

研究種目：若手研究（スタートアップ）
研究期間：2008～2009
課題番号：20850026
研究課題名（和文） 水-油界面局在構造の4次のコヒーレントラマン分光による観測
研究課題名（英文） The observation of local structures of water-oil interfaces by fourth-order coherent Raman spectroscopy

研究代表者
野本 知理（NOMOTO TOMONORI）
神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター・学術研究員
研究者番号：00510520

研究成果の概要（和文）：

本研究では、水-油界面のような埋もれた界面の分子構造に由来する振動スペクトルを検出するために、新しい振動分光法である4次のコヒーレントラマン分光法、および時間領域赤外-可視-可視和周波分光法の開発を行った。研究の中で、様々な液体中に埋もれた界面の格子振動・分子振動のスペクトルや、液体-液体界面の構造変化に起因する第2高調波強度の変化等を観測した。これら結果はこれまで測定が困難だった化学反応中の表面構造や反応中間構造を明らかにするための道筋を開くものである。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we have developed the fourth-order coherent Raman spectroscopy, and time-domain infrared-visible-visible sum-frequency generation for detection of molecular structures of interfaces such as water-oil interfaces. During the study, spectra of lattice vibrations, molecular vibrations of various buried interfaces, and intensity change of second-harmonic generation of liquid-liquid interfaces derived from the change of interfacial structures. These results are the milestones toward the observation of interfaces and intermediate structures during chemical reactions that have been difficult to detect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：表面・界面物性，振動分光法，非線形分光法，分子科学，物理化学

1. 研究開始当初の背景

水-油界面は親水性・疎水性分子が交換・吸着・反応を行うことができる場であるため、化学反応において重要な役割を果たしている。たとえば非常に単純な化学現象である溶媒抽出において、水中の疎水性分子は油層へ、油中の親水性分子は水層へ移動することになるが、その過程では必ず水-油界面を通過することになる。このとき界面の分子は各々の溶媒分子との相互作用により力を受けるため、単一溶媒の場合とは異なる、特殊な環境にあるといえる。また水・油混合溶媒での疎水性分子と親水性分子の化学反応も、界面近傍の特殊な環境が反応を可能にしていると考えられる。

しかし、このような特殊な環境である水-油界面に対して、分子構造や分子間相互作用、化学反応の結合情報を振動スペクトルとして測定するのは容易でない。通常のラマン・赤外といった分光手法では界面のみならず光路上の媒質全体から信号が発生するために、空間分解能として界面近傍ナノメートルオーダーの分子のみを見ているとは言い難いためである。

研究実施者らはこれまで、第2高調波発生(SHG)、和周波発生(SFG)と同様の偶数次の光学過程を用いた界面分光手法の開発を行ってきた。これまで開発を行ってきた4次のコヒーレントラマン分光法は、4次という偶数次の光学過程を用いることで界面選択性を持ちつつ、紫外・可視光を用いることで溶媒の赤外吸収を避けて界面の振動スペクトル測定が可能である。また時間領域の分光手法であるため、他の手法では測定し得なかった $100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ の低波数振動を界面選択的に得ることが可能である。

この手法で発生する信号は非常に弱いが、単分子層レベルの分子吸着界面からの分子振動や格子振動のスペクトルの測定にこれまで成功してきた。

2. 研究の目的

本研究を通じて観測を目指す目標は化学反応途上の分子・結晶構造を選択的に観測可能な分光手法の実現である。液体-液体界面の化学反応で生成する分子間結合や会合構造を振動分光法により検出することで、水・油界面における界面の特異的な構造や、溶質間の化学反応の理解を目指す。

この目標に到達するためには、水-油界面における溶質分子の構造・相互作用が観測可能でなければならないが、界面の構造、特に分子間の相互作用に対する情報としての低波数振動スペクトルを界面選択的に得るための手法は未開拓領域である。そこで本研究

では、化学反応中の界面の分子間結合や会合構造測定に向けての手がかりを得るために、4次のコヒーレントラマン分光法という界面選択的な低波数振動スペクトル測定法を水-油界面の静的な分子会合構造に適用する。これにより水-油界面の会合構造・分子間相互作用に由来する信号を得ることを本研究の目的とした。

さらに、界面敏感な振動スペクトルを得るための新しい測定手法の開発も目的とした。このため今回、遠赤外光吸収を励起過程として用い、第2高調波発生をプローブ過程として用いる新しい時間領域振動分光法の開発も行った。

3. 研究の方法

本研究では4次のコヒーレントラマン分光による埋もれた界面の分子振動・格子振動の観測、界面活性剤による水-油界面の局在構造の第2高調波発生・4次のコヒーレントラマン分光測定、および遠赤外光を励起光とした新しい時間領域振動分光法の開発を行った。

4次コヒーレントラマン分光法は時間領域の振動分光手法となっており、ポンプ光によって誘導ラマン励起された振動コヒーレンスをプローブ光の第二高調波として検出し、振動由来の成分をフーリエ変換して振動スペクトルを得る。このときプローブ光の第二高調波を検出することで、全体として4次の非線形光学過程となり界面選択的な観測が可能になる。また可視光パルスを変換して観測するため、赤外光を使用することなく振動スペクトルの測定が可能となる。さらに、非同軸光パラメトリック増幅器を光源とするパルス幅20フェムト秒の光パルスを用いることで $100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 程度の低波数振動スペクトルを得ることができる。

