

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288014

研究課題名(和文) 埋もれた界面のヘテロダイン検出と周波発生の開発と応用

研究課題名(英文) Development of HD-SFG for buried interfaces and its application

研究代表者

山口 祥一 (YAMAGUCHI, Shoichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60250239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：SFG分光法は、界面の分子のスペクトルを選択的に与える方法として広く用いられている。従来のSFGは和周波光の強度を測定する方法である。私は従来法の欠点を克服する新しい方法、HD-SFG分光法を開発し報告した。HD-SFGによって従来法では分からなかった界面の物理化学が次々に明らかにされている。HD-SFGのこれまでの適用範囲は、界面を挟む2つのバルク相のうちの1つが空気または真空である“埋もれていない”界面に限られていた。今回、新しい方法を開発して、等方的な固体と液体のバルクに挟まれた埋もれた界面の(2)スペクトルの決定に初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Heterodyne-detected sum frequency generation (HD-SFG) has been applied only to "unburied" interfaces such as air/liquid and air/solid interfaces, because the optically-thick bulk makes it difficult to determine the phase of an electric field, which hinders the heterodyne detection. Here we report that HD-SFG for "buried" interfaces can be carried out by the precise measurement of the bulk thickness and the rigorous expression of the signal electric field.

研究分野：物理化学

キーワード：和周波発生 ヘテロダイン検出 埋もれた界面 表面 水 水素結合 シリカガラス pH依存性

1. 研究開始当初の背景

液体の界面は環境化学、生命化学、電気化学などにおいて重要な役割を果たしている。その界面を選択的に観測して分子レベルの情報を得る手段として、和周波発生 (SFG) 分光法が利用されている。SFG の界面選択性は、二次非線形光学感受率 $\chi^{(2)}$ が界面ではノンゼロ、等方的なバルクではゼロになることに基づいている。従来の SFG の観測量は $|\chi^{(2)}|^2$ であった。現在でもほとんどの SFG 測定は、 $|\chi^{(2)}|^2$ を得る従来法で行なわれている。

私は、2008 年に $\chi^{(2)}$ を得る新しい方法、ヘテロダイン検出和周波発生 (HD-SFG) 分光法を開発・報告した。 $|\chi^{(2)}|^2$ ではなく $\chi^{(2)}$ を得ることには 2 つの重要な意味がある。1 つは、バルクの通常の分光によって得られる紫外・可視・赤外・ラマンスペクトルと直接に比較可能なのは $|\chi^{(2)}|^2$ ではなく $\chi^{(2)}$ である、ということである。もう 1 つは、 $\chi^{(2)}$ の正負の符号は界面の分子の“上下”の向きを表し、この符号の情報は $\chi^{(2)}$ から得られる ($|\chi^{(2)}|^2$ からは得られない)、ということである。

私は、 $\chi^{(2)}$ を得ることのできる HD-SFG の利点を存分に生かして、界面の分子の配向と水和構造、水界面の水素結合構造、水の表面の pH、界面の水の超高速動力学などを研究してきた。いずれも従来の方法では不可能な研究であった。

しかし、私がこれまでに HD-SFG を適用した界面では、光を照射する側のバルク相は全て空気であった。これは、HD-SFG の実験的制約によるものである。現在の HD-SFG の分光実験技術では、光を照射する側のバルク相として液体や固体を用いることはできない。そのため、化学的に重要な液液界面や固液界面 (いわゆる“埋もれた”界面) に HD-SFG を適用することは、それまで不可能であった。

2. 研究の目的

研究目的は、埋もれた界面に適用可能な新しい HD-SFG を開発することである。それによって、これまで不可能であった埋もれた界面の $\chi^{(2)}$ を得ることが初めて可能となる。本研究によって、これまで全くなかった新しい方法論を提供する。SFG を利用する世界中のほとんどの研究者が、いまだに $|\chi^{(2)}|^2$ を得る従来法にとどまっている中で、私は HD-SFG で一歩先を行き、さらに埋もれた界面に適用可能な新しい HD-SFG を開発することによってもう一歩先に行く。従来法ではよく分からなかった埋もれた界面の分子の構造と動力学を新しい方法によってはっきりと分かるようにすることが目的である。非線形レーザー分光の新しい可能性を示すという点で、物理化学と分子科学において意義深い研究を行うことが最終的な目標である。

3. 研究の方法

図 1 のような装置を組み立てた。入射可視光と赤外光はまず金基板の表面に集光される。ここで局部発振 (LO) 光が発生する。入射可視光と赤外光、それに LO 光は、埋もれた界面であるシリカガラス/水 (H_2O) 界面に集光される。その際、まず LO 光は 2 mm 厚のガラス板によって入射光よりも時間的に遅れさせる。また、埋もれた界面を構成するシリカガラスへの入射角の違いによる可視光と赤外光の遅延時間差を補償するために、可視光の光路上に 0.2 mm 厚のガラス板を挿入する。埋もれた界面で発生する和周波光と LO 光は、ポリクロメータによって分散され、CCD によってマルチチャンネル検出される。

