

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測定： シリカ表面のプロトン化状態と最表面水構造

¹理研・田原分子分光, ²理研・光量子工学領域

○浦島周平¹, 二本柳聡史^{1,2}, 田原太平^{1,2}

Heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation measurements at silica/aqueous interfaces: the topmost water structure depending on the protonation state of the silica surface

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

¹ *Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN, Japan*

² *RIKEN Center for Advanced Photonics, RIKEN, Japan*

【Abstract】 Silica/aqueous interface is one of the most fundamental mineral oxide/aqueous interfaces, and a number of studies have been carried out for unveiling the interface structure. In the present study, we employed heterodyne-detected sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy to reveal water structure at the silica/aqueous interface in the presence of high concentration of sodium chloride. Because the surface silanol (SiOH) at this interface is deprotonated depending on the pH of the contact solution, we measured the HD-VSFG spectra with changing the pH from ca. 1.5 to 13. We found that the observed pH dependence of the spectra is well explained with three specific water structures on the silica surface. The relative population of these water at each pH were estimated by global fitting analysis of the spectra.

【序】 シリカ／水溶液界面は最も基本的な固液界面の一つであり、自然界、産業を問わず幅広く存在する。この界面は溶液の pH に応じて表面 SiOH が脱プロトン化することが知られており、そのプロトン化状態に依存した界面水構造の変化は興味深い。しかしこの界面水構造はこれまで幾度も議論されてきたにも関わらず、用いられてきた実験法の限界などのために未だ解明には至っていない。

このような界面分子の構造を解析する手段として、我々が開発したヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法は有力である[1]。HD-VSFG 分光法では界面で配向した分子のみが観測にかかり、非線形感受率の虚部[$\text{Im } \chi^{(2)}$]としてその振動スペクトルを得ることができる。従来は気／液界面にしか適用できなかったが、我々は昨年までにこの手法を固／液界面に適用することに成功し、いくつかの pH においてシリカ／水溶液界面における $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルの測定を実現した[2]。ただし pH > 2 の溶液に触れたシリカ表面は SiOH の脱プロトン化 ($\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$) によって負に帯電するため、最表面水だけでなく電気二重層中の水分子が静電力により配向し、HD-VSFG 分光法の観測にかかってしまう。このためこの pH 領域では界面最近傍の水だけを選択的に観測できていないという問題があった。この問題は、溶液のイオン強度を大きくすることにより電気二重層を十分薄くすることで解決できる。そこで本研究では高濃度の NaCl 溶液に対して HD-VSFG 測定を行い、その pH 依存性からシリカのプロトン化状態に応じた界面最近傍の水構造を解析した。

【実験】 軽水(H₂O)に HCl または NaOH を加え、pH 1.3 から 13 までの溶液を準備した。溶液のイオン強度はどれも NaCl の添加によって 5 M に保った。これらの溶液と赤外グレード熔融石英基板の界面に対し、既報[2]の通り HD-VSFG 測定を行った。

【結果と考察】 図 1(a)に得られた $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルを示す。 $\text{Im } \chi^{(2)}$ の符号は界面水の配向によって変化し、正のピークは水素原子をシリカ側に向けた OH 基の振動に帰属される。例えば pH 12 付近のスペクトルには低波数側に大きな正のバンドが現れているが、このバンドは先行研究により SiO^- と水素結合を形成した水の OH 伸縮振動と帰属されている[2,3]。一連のスペクトルは溶液の pH に応答して大きく変化しているが、これらのスペクトルは全て図 1(b)に示した 4 つの符号付き Gaussian 関数の重ね合わせで表現できた。このことは、観測されたスペクトル変化はこの 4 つに対応する水構造の相対量の変化として解釈できることを意味している。

