

1P060

帯電したシリカ/水溶液界面のヘテロダイン検出振動和周波発生分光： ヘルムホルツ層内部の水構造

(理研・田原分子分光¹, 理研・光量子工学領域²) ○浦島周平¹, 二本柳聡史^{1,2}, 田原太平^{1,2}

Vibrational signature of water molecules at charged silica/aqueous interface revealed by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy: water structure inside the Helmholtz layer

(Molecular spectroscopy lab., RIKEN¹, Ultrafast spectroscopy research team, RAP²)

○Shu-hei Urashima¹, Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, Tahei Tahara^{1,2}

【序】 荷電界面において溶液側に生じる電気二重層は、イオンが界面に最近接したヘルムホルツ層(HL)と、界面から離れるにつれイオン濃度が指数関数的に減少していくグイ-チャップマン層(GCL)とで構成されている。これら電気二重層内に存在する水分子は、界面の影響によりバルクとは異なる配向や水素結合を持つと考えられる。水の構造や水素結合強度の解析には振動スペクトル測定が有効であるが、通常の分光測定では圧倒的に多く存在するバルク分子が検出されてしまうため、界面分子由来の信号を分離することは困難である。

このような界面分子の構造を解析する手段として、当研究室で開発したヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法は有力な手法の一つである[1]。HD-VSFG 分光法は界面選択的な振動分光法であり、バルクの吸収スペクトルに相当する非線形感受率の虚部 $[\text{Im } \chi^{(2)}]$ を実験的に決定できる。従来は空気/水界面のような“露出した”界面にしか適用できなかったが、最近我々はこの分光法を透明な固液界面へと適用することに成功した[2]。ただし和周波発生分光法には、界面が帯電している場合に、実質的に最表面領域とみなせる HL だけでなく、より界面から離れた GCL も観測にかかってしまうという問題がある。特に溶液のイオン強度が低い場合、GCL は 10 nm 以上の厚みを持ち得るため、得られるスペクトルは GCL の寄与が支配的になる場合がある。この問題に対して、Wen らは電気二重層理論に基づいて界面の電荷密度と GCL 中の静電ポテンシャルを計算することによって、脂肪酸/水溶液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルを HL 成分と GCL 成分に分離する手法を提案した[3]。しかし彼らの手法では、電気二重層を正しく記述できる物理モデルが不可欠であり、また界面の電荷密度といったパラメータを正確に決定しなければならない。

本研究では、GCL の厚みが溶液のイオン強度に依存することを利用して、HL の寄与と GCL の寄与とをモデルフリーに、実験的に分離することに成功した。また、これによって負に帯電したシリカ/水溶液界面における水構造を明らかにすることができたので報告する。

【実験】 本研究ではシリカ/水溶液界面の GCL の厚みを変化させるため、濃度 0, 90, 320, 1000 mM の塩化ナトリウム水溶液について測定を行った。ただしシリカ表面の電荷密度を一定に保つため、水酸化ナトリウムを用いてこれら溶液の pH を 11.7 に調整した。また、全ての溶液は同位体希釈水($\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O} = 1:8:16$)により作成した。以上の溶液と赤外グレード溶融石英基板の界面に対し、既報の通り HD-VSFG 測定を行った[2]。

【結果と考察】 図 1 は、各 NaCl 濃度における $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルである。得られたスペクトルはイオン強度によらず全領域に渡って正に現れているが、これは界面の水分子が水素原子をシリカ側

に向けて配向していることを示している[2]。塩化ナトリウムによりイオン強度を変化させると、高波数側($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$)の強度は濃度増加に伴って減少するのに対し、低波数側($\sim 3100\text{ cm}^{-1}$)の強度はほとんど変化しない。このことは、イオン強度の増大によって GCL の厚みが減少していく様子であると理解でき、塩濃度に依存する高波数側が GCL、一定のスペクトルを示す低波数側が HL の水に由来することを示唆する。またイオン強度 1M では実効的に GCL が存在しないとみなせるため、これを HL 由来のスペクトルに帰属できる。

