

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15234

研究課題名（和文）界面選択的な振動分光による水/疎水性溶媒の界面における水構造の解析

研究課題名（英文）Structural identification of water at liquid/liquid interfaces by surface-selective vibrational spectroscopy

研究代表者

浦島 周平 (Urashima, Shu-hei)

東京理科大学・総合研究院・講師

研究者番号：30733224

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を液/液界面に適用するために、計測セルの最適化を含めた光学系の構築を行った。モデル液/液界面として水/トルエン界面を用いたところ、セルの濡れ性や界面への光の入射配置の改善により、液/液界面からの和周波信号をヘテロダイン検出することに成功した。一方、この分光法では試料界面と参照界面の光路を一致させることが重要になるが、両者を測定する際の光学距離に許される誤差が約1μmと極めてシビアであることが判明し、その精度での計測には至らなかった。以上、改善の余地はまだ残されたものの、液/液界面におけるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の確立に向けて一定の成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液/液界面は生体を含む自然界に幅広く存在するだけでなく、溶媒抽出や界面化学反応など工業的にも利用される。ところが、気/液や固/液界面などと比較して、液/液界面で分子がどのような構造を形成しているのかの情報には乏しかった。特に一方が水の場合は、疎水性溶媒との界面で水分子同士が強く水素結合を形成する疎水性水和の可能性が長く指摘されているものの、界面だけを選択的に計測することが困難であるために、分光学的にこれを観測した例は限られている。

本研究では、まだ改善の余地が残るものの、液/液界面選択的な振動スペクトルの計測を可能にする信号の検出に成功し、疎水性水和などの直接観測に向けた実験的足掛かりを得た。

研究成果の概要（英文）：Optical system for heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation spectroscopy was optimized to probe liquid/liquid interfaces. The setup was examined with using toluene/water interface as a model liquid/liquid interface. With a lab-built measurement cell, whose wettability for water and toluene was controlled by fluorine coating, sum-frequency signal from the liquid/liquid interface was successfully observed with heterodyne-detection manner. However, it was not achieved to obtain the vibrational spectra of the interfacial molecules because of difficulty for the sample interface and a reference interface to be measured with identical optical configuration. As a margin of the error for the optical distance was only about 1 micrometer, the flexible liquid/liquid interface could not be placed at the same position as the reference interface within this margin.

研究分野：レーザー分光

キーワード：液/液界面 界面選択的振動分光 振動和周波発生 疎水性水和

1. 研究開始当初の背景

有機溶媒と水との界面は、学術的な興味と産業応用の両面から重要な課題である。例えば水中に溶解した金属イオンを有機相へ溶媒抽出する際にはその界面にてイオンの溶媒和交換が必要となるが、このメカニズムは未だ解明されていない。これは、イオンを取り込んだ水が有機相との界面でどのような構造をとるのか、実験的に確かめられていないためである。またこれまで、疎水性の物質に接した水は疎水性水和と呼ばれる特殊な水和構造をとる可能性が示唆されている。この疎水性水和は化学や生物学をはじめ多様な分野で利用される概念であるが、実際に疎水性界面にある水と周囲との相互作用を分子レベルで実験的に確かめた例はない。では、この疎水性水和によって水は具体的にどのような水素結合構造をとっているのか？本研究はこれを核心となる問いに設定した。

2. 研究の目的

有機/水界面で水が成す構造について実験的研究があまり進んでいないことの大きな原因は、「液体(水)と液体(有機溶媒)の界面」を、「バルクの寄与なく選択的に」計測することの困難さにあった。界面選択的に振動スペクトルを計測する手段としては、「ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法」が有力であるが、これまで HD-VSFG 分光法は気/液、気/固、固/液の界面に限られており、液/液界面への適用は実現されてこなかった。そこで本研究では、まず HD-VSFG 分光法を液/液界面に応用するための方法論を確立することを目指した。

3. 研究の方法

有機相にはトルエンを選んだ。これは、一般に用いられる有機溶媒の中では屈折率が水のそれと比較的速く、結果として光の反射率や HD-VSFG 分光計測における非共鳴バックグラウンド信号が大きくなると予想されたためである。また、トルエンの CH 伸縮振動が測定に悪影響を及ぼす場合、重水素化によってこれを回避することが比較的安価に実現可能であることも考慮した。

