがって、界面の構造やダイナミクスを分子レベルで理解することは極めて大切である。最も重要な界面の一つである水/空気界面における水分子の構造は、和周波発生 (SFG) 分光法を用いて多くのグループにより研究されてきた¹⁻³⁾。水/空気界面には、フリーOHと呼ばれる水素結合していないOH基が存在することがわかっている。フリーOHのバンドは非常に鋭いため、その正確なバンド形を決定するためには高い波数分解能が必要である。これまで報告されている高分解能の水/空気界面のフリーOHのスペクトルは、二次非線形光学感受率 ($\chi^{(2)}$) の絶対値の二乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) のスペクトルのみであり、 $|\chi^{(2)}|^2$ から $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) を得るにはフィッティング解析が必要であるため、正確な $\text{Im}\chi^{(2)}$ は得られていなかった¹⁾。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ を直接測定する位相敏感 SFG 分光法やマルチプレックスヘテロダイン検出 SFG 分光法により、水/空気界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ は報告されているものの、フリーOHの正確なバンド形を得るには波数分解能が不十分であった^{2,3)}。我々は、約 4 cm^{-1} という高い波数分解能を有する、シングルチャンネルのヘテロダイン検出 SFG 分光計を開発した⁴⁾。この分光計を用いて水/空気界面のフリーOHの波数領域を詳細に測定して得られたスペクトルには、よく知られたフリーOHに加えて、これまでに報告されていないバンドが観測された。我々は、このバンドの帰属の仮説を立て、検証実験を行っている。

【実験】可視 ω_1 光 (波長 532 nm, バンド幅 3 cm^{-1}) と赤外 ω_2 光 (波数 $2800 - 3800\text{ cm}^{-1}$, バンド幅 4 cm^{-1}) を y-cut 水晶に集光し ω_1 と ω_2 の和周波光を発生させ、局部発振 (LO) 光とした。可視光, 赤外光, LO 光を超純水, 同位体希釈水, NaI 水溶液の表面に集光し和周波光を発生させた。y-cut 水晶を回転させることで、LO 光の電場の位相を反転してヘテロダイン検出を行った。実験系を窒素ページし、酸素濃度 3.9%以下の雰囲気下で測定を行った。OH 伸縮の波数領域では非共鳴である重水を測定し、サンプルのスペクトルを重水のスペクトルで規格化した。偏光配置は、和周波光が S 偏光, 可視光が S 偏光, 赤外光が P 偏光とした。

【結果と考察】水/空気界面のフリーOHの共鳴波数領域 ($3580 - 3800\text{ cm}^{-1}$) を約 2 cm^{-1} おき

に測定して得られた $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを図 1(a)に示す。バンド形は非対称であることがわかる。得られたバンドは、 3697 cm^{-1} の鋭いバンドと 3640 cm^{-1} のブロードなバンドからなることがわかった。 3697 cm^{-1} のバンドは、一つのフリー-OH をもった水分子のフリー-OH の伸縮振動に帰属することができる。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ の正の符号は、フリー-OH が H 原子を空気側に向けていることを意味する。 3640 cm^{-1} のバンドはこれまでに報告されていなかったものである。OH 伸縮振動は、水素結合が強いほど波数は低く、バンド幅が広がるということが知られている。 3640 cm^{-1} のバンドは、フリー-OH よりも低波数側に位置しブロードであることから、図 2(a)に示すように、気相の分子と弱く水素結合をした OH であると、まずは予想することができる。

これを検証するために、軽水と重水の同位体希釈水を測定した。その結果を図 1(b)に示す。組成は、 $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{HOD}] : [\text{D}_2\text{O}] = 1 : 4 : 4$ とした。同位体希釈により 3640 cm^{-1} のバンドはほぼ消滅している。図 2(a)の弱い水素結合であれば、同位体希釈による 3640 cm^{-1} のバンドの強度の減少は、 3697 cm^{-1} のそれと同一のはずである。今回の結果は、 3640 cm^{-1} のバンドは弱い水素結合をした OH では説明できず、分子間または分子内振動カップリングの関与があることを示唆している。そこで我々は、図 2(b)のような二つの OH がフリー-OH である水分子が水/空気界面に存在し、 3640 cm^{-1} のバンドはその全対称伸縮に帰属される、という仮説を立てた。このドナー OH をもたないアクセプターオンリーの水分子は、小さなサイズのプロトン化水クラスターの赤外吸収スペクトルでは 3640 cm^{-1} に全対称伸縮のバンドを示すことが既に報告されている⁵⁾。講演では、NaI 水溶液を測定した結果についても報告する。

【参考文献】 1. Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2313.

2. C. S. Tian, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 2790.

3. S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. K. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 16875.

4. S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 034202.

5. M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science* **304** (2004) 1134.

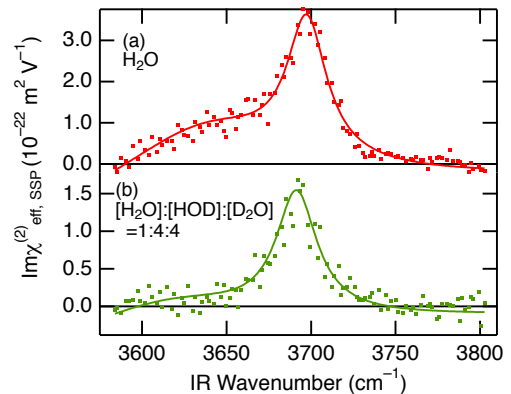


図 1(a) 軽水/空気界面および(b)同位体希釈水/空気界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。

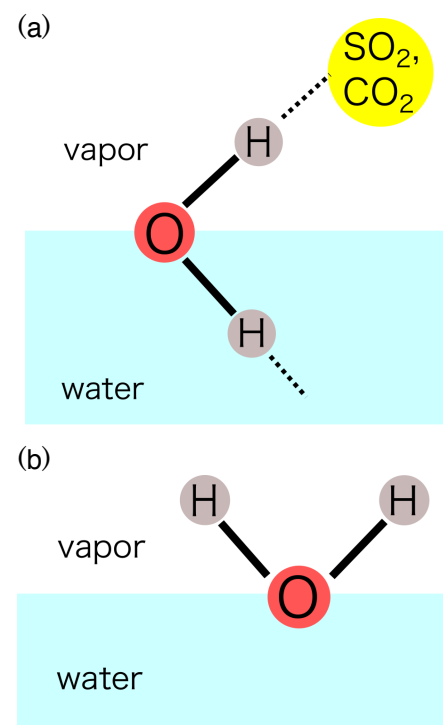


図 2(a) 空気中の SO_2 や CO_2 などと弱く水素結合を形成した OH 基と、H 原子を液相側に向けた OH 基を有する水分子。点線は水素結合を表す。(b) 水分子中の OH 基が二つともフリー-OH である水分子。