また、遠赤外光を励起光とした界面敏感な新しい時間領域振動分光法の開発に於いては、InAs、もしくはZnTeにフェムト秒光パルスを照射することで発生したモノサイクル程度の遠赤外光パルス電場(テラヘルツ光パルス)を励起光として用い、照射したテラヘルツ光パルスにより赤外吸収過程で誘起された表面近傍の振動コヒーレンスを第2高調波発生により検出する測定を行った。

以上の各手法による水-油界面の測定に先立ち、溶媒中に埋もれた液体-固体表面の4次コヒーレントラマン分光解析を行うと共に水-油界面測定用セルの作成を行った。さらに、作成した水-油界面セルにより第2高調波発生強度の測定、および4次コヒーレントラマン分光の測定を行った。

4. 研究成果

4次コヒーレントラマン分光法の水-油界面への適用に先立ち、4次コヒーレントラマン分光法における入射偏光依存性測定の有効性とその解析手法の検討を行うために、二酸化チタン表面に対して空気中および液中に埋もれた状態で4次コヒーレントラマン測定を行った。スペクトル解析(図1)として振動スペクトルの帰属を行った結果、固体フォノンに対しては偏光依存性測定により測定された振動モードの帰属が可能になった。これにより、4次コヒーレントラマン分光法においても偏光依存性測定が大きなスペクトル変化をもたらす振動モードの帰属に活用できることがわかった。また液体-固体界面のフォノンモードの観測が可能であること、また上層の溶媒の信号により界面の信号が妨害を受ける可能性があることが分かった。

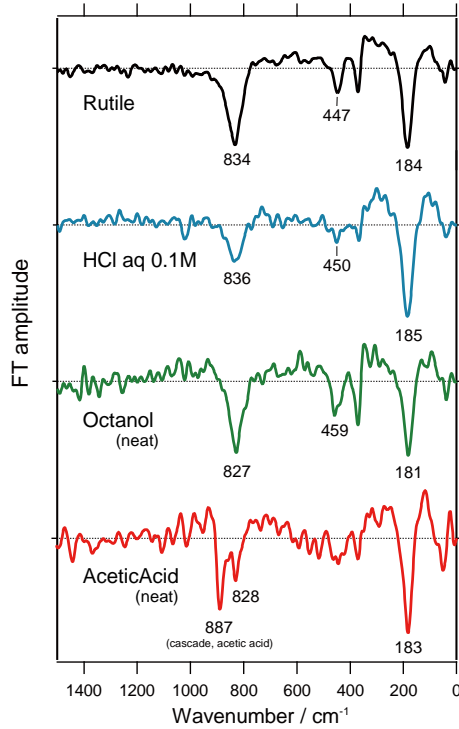


図1：空気中と塩酸・オクタノール・酢酸中のTiO₂(110)の表面近傍フォノンのスペクトル

遠赤外光を励起光とした界面敏感な新しい時間領域振動分光法の開発に於いては、InAs単結晶にフェムト秒パルス照射することで発生したテラヘルツ光パルスを励起光とし、プローブ用フェムト秒パルスの第2高調波を検出する装置を構築し、二酸化チタン単結晶表面の測定を行うことで表面近傍の振動スペクトルを得た。得られた振動モードは結晶方位角依存性を有し、バルクのフォノンモード

の振動数に近い値となったことから振動モードの帰属も行うことができた(図2)。この結果はテラヘルツ光パルスを励起光として用いた表面近傍振動コヒーレンスの世界初の測定例であり、界面敏感な時間領域赤外-可視-可視和周波信号測定であるといえる。

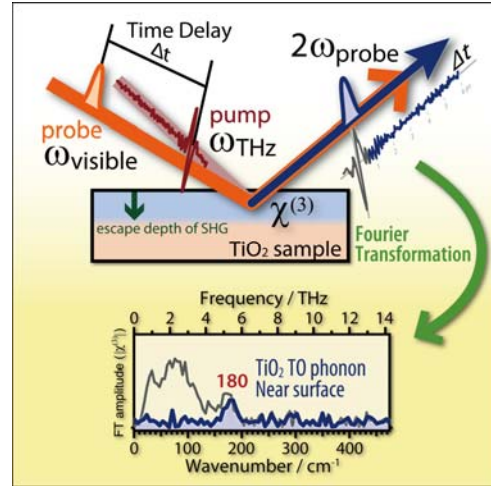


図2：赤外-可視-可視和周波分光法の概念図と測定されたスペクトル。J. Phys. Chem. C 誌113巻52号表紙として採用されたもの。

次に、4次コヒーレントラマン分光法の水-油界面への適用可能性の検証のために、以下のような水-油界面測定用セルを作成した。このセルを用いることで液体-液体界面の測定が可能になった。液体界面で発生する第2高調波の計測を行った。測定の結果、オキサジン色素水溶液とアルカンの界面において、水層に界面活性剤を投入することによる第2高調波強度の大幅な増強が観測された。これは界面活性剤が水-油界面に吸着することにより色素分子の配向が制限されたことで生じた局所構造に由来すると考えられる。

