

水分子が配向した界面の SFG スペクトルにおける $\chi^{(3)}$ の寄与

埼玉大院理工

○山口祥一, 野嶋優妃

Effect of $\chi^{(3)}$ on SFG Spectra of Aqueous Interfaces

○Shoichi Yamaguchi, Yuki Nojima

Department of Applied Chemistry, Saitama University, Japan

【Abstract】 Sum frequency generation (SFG) spectroscopy is a unique optical method widely utilized for studying molecular science of interfaces. Recently, contribution of the third-order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(3)}$) to SFG is actively discussed from the experimental and theoretical viewpoints. This $\chi^{(3)}$ contribution may spoil the interface selectivity of SFG, because $\chi^{(3)}$ is nonzero in the isotropic bulk. Here we report how to estimate the $\chi^{(3)}$ contribution in heterodyne-detected SFG spectra of charged lipid/water interfaces.

和周波発生 (SFG) 分光法の界面選択性は、二次非線形光学感受率 ($\chi^{(2)}$) が等方的なバルクにおいてはゼロとなり、異方性を有する界面においてのみノンゼロになる、という原理に基づいている。この界面選択性によって、例えば液体の水の表面については、分子 1~2 個分の厚みの最表面の振動スペクトルを得ることが可能となっている [1]。これは、水の場合では、表面から分子 1~2 個分だけ“内側”に入るとそこは既に等方的であり、バルクと呼ぶべき領域になっていることを意味している [2]。このように、SFG でプローブされる界面の厚みは対象次第であり、どの程度の界面選択性が各測定で実現されているのかについて、我々は常に意識的でなければならぬ。とりわけ、SFG の界面選択性に深刻な影響を与えうる要因として、三次非線形光学感受率 ($\chi^{(3)}$) の効果と四極子遷移の寄与の 2 つを挙げるができる。四極子遷移によってどのようにバルクの寄与が SFG に含まれるのかは既報 [3] に詳述の通りである。一方、 $\chi^{(3)}$ の効果については、特にここ数年実験的 [4,5] 及び理論的 [6,7] 研究がさかんに報告されている。今回我々は、帯電脂質/水界面の複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルにおける $\chi^{(3)}$ の寄与を、これまでに報告されていない方法で見積もり、SFG に対する $\chi^{(3)}$ の効果について過去の文献とは必ずしも整合しない考えを得た。本稿では、我々の帯電脂質/水界面についての既報 [8] に対して寄せられた Franz M. Geiger らの指摘 [4] を起点として、 $\chi^{(3)}$ の効果を議論する。

Figure 1a, b は、Geiger らが昨年発表した論文 [4] の Fig. 4e, f を再掲したもので、(実験データではなく) 簡単なモデル計算による $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im } \chi^{(2)}$) のスペクトルである。彼らは、OH 伸縮領域に 2 つの振動共鳴を仮定した水が正および負に帯電した界面近傍で“上向き”および“下向き”に配向している系の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルを、Figure 1a の実線として示した。ここで彼らは、界面の電荷が形成する静電場と SFG の可視光と赤外光の電場の計 3 つの電場を入力とする三次非線形光学過程の寄与 (これが「 $\chi^{(3)}$ の寄与」と呼ばれているもの) を含めずに Figure 1a のスペクトルを得た。次に彼らは、 $\chi^{(3)}$ の寄与を含めて計算して Figure 1b のスペクトルを得たが、ここでは 3300 cm^{-1} 付近の主要な 2 つのバンドとは逆の符号を持つ弱いバンドが 3600 cm^{-1} 以上の高波数領域に見られるようになっていく。振動共鳴を 2 つしか仮定していなくても、 $\chi^{(3)}$ の寄与を含めるだけで、あたかも第三の新たな共鳴が高波数領域に出現したように見えてしまう、というこの計算結果は "reminiscent of recent work by Yamaguchi and co-workers" であると彼らは論文中で述べている。

Figure 1c の白抜きの丸は、その我々の論文 [8] で報告した帯電脂質/水界面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルである。ここで 3550 cm^{-1} 以上の高波数領域に観測されている（主要なバンドとは逆の符号を持つ）弱いバンドを、我々は、主要なバンドを与えている水とは逆に配向した水によるものと帰属し、そのような水は帯電親水基の“上側”の脂質疎水鎖領域に存在すると論文中で結論した。ただ、Geiger らの指摘以前から、Figure 1c の白抜きの丸の $\text{Im } \chi^{(2)}$ が 3750 cm^{-1} 以上でもゼロに収束しないことを、説明のつかない問題として我々は残していた。 3750 cm^{-1} 以上には基本音の振動共鳴は存在しないため、 $\text{Im } \chi^{(2)}$ はゼロになることが強く期待されるからである。

