

2P043

## 電極/溶液界面のヘテロダイン検出振動和周波発生分光法

<sup>1</sup>理研田原分子分光, <sup>2</sup>理研光量子工学領域, <sup>3</sup>東工大理学院

○二本柳聡史<sup>1,2</sup>, 佐山篤<sup>1,3</sup>, 大島康裕<sup>3</sup>, 田原太平<sup>1,2</sup>

### Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy for buried electrode/electrolyte solution interfaces

○Satoshi Nihonyanagi<sup>1,2</sup>, Atsushi Sayama<sup>1,3</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>3</sup> and Tahei Tahara<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

<sup>2</sup> *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RAP, RIKEN, Japan*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

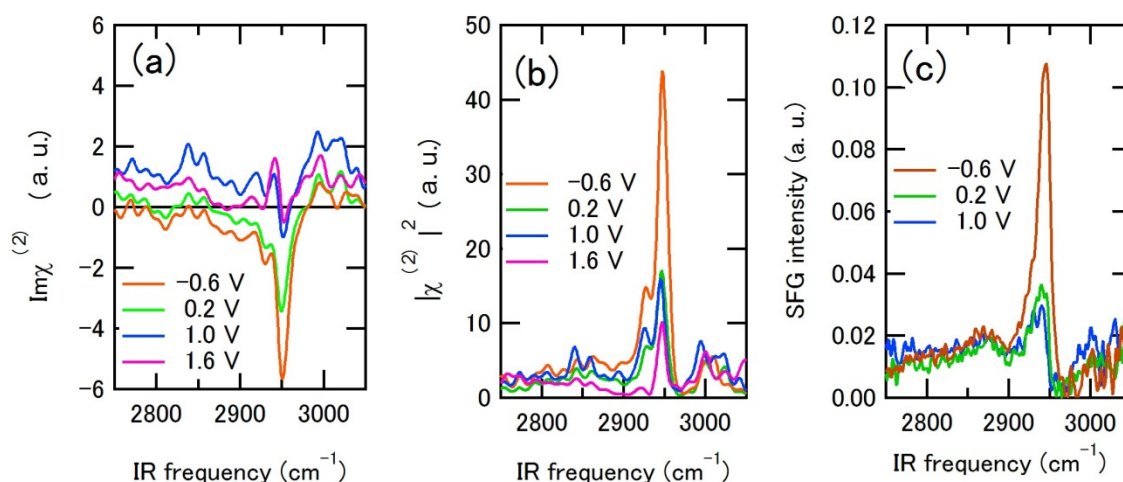
**【Abstract】** Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy is realized at electrode/electrolyte solution interfaces under the potential control for the first time. The imaginary part of the second order nonlinear susceptibility ( $\text{Im } \chi^{(2)}$ ) spectra of the polycrystalline platinum electrode/ 0.1M NaF acetonitrile solution interface clearly show the CH stretch band of acetonitrile which changes depending on the electrode potential.

**【序】** 液体界面における分子構造とダイナミクス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重要な課題である。特に、電極溶液界面を分子レベルで理解することは二次電池等エネルギー変換デバイスの性能向上を考えるうえで極めて重要である。二次非線形分光法の一つである振動和周波発生 (VSFG) 分光法は界面分子の振動スペクトルを選択的に測定できるという特長があり、液体界面の研究に広く用いられている。特に我々が開発したヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法は信号光の強度のみならず位相も同時に計測し、二次非線形感受率( $\chi^{(2)}$ )そのものを得ることができる優れた手法である[1]。これまで、この方法は気体/固体、気体/液体および透明固体/液体の各界面に適用され、数多くの重要な知見をもたらしている[2,3]。しかしながら、電極界面にヘテロダイン検出を適用することはこれまでに達成されていなかった。本研究では世界に先駆けて電極/電解液界面における HD-VSFG 分光測定に成功した。具体的には、白金電極/アセトニトリル溶液界面におけるアセトニトリルの CH 伸縮振動および CN 伸縮振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルを電極電位の関数として測定した。

