

固液界面観測のための  
ヘテロダイン検出全内部反射振動 SFG 分光装置の開発  
(筑波大学大学院数理物質科学研究科) ○竹下尚樹、奥野将成、石橋孝章

Development of heterodyne-detected total internal reflection VSFG  
spectrometer for solid-liquid interfaces

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

○Naoki Takeshita, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

【序】全内部反射振動 SFG (TIR-VSFG) 分光法は、固体/液体界面の分子構造の研究の強力な手法である。線形分光法では、固液界面を形成する2つの媒質の大きな信号が存在するため、界面選択的に情報を得ることが困難であるが、二次の非線形光学過程に基づく VSFG 分光法は反転対称性の破れた場所からのみ信号光が発生するという界面選択性を持つ。これに加え、プローブ入射光を臨界角に近い角度で入射する全内部反射配置を取れば信号光強度の増大が生じ、固液界面の振動スペクトルをより高感度に測定することができる。TIR-VSFG 分光は、プリズムを基板として作製した脂質膜と水の埋もれた界面などの固液界面の研究に応用されてきたが、信号電場の位相情報が測定できるヘテロダイン検出[1]との組み合わせは、これまで達成されていなかった。我々は、はじめてヘテロダイン検出を採用した高感度なヘテロダイン検出(HD-)TIR VSFG 分光装置を開発した。ヘテロダイン検出により、固液界面の振動スペクトルを複素スペクトル( $\chi^{(2)}$ スペクトル)として高感度に測定し、従来法であるホモダイン検出では得ることが困難であった分子配向についての情報を取得することに成功した。

【原理と実験】図 1 に本研究で開発した装置の光学配置を示す。可視・赤外プローブ光および局部発振器(LO)を試料面である  $\text{CaF}_2$  製半円筒プリズム( $\phi 20$ )の底面に入射し、発生した SFG 信号光と LO との干渉信号を CCD 検出器で検出した。LO には  $y$ -cut 水晶板から発生させた SFG 光を用いた。

図 2 に  $\text{CaF}_2$ /水界面からの SSP 偏光配置(左から SFG 信号光、可視光、赤外光の偏光を表す)における信号光電場にかかるフレネル係数を、可視光の入射角に対してプロットした。全内部反射配置では、信号光および LO の電場にかかるフレネル係数の振幅が増大し、信号光の検出感度が向上する。しかし同時に、全内部反射配置においてフレネル係数は複素数となる。HD-TIR VSFG 分光で得られる信号の位相には、

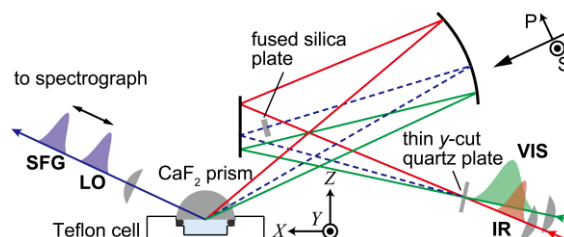


図 1. HD-TIR VSFG の光学配置図。

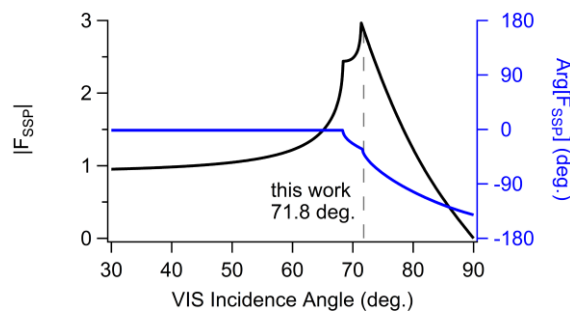


図 2.  $\text{CaF}_2$ /水界面からの SSP 偏光配置における信号光電場にかかるフレネル係数の振幅(黒、左軸)・位相(青、右軸)の、可視光(760 nm)の入射角依存性。赤外光( $3.4 \mu\text{m}$ )の入射角は  $60^\circ$  で固定した。

試料の $\chi^{(2)}$ の位相に加え、このフレネル係数の位相が含まれる。本研究では、実験条件に基づいて計算したフレネル係数の位相の寄与を、得られた信号から取り除いた。