この問題の解決と Geiger らの指摘への応答は同時に成し得ることがわかった。彼らが論文 [4] で与えた $\chi^{(3)}$ の SFG への寄与の仕方は、次の式で簡単に表される。

$$\chi^{\text{obs}} = \chi^{(2)} + \frac{l_c l_D E_{\text{static}}}{l_c - i l_D} \chi^{(3)}$$

χ^{obs} は SFG で観測される感受率、 i は虚数単位、 E_{static} は上述の静電場、 l_c はコヒーレント長、 l_D はデバイ長で電気二重層の厚みを表す。Figure 1c の実験条件では、コヒーレント長は 30 nm 、デバイ長は（塩を加えていないので） 300 nm であるため、右辺の $\chi^{(3)}$ にかかる係数はほぼ純虚数となる。すると、 $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ に寄与するのは、 $\text{Im } \chi^{(2)}$ と $\text{Re } \chi^{(3)}$ になる。感受率の実部は幅の広い分散形のバンドを示すため、共鳴から離れた波数でもノンゼロとなる。従って、Figure 1c の白抜きの丸の $\text{Im } \chi^{(2)}$ （式との対応では $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ と書くべきもの）が 3750 cm^{-1} 以上でもゼロに収束しないのは、 $\text{Re } \chi^{(3)}$ に帰することができる。 3750 cm^{-1} 以上で $\text{Im } \chi^{(2)}$ がゼロに収束するように、ある係数を乗じた $\text{Re } \chi^{(3)}$ を $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ から差し引くことが可能で、その結果得られた $\text{Im } \chi^{(2)}$ を Figure 1c に実線で示す。 $\text{Re } \chi^{(3)}$ を差し引いた後でも、正帯電の脂質 DPTAP については主要なバンドとは逆の符号を持つ弱いバンドが 3600 cm^{-1} 付近に依然としてはっきりと観察されるが、DPPG については弱いバンドは明瞭には見られなくなった。脂質疎水鎖領域の逆配向の水のバンドは、少なくとも DPTAP については、 $\chi^{(3)}$ の寄与による artifact ではないことがわかった。

また、Figure 1c の破線は $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ から差し引いた $\text{Re } \chi^{(3)}$ の寄与に -1 を乗じたものである。その大きさは、無視はできないものの、主要なバンドに対する寄与は限定的と言える。類似の系で χ^{obs} のうちの半分以上を $\chi^{(3)}$ の寄与によるものと結論する研究もあるが [5]、今回の結果はそれとは相容れない。 $\chi^{(3)}$ の寄与が過大に見積もられる原因の 1 つは Gouy-Chapman 理論に対する過度の信頼にあると予想している。

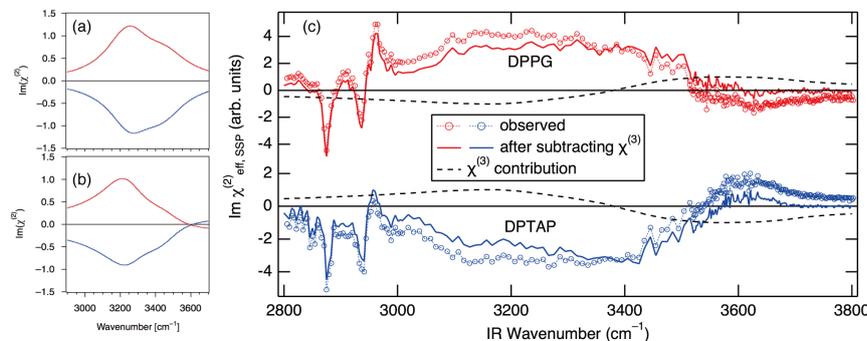


Figure 1. $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra of water at negatively (red) and positively (blue) charged interfaces without (a) and with (b) $\chi^{(3)}$ contribution reported by F. M. Geiger and co-workers [4]. (c) $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra of water at lipid interfaces. Open circles represent raw data, and solid lines stand for spectra without $\chi^{(3)}$ contribution shown as dashed lines.

【参考文献】 [1] Y. Suzuki, Y. Nojima, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1396. [2] I. V. Stiopkin, C. Weeraman, P. A. Pieniazek, F. Y. Shalhout, J. L. Skinner, A. V. Benderskii, *Nature* **2011**, *474*, 192. [3] S. Yamaguchi, K. Shiratori, A. Morita, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 184705. [4] P. E. Ohno, H. Wang, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1032. [5] Y. C. Wen, Z. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, C. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 016101. [6] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, A. Morita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3040. [7] S. Pezzotti, D. R. Galimberti, Y. R. Shen, M. P. Gaigeot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5190. [8] Y. Nojima, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2173.