埋もれた界面の HD-SFG で最も重要な点はレファレンスをいかに精確に測定するかである。今回の研究では、 H_2O を D_2O

に置き換えてシリカガラス表面の水素を重水素に置き換えたのちに、 D_2O を除いて、シリカガラス／空気界面を作り、レファレンスとした。それによって、レファレンスの感受率の非共鳴性という点と、光の伝搬距離の同一性という点で、最も信頼出来る埋もれた界面の HD-SFG を行うことができた。

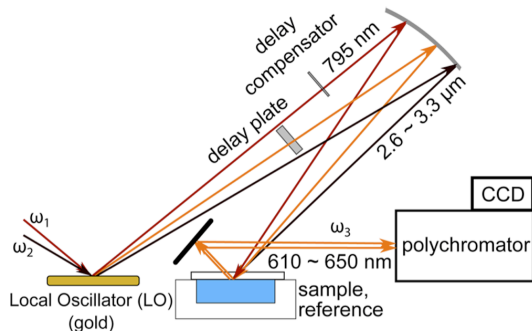


図 1. 埋もれた界面を観測するための HD-SFG 分光装置のサンプル部分の概略図。

4. 研究成果

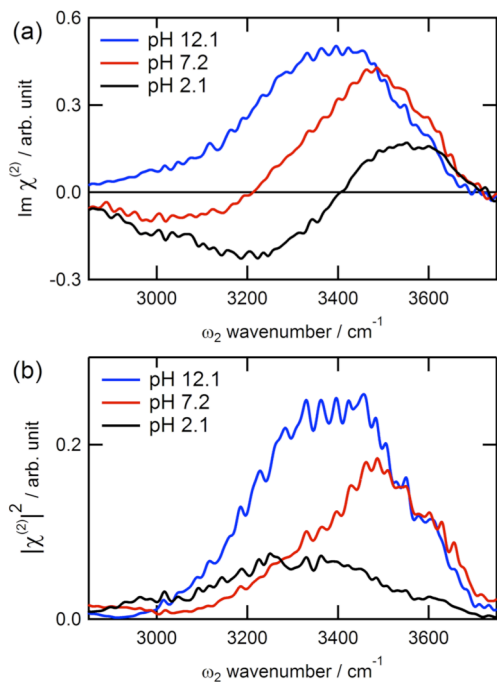


図 2. シリカガラス／水界面の SFG スペクトル。(a)はヘテロダイン検出、(b)はホモダイン検出。

同位体希釈水を用いたシリカガラス／水界面の OH 伸縮振動領域のスペクトルとして図 2 のようなデータを得た。(a)は二次非線形光学感受率の虚部、(b)はその絶対値の自乗である。(b)の自乗のスペクトルでは全くわからなかった正負の情報と正確なバンド形が、(a)の虚部のスペクトルで初めて明らかになった。それによって、水の pH を変化させた時に、シリカガラス／水界面の水素結合構造がどのように変化するかを、図 3 の模式図のように明らかにすることができた。図中の (Ia)は、 $Si-O^-$ 基に水素結合を供与する水分子であり、高い pH において存在する。(Ib)は、 $Si-OH$ または $Si-O-Si$ の酸素原子に水素結合を供与する水分子であり、高い pH から低い pH まで、広い範囲に存在する。(Ia)と (Ib)は図 2a のスペクトルにおいて正の信号を与えている。(II)は、 $Si-OH$ から水素結合を受容する水分子であり、低い pH において存在する。これは図 2a のスペクトルにおいて負の信号を与えている。

以上のように、今回の結論を得るには信号の符号が極めて重要であり、HD-SFG を埋もれた界面に適用することの必要性がはっきりと示された。

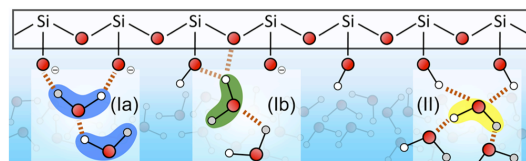


図 3. シリカガラス／水界面の水素結合構造の模式図。

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 1 件)

1. Anton Myalitsin, Shu-hei Urashima, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi

Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Water Structure at the Buried Silica/Aqueous Interface Studied by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation", *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 9357-9363. (査読あり)

[学会発表] (計 2 件) (招待講演)

1. "Single-Channel Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy for Liquid Interfaces", *Oral Presentation*, Shoichi Yamaguchi, *Pacificchem 2015*, December 18th, 2015, Honolulu, Hawaii, USA.

2. "Heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy of the water/vapor interface", 口頭発表, 山口祥一, 化学系学協会東北大会, 2015 年 9 月 12 日, 弘前大学, 弘前市.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ

<http://www.apc.saitama-u.ac.jp/physchem/PhysChemLab/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 祥一 (YAMAGUCHI, Shoichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号 : 6 0 2 5 0 2 3 9