

業績紹介：気水界面の変角振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルは四重極子に支配されていた

二本柳聡史（理研，A02 計画研究協力者）  
山口祥一（埼玉大・理研，A02 計画研究分担者）  
田原太平（理研，A02 計画研究代表者）  
石山達也（富山大・A01 計画研究分担者）  
森田明弘（東北大・A01 計画研究代表者）

論文題目：“Bend Vibration of Surface Water Investigated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation and Theoretical Study: Dominant Role of Quadrupole”

著者：A. Kundu, S. Tanaka, T. Ishiyama, M. Ahmed, K. Inoue, S. Nihonyanagi, H. Sawai, S. Yamaguchi, A. Morita, and T. Tahara

雑誌巻号：J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 2597

界面水の構造を分子レベルで理解することは水界面で起こる種々の化学過程を理解する上で非常に重要である。理研の田原 G では独自に開発したヘテロダイン検出和周波発生 (HD-VSFG) 分光法を用いて様々な水界面における水の構造を研究してきた。この方法では、二次非線形感受率( $\chi^{(2)}$ )に比例するスペクトルが実験から直接得られるため、従来の VSFG 法よりも豊度かつ直接的な情報が得られる。長年、界面水の HD-VSFG 分光測定は OH 伸縮振動領域に限られていたが、数年前に変角振動領域の VSFG スペクトル ( $|\chi^{(2)}|^2$  に相当) が報告された<sup>1</sup>。さらに、この変角領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルが正と負の二つのバンドからなることが理論計算から提案されていた<sup>2</sup>。

そのような背景の下で、我々は空気水界面の変角振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルを直接測定した。その結果、図 1 の赤線で示すように、空気水界面の変角振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部( $\text{Im}\chi^{(2)}$ )は 1660  $\text{cm}^{-1}$  付近にプロ

ードな一つの正のバンドを示すことがわかった。この結果は、変角領域に正負のバンドの存在を予測した理論計算と明らかに異なっている。変角バンドが正であることは、双極子近似の下では、水表面の水の双極子が平均的に水素下向き (O-H の水素がバルク側を向いている) であることを意味している。この結論は伸縮振動領域のこれまでの議論と一見一致しており、実際我々はこの趣旨で論文の初稿をほぼ書き終わっていた。

ところがさらに実験を進めるうちに、驚くべき事実が明らかになった。正および負に帯電した界面においても同様に正のバンドが観測されたのである。図 1 に青線で示すように、表面が負に帯電する 2.1 M NaI 溶液の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  の変角バンドも正で、なおかつ強度が純水のおよそ 1.5 倍あった。このような $\chi^{(2)}$ スペクトルの挙動は、双極子近似では説明できない。なぜなら、純水表面と負に帯電した界面では水の配向が逆転しており、双極子近似に基づいて考えると $\chi^{(2)}$ スペクトルの符号は逆になる、あるいは強度が減少するはずだからである<sup>3,4</sup>。実際、OH 伸縮領域では符号の反転が観測されており、これが伸縮領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルが双極子由来であることの強い根拠となっている。符号の逆転を示さない変角バンドの挙動は双極子近似の中では理解できず、四重極子遷移の大きい寄与を示唆する。森田 G の理論計算は、界面双極子項よりもバルク四重極子項が大きくなることを示し、変角バンドがバルクの寄与に支配されていることが示唆された。

VSFG を使う目的は界面選択的なスペクトルを得ることにある。しかし本研究結果は新しいバンドや試料に対して適用する場合、バルクの寄与についても慎重に判断する必要があるという教訓を与えている。

本研究は A02 田原 G と A01 森田 G との共同研究である。

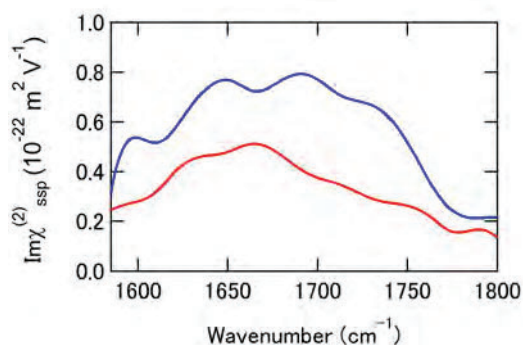


図 1. 重水で規格化した空気/水界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 (赤線：純水、青線：NaI 溶液)。

## Reference

- (1) Vinaykin, M.; Benderskii, A. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3348.
- (2) Nagata, Y.; Hsieh, C.-S.; Hasegawa, T.; Voll, J.; Backus, E. H. G.; Bonn, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1872.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (4) Tian, C.; Byrnes, S. J.; Han, H.-L.; Shen, Y. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1946