**【方法 (実験・理論)】** HD-VSFG 測定の光学スキームは既報の通りである。パルス光源としては一体型再生増幅器 (Spectra Physics, Solstice: 1kHz, 3.2 mJ, ~100 fs) を用いた。その出力のおよそ 2/3 を用いて光パラメトリック増幅器および差周波発生 (Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I) を励起し、中赤外光 $\omega_2$ パルスを得た。残りの基本波は 4 f グレーティングフィルターにより線幅 約  $10 \text{ cm}^{-1}$  に狭帯域化し、VSFG 測定の可視光 $\omega_1$ パルスとして用いた。 $\omega_1$  および  $\omega_2$  は最初に金表面に集光され Local Oscillator (LO) を生成する。金表面から反射した LO,  $\omega_1$ , および  $\omega_2$  光はさらに試料界面へ集光され試料界面由来の SFG 光を生成する。試料界面から反射した SFG 光と LO 光による干渉パターンを分光器と CCD (Andor, Newton) を用いてマルチチャンネル検出した。SFG 光,  $\omega_1$  光, および  $\omega_2$  光の偏光はいずれも p-偏光である。試料である白金電極は蒸着で作成し、膜厚はおおよそ 100 nm である。対極と参照極にはそれぞれ白金線と銀線を用いた。電解質溶液は 0.1 M の種々の電解質を含むアセトニトリル溶液を用いた。溶液層の厚みはおおよそ 2.5  $\mu\text{m}$  である。厚さ 2-mm のシリカ板または  $\text{CaF}_2$  板を光学窓として用いた。

**【結果・考察】** Fig.1(a)に 0.1M NaF アセトニトリル溶液/白金電極界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部( $\text{Im}\chi^{(2)}$ )を示す。電極電位が-0.6V の時に、アセトニトリルのメチル基の対称伸縮振動に帰属される大きな負のバンドが  $2950\text{ cm}^{-1}$  に観測される。電極電位をより正にするにつれてこのバンドは小さくなり、さらに電極電位 1.6 V では強度は小さいながらも  $2940\text{ cm}^{-1}$  付近の符号が正に転じる。このようなバンドの符号の変化は上下配向が変化したことを意味しているが、この界面における $\chi^{(2)}$  の符号と配向方向の絶対的な関係については現在検討中である。また、Fig.1(b)および(c)に示すように、これらの $\chi^{(2)}$ スペクトルの二乗( $|\chi^{(2)}|^2$ )は同様の条件で測定したホモダイン VSFSG スペクトルとほぼ同様であり、ヘテロダイン測定に由来するアーティファクトが十分に小さいことを示唆している。一方、電解質を  $\text{LiClO}_4$  にして同様の測定をすると電極電位を正にした時に弱い正のバンドが観測されるものの、電位を負にした時に負のバンドはほとんど観測されない。この  $\text{LiClO}_4$  の結果は過去に報告された  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  アセトニトリル溶液/白金電極のホモダイン VSFSG の測定結果と類似している[4]。これらの結果から、アセトニトリル/白金電極界面におけるアセトニトリルの配向が電解質の種類に非常に強く影響されることが明らかとなった。

以上のように、HD-VSFG 分光法は金属電極/電解液界面にも適用可能であり、電極界面の分子構造解析において強力かつユニークな手法となり得る。



**Figure 1.** (a)  $\text{Im}\chi^{(2)}$  and (b)  $|\chi^{(2)}|^2$  spectra of the polycrystalline platinum electrode / 0.1M NaF acetonitrile solution interface at various electrode potentials as indicated in the Figure. (c) Corresponding homodyne VSFSG spectra.

### 【参考文献】

- [1] Nihonyanagi, S., Yamaguchi, S. & Tahara, T. J. Chem. Phys. 130, 204704 (2009).
- [2] Nihonyanagi, Mondal, J. A., Yamaguchi, S. & Tahara, T. Ann. Rev. Phys. Chem. 64, 579-603 (2013).
- [3] Nihonyanagi, S., Yamaguchi, S. & Tahara, T. Chem Rev, 10.1021/acs.chemrev.6b00728 (2017).
- [4] Baldelli, S., Mailhot, G., Ross, P., Shen, Y. R. & Somarjai, G. A. J. Phys. Chem. B 105, 654-662 (2001).