得られた液体-液体界面に対してプローブ光を導入し、4次コヒーレントラマン分光の測定を行い、フェムト秒の時間分解能で第2高調波強度の時間依存性の信号を得ることに成功した(図3)。

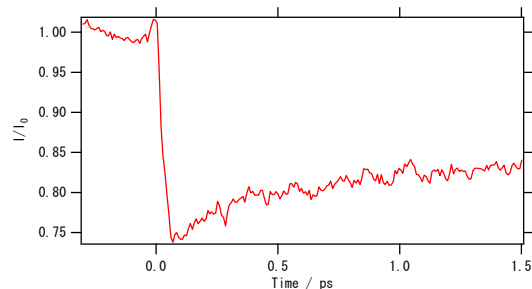


図3：測定されたオキサジン-SDS溶液の4次コヒーレントラマン分光法測定結果：時間領域信号

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

1. "Time-Domain Infrared-Visible-Visible Sum-Frequency Generation for Surface Vibrational Spectroscopy", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, J. Phys. Chem. C (letter), 113(52) (2009) 21467-21470, and the cover page. 査読有
2. "Optically excited near-surface phonons of TiO₂ (110) observed by fourth-order coherent Raman spectroscopy", Tomonori Nomoto, Akira Sasahara, and Hiroshi Onishi, J. Chem. Phys., 131(8) (2009) 084703. 査読有
3. "Fourth-order coherent Raman spectroscopy of liquid-solid interfaces: near-surface phonons of TiO₂ (110) in liquids", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, Applied Spectroscopy, 63(8) (2009) 941-946. 査読有
4. "Fourth-order Raman spectroscopy of adsorbed organic species on TiO₂ surface", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, Chem. Phys. Lett., 455(4-6) (2008) 343-347. 査読有

[学会発表] (計12件)

1. "Low-Frequency Vibrations of TiO₂ Observed by Surface Sensitive Time-Domain Vibrational Spectroscopy", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, The 1st Ultrafast Dynamics Symposium, Hsinchu, Taiwan, Jan, 2010.
2. "Low-Frequency Vibrations of TiO₂ Surface Observed by Fourth-order Coherent Raman Spectroscopy", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, The 6th Asian

Conference on Ultrafast Phenomena

(ACUP2010), Taipei, Taiwan, Jan, 2010.

3. "Observation of near-surface phonons of TiO₂ (110) coherently excited by terahertz electric field: Time-domain infrared-visible-visible vibrational sum frequency generation for surface spectroscopy:", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, The International Workshop on Terahertz Technology 2009, Osaka, Japan, Dec, 2009.
4. "Near-surface low-frequency vibrations of TiO₂ observed by fourth-order coherent Raman spectroscopy", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, The Fourteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Meredith, NH, USA, May, 2009.
5. "Near-surface low-frequency vibrations of TiO₂ (110) observed by fourth-order coherent Raman spectroscopy", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, Recent Progress in Spectroscopy and Theory in Chemistry, Kolkata, India, March, 2009.
6. "二酸化チタン表面の界面敏感な振動スペクトル測定:", 野本知理, 大西洋, 表面・界面スペクトロスコピー2009, 札幌, 12月, 2009年.
7. "N3色素吸着TiO₂(110)表面の4次ラマン応答と電子励起ダイナミクス", 野本知理, 小出直城, 片山博之, 大西洋, 第3回分子科学討論会, 2D19, 名古屋, 9月, 2009年.
8. "THz光パルス励起によるTiO₂表面近傍のコヒーレントフォノン検出", 野本知理, 大西洋, 第70回応用物理学会学術講演会, 10a-M-10, 富山, 9月, 2009年.
9. "界面近傍でのTHz光パルス検出: 界面の低波数振動スペクトル測定に向けて", 野本

知理, 大西洋, 表面・界面を観る非線形分光の新しい展開, 和光, 3月, 2009年.

10. "TiO₂ 界面の四次コヒーレントラマン分光", 野本知理, 大西洋, 表面・界面を観る非線形分光の新しい展開, 和光, 3月, 2009年.

11. "Near-surface low-frequency vibrations of TiO₂ (110) observed by fourth-order coherent Raman spectroscopy", Tomonori Nomoto and Hiroshi Onishi, International Symposium on "Recent Advances in Terahertz Spectroscopy, Microspectroscopy, and Living Cell Spectroscopy in Molecular Science and Molecular Imaging", 2008 Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan, Sendai, Japan, November, 2008.

12. "4次のコヒーレントラマン分光法による二酸化チタン(110)表面フォノンのスペクトル", 野本知理, 大西洋, 第2回分子科学討論会, 2D11, 福岡, 9月, 2008年.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野本 知理 (NOMOTO TOMONORI)
神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子
フォトサイエンス研究センター・学術研究
員
研究者番号: 00510520

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

大西 洋 (ONISHI HIROSHI)
神戸大学 大学院理学研究科・教授