振動和周波発生 (VSFG) 分光法は、界面に周波数 ω_1 の可視光パルスと ω_2 の赤外光パルスを照射し、発生する和周波光 ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) を捉える手法である。この際、和周波光の強度だけを検出してしまうとスペクトルが歪んでしまうことが知られており、この歪みを回避するためには強度だけでなく位相まで決定する必要がある。強度と位相の両方を決定するための分光法が HD-VSFG 法であるが、この際最も大きな障害となるのは、位相と強度の参照を得ることである。通常、気/液界面の計測の場合には参照として水晶表面を用いる。これは水晶から発生する和周波光の強度と位相が既知であるためである。ところがトルエン/水界面を対象とする場合、参照となる水晶もトルエンに沈めたいうで、光が通過するトルエン相の厚みを誤差 $1 \mu\text{m}$ 以内でトルエン/水界面計測の場合と揃えなければならない (図 1)。このことの実験的困難さが、これまで液/液界面の HD-VSFG 計測が実現されなかった理由である。これを解決するため、種々の光学セルを設計し、これを試験した。

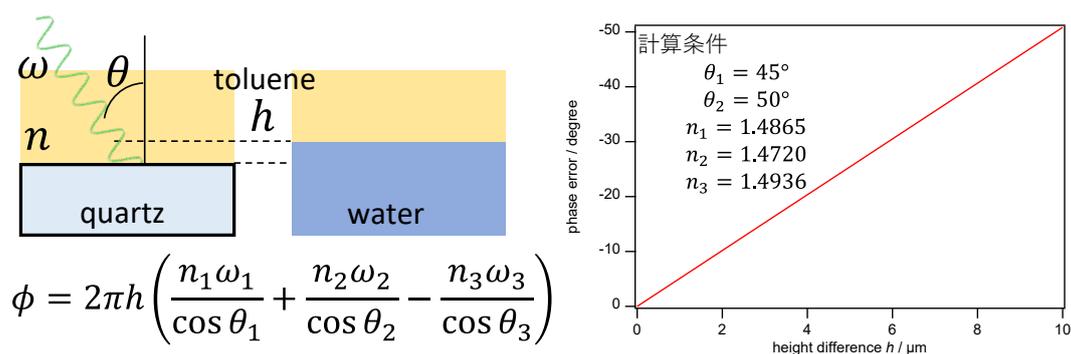


図 1. 試料界面と参照界面の高さの差と、和周波光の位相に与える誤差の相関。

4. 研究成果

大きく分けて 2 通りの光学セルを作製した。第一の光学セルは図 2 に示すように光学窓がセルの左右についている。このようにセルを設計すると、光がトルエン相を通過する距離がセルの横幅だけに依存する (セルに封入するトルエンの量に依らない) ため、参照であるトルエン/水晶界面を同じ条件で計測しやすいというメリットがある。ところが、水とトルエンの壁面 (光学窓) に対する濡れ性が大きく異なるために、トルエン/水界面に図 2 に示すような極端に曲がったメニスカスが現れた。メニスカスが凸型になるか凹型になるかは光学窓の表面化学処理などによって変えることができたが、どのような処理を施してもメニスカスを平坦にすることはできなかった。この場合、光学的には界面が凸 (凹) 面鏡として働いてしまうため、和周波光が検

出できない。この問題を解決するためにはセルの横幅を広げ、壁面から離れた中央部分に現れる平坦領域を用いる必要があるが、光を壁面から入れるセル構造の場合、セルの横幅を広げると光がトルエン相を通過する距離も大きくなってしまふ。この場合、トルエンを長距離通過することにより赤外光が吸収されてしまふとともに、パルス光の時間幅が広がってしまふ。以上の理由につき、光を左右から入射・検出するセルでは信号すら検出できないことが判明した。

そこで、光を上部から入射・検出する光学セルに切り替えた。この場合、トルエン相の厚み自体をトルエン／水界面とトルエン／水晶界面で揃える必要がある。トルエンは時々刻々と揮発してしまふため、上部は光学窓で塞いだ。この際、セルをPTFEなどの柔らかい素材で作成してしまふと、光学窓の押しつけに伴ってセルが歪み、トルエン相の厚み（光学窓から水表面までの距離）が設計と変わってしまふ可能性がある。そのため、セルは加工しやすい金属であるアルミニウムで作成した。セルの直径は54 mmとしたが、アルミニウムは水によく濡れトルエンを弾くため、この直径があってもメニスカスが無視できず、セル中央部が凹型の曲率を持ったままであった。そこでセル表面をフッ素樹脂でコートしたところ、全体はやや凸の曲率を持つものの、中央部を平坦に保つことができた。このセルを用いてトルエン／水およびトルエン／水晶界面についてHD-VSFG計測を行ったところ、図3に示す干渉和周波信号を検出することに成功した。