また、HD-TIR VSGF 信号の位相の基準として、プリズム底面の一部に蒸着した銀の信号を利用した。試料の信号を銀の信号で規格化したのち、銀の持つ $\chi^{(2)}$ の位相の寄与を取り除くことで、試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。銀の $\chi^{(2)}$ の位相は周波数依存性を無視し、CaF<sub>2</sub>/空気界面の信号の位相を0°と仮定してこれを基準として決定した。

開発した装置を用い、CaF<sub>2</sub>プリズムと陰イオン性界面活性剤 sodium dodecyl sulfate (SDS、図 3a) 水溶液の界面に対して、波長 760 nm の可視光を用いて SSP 偏光配置で測定を行った。

【結果と考察】図 3b に、さまざまな濃度の SDS 水溶液について得られた CaF<sub>2</sub>/SDS 水溶液 (pH 6) 界面の  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  スペクトルを示す。Richmond らは、ホモダイナミック検出 TIR-VSGF 分光により得た CaF<sub>2</sub>/SDS 水溶液界面の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルにおける、SDS 由来の CH 伸縮振動バンドと水分子由来の OH 伸縮振動バンドの干渉から、それぞれの分子の配向を推定した[2]。しかし、このようなバンド間の干渉を利用した方法では、アルキル部分と水の相対的配向しか決定できない。一方、本研究では HD-TIR VSGF 分光法を用いて、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  スペクトルにおける振動バンドの符号から分子の配向を直接決定した。まず、CaF<sub>2</sub>/純

水界面 (黒線) では  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  に OH 伸縮振動に由来する負のバンドが表れている。この符号は、界面の水分子が水素原子を水相側に向けて配向していることを示している[1]。これは pH 6 では CaF<sub>2</sub> 表面で F<sup>-</sup> が水相に溶解して Ca<sup>2+</sup> が過剰となり、界面が正電荷を帯びていることによると説明できる。一方、CaF<sub>2</sub>/SDS 水溶液界面では  $\sim 2874$  および  $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$  に SDS のアルキル鎖の末端メチル鎖に由来する CH 伸縮振動バンドが観測され、その振幅は SDS の濃度の上昇に伴い増大した。このことは、SDS が界面に会合していることを示唆している。さらにそれらのバンドの正の符号は、メチル基を水相側に向けた SDS がより多く存在することを意味している。この CH 伸縮振動バンドの振幅の増大と同時に、OH 伸縮振動バンドの符号が負から正に変化した。この符号の変化は、SDS の濃度が高いときは SDS が会合し、ヘッドグループの電荷により界面において負電荷が過剰となり、水分子が水素原子をプリズム側に向けた配向に変化することによると説明できる。

本研究では、はじめて HD-TIR VSGF 分光装置を開発した。CaF<sub>2</sub>/SDS 水溶液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルを複素スペクトルとして高感度に測定し、従来法では困難であった分子の絶対配向の決定に成功した。今後 HD-TIR VSGF 分光法により、固液界面や埋もれた界面におけるより複雑な系の分子構造についても詳細な知見が得られると期待できる。

#### 【参考文献】

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).  
 [2] K. A. Becraft, F. G. Moore, and G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3675 (2003).

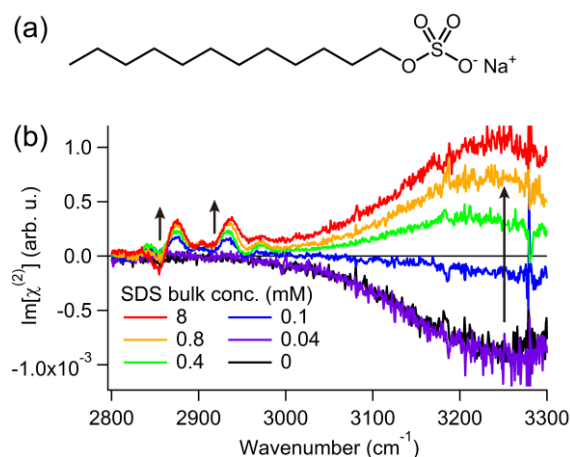


図 3. (a) SDS の分子構造。(b) CaF<sub>2</sub>/SDS 水溶液 (pH 6) 界面の  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  スペクトルの SDS のバルク濃度依存性。偏光配置は SSP。