以上のスペクトル変化をより定量的に議論する為、NaCl 濃度 0~320 mM のスペクトルから 1 M のスペクトルを差し引いたものを図 2 に示す。図 2(b)の規格化されたスペクトルから明らかなように、これらの差スペクトルにはピークシフトや形状の変化が見られず、図 1 の一連のスペクトルは単なる 2 成分の線形結合として表現できることがわかる。このことから、これらの差スペクトルは GCL 中の水に由来する振動スペクトルであると結論した。またこの結果から、本実験の濃度範囲において、NaCl は HL 及び GCL に存在する水の水素結合構造を変化させないことが示唆される。

差スペクトルの形状に着目すると、これはバルク HOD の IR スペクトルとよく一致する。このことは GCL 中の水がバルクとほとんど同じ水素結合構造を保持していることを示唆し、軽水 (H_2O) を用いた Wen らの結果[3]とも矛盾しない。これは、GCL 中の水は界面(シリカ)ではなく水分子同士で水素結合を形成するためであると考えられる。

HL 由来に帰属された 1 M のスペクトル (図 1) は、強いピークが GCL のスペクトルよりも低波数シフトしている。このことは HL 中の水がシリカと強く水素結合していることを示しており、負電荷をもった O との直接の相互作用の結果であると考えられる。

【文献】

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 204704.
 [2] A. Myalitsin, S. Urashima, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9357.
 [3] Y.-C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, C. Tian, *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **116**, 016101.

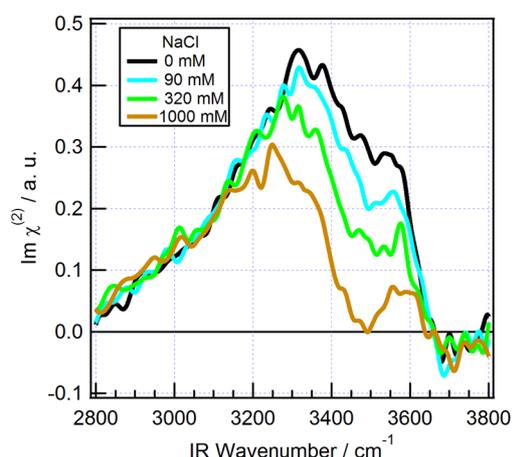


図 1. pH 11.7 におけるシリカ/NaCl 水溶液界面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトル。

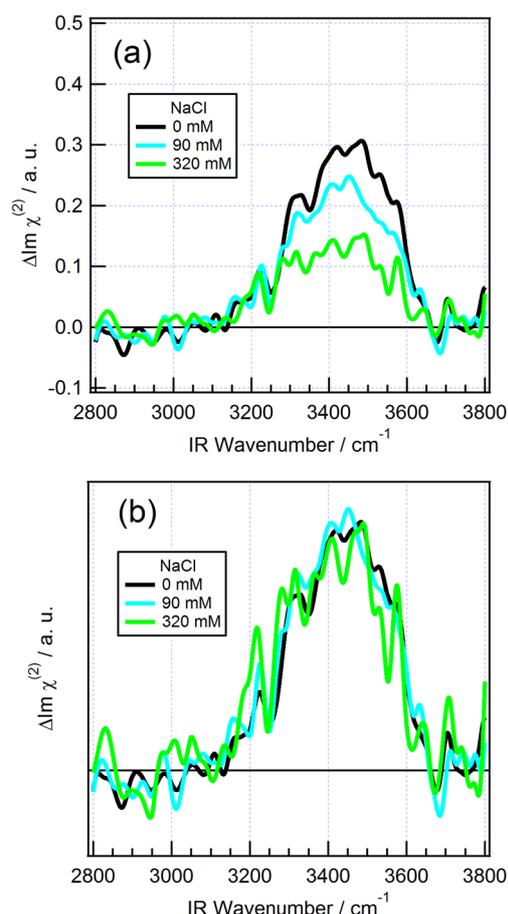


図 2. (a) 1 M の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルに対する差スペクトル。強度で規格化したものを (b) に示す。