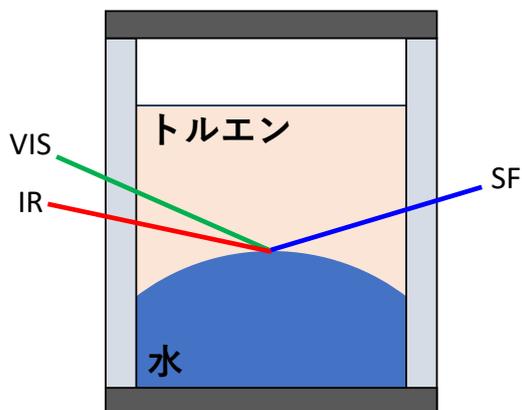


図2. 左右から光を入射・検出する計測セル。VIS: 可視光, IR: 赤外光, SF: 和周波光。

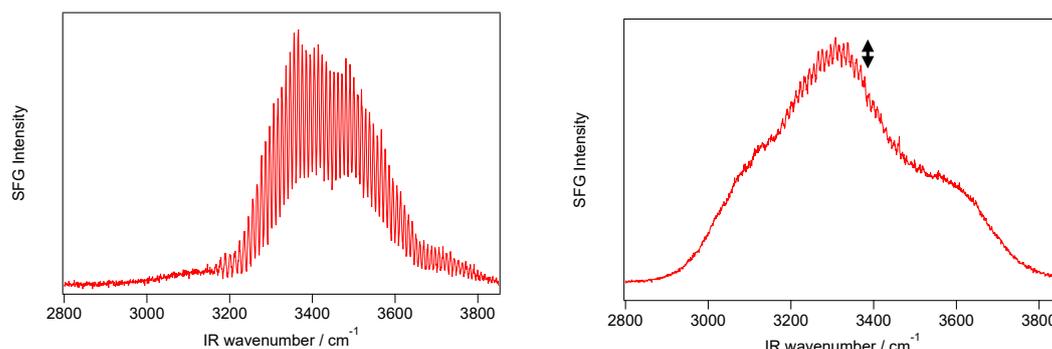


図3. 検出された干渉和周波信号. (a) トルエン／水晶界面, (b) トルエン／水界面。

ところが、干渉信号の検出は安定せず、セルを水とトルエンで満たす度に信号が失われた。このことの原因として、フッ素コーティングされたセル表面の濡れ性になんらかのヒステリシスがあり、等量の水とトルエンを用いたとしても毎回メニスカス形状、ひいては界面の高さが変化してしまっていることが判明した。そこで、セル上面の光学窓の高さを変えることのできる半開放型セルを開発し、トルエン相の厚みとトルエン／水界面の位置をそれぞれ独立して制御したところ、信号の安定化に成功した。

HD-VSFG計測の実現に向けて残る課題は、試料であるトルエン／水界面と参照であるトルエン／水晶界面とで計測条件（つまり界面の高さとトルエン相の厚み）を一致させることである。この際、光学窓の高さはハイトセンサーを用いて0.05 μmの精度で測定可能であり、容易に同一条件を作り出せる。課題はトルエンに埋もれた水または水晶の高さを誤差1 μmの精度で計測することである。この問題に対し、界面からの反射光をスクリーンに斜投影しその位置をカメラでとらえたところ、1 μmの精度で界面高さを捉えることに成功した（図4）。

以上本研究では、世界でも類を見ない液／液界面におけるHD-VSFG分光法の実現に向け、セルの設計を含めた光学系の構築を行った。結果的に期間内にHD-VSFGスペクトルの取得には至らなかったが、実験的な課題を順次解決することに成功した。実際のHD-VSFG計測は本研究で編み出した手法を組み合わせることで可能と考えられ、現在進行中である。おおよそ一年以内に計測・国際誌への投稿が可能になる見込みである。

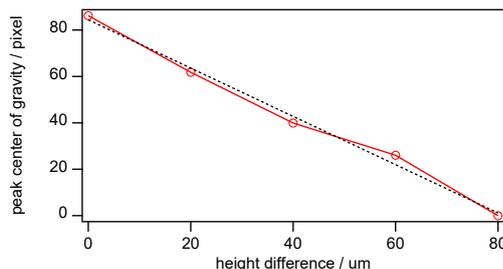


図4. 界面高さの計測例. 横軸は実際の高さ変化, 縦軸はカメラで捉えた光パターン重心位置 (pixel)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shu-hei Urashima, Taku Uchida, Hiroharu Yui	4. 巻 22
2. 論文標題 A hydrogen-bonding structure in self-formed nanodroplets of water adsorbed on amorphous silica revealed via surface-selective vibrational spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 27031-27036
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cp03207g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浦島周平, 北村篤, 由井宏治
2. 発表標題 ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の液 / 液界面への応用に向けた課題と現状
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦島周平, 北村篤, 由井宏治
2. 発表標題 トルエン / 水界面におけるヘテロダイン検出振動和周波発生分光：現状と今後の課題
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------