各成分の強度は、pH に応答して図 1(c)のように変化した。興味深いことに、酸性（プロトン化）条件で強く表れている 3583cm^{-1} の正のバンド(青線)は、塩基性（脱プロトン化）条件においても完全に消失せず、pH ~7 以上においてほとんど一定となっていた。このような特徴は他の成分にはみられない。このことから、我々はこの振動バンドを、 SiOH/SiO^- と直接相互作用した水ではなくシリカ骨格(Si-O-Si)と弱く相互作用した水分子へと帰属した。同様に、 3132cm^{-1} のバンドは酸性条件で強く現れることから、 SiOH と水素結合を形成した水に帰属できる。バンドが負であることから、この水は SiOH の水素を受容して下向きに配向していることがわかる。また 3179cm^{-1} と 3465cm^{-1} の成分については、酸性条件で消失する事、またその pH 依存性がよく一致していることから、 SiO^- と相互作用した単一の水構造に由来するバンドであると帰属した。このうち低波数側に現れた正の成分が SiO^- と直接水素結合した OH 基であり、高波数側の負の成分は周囲の水と結合している OH 基であると考えられる。以上の帰属と対応するシリカ/水界面最近傍の水構造を図 1(d)にまとめて示す。

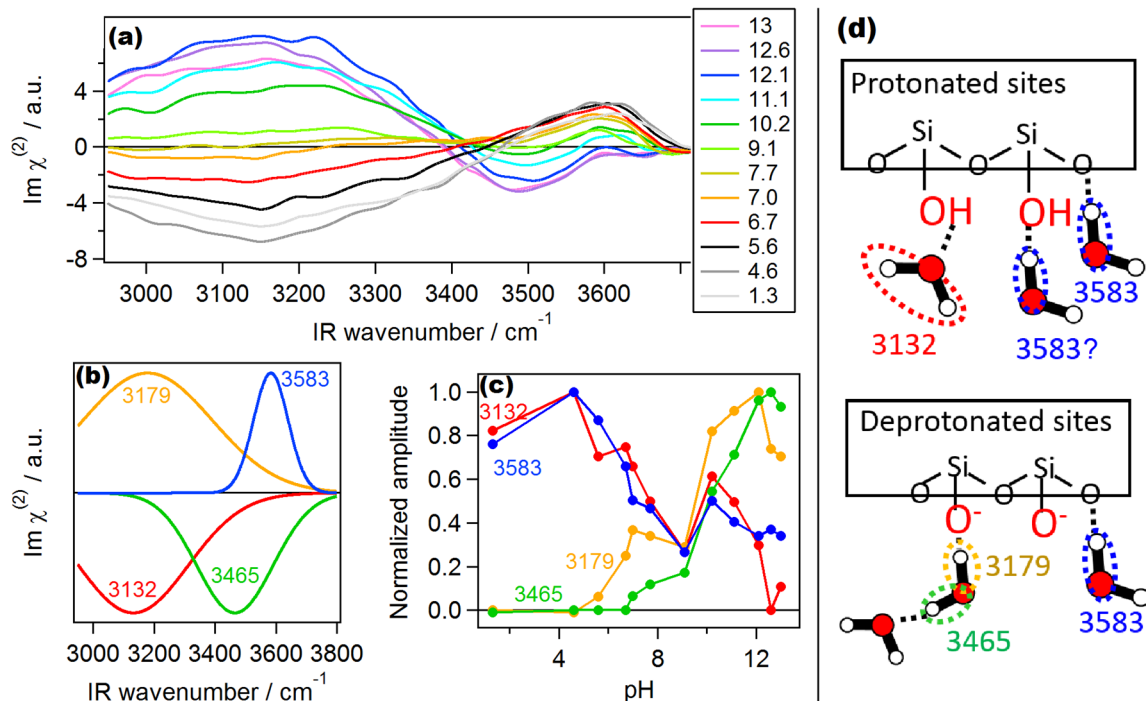


Fig 1. (a) pH-dependent $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra of the silica/aqueous interface with the ionic strength of 5 M. (b) The band components obtained from global fitting analysis. (c) pH-dependence of the amplitude of each component. The color of each trace corresponds to that of (b). (d) A sketch of interfacial water structures.

【参考文献】

- [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] 浦島周平、二本柳聡史、田原太平、分子科学討論会 2016、1P060.