和周波発生 (SFG) による固液界面における 水分子の構造評価

魚崎 浩平^{*1}・叶 深^{*2,*3}

(受理2003年12月5日, 掲載決定2004年3月6日)

Characterization of Water Structures on the Solid/Solution Interfaces
by Sum Frequency Generation (SFG)

Kohei UOSAKI^{*1} and Shen YE^{*2,*3}

^{*1}Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810

^{*2}Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021

^{*3}PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST)

(Received December 5, 2003, Accepted March 6, 2004)

水分子は地球上に最も多く存在する化合物である。すべての生体系の主要成分でもあり、生命現象や化学反応において重要な役割を果たしているため、物理、化学および生命科学などの研究分野で常に重要な研究対象である¹⁾。これまでに、水や氷のバルク構造や物性について主に振動分光法やX線回折、中性子散乱、核磁気共鳴(NMR)などの実験的手法及び、分子動力学法(MD)やモンテカルロ法(MC)を代表とする計算機シミュレーションの理論的手法によって詳しく調べられてきた¹⁾。最近特に種々の界面における水分子の挙動に高い関心が寄せられているが、上記の伝統的な研究手法だけでは、界面における水分子の構造や性質を選択的に評価することは難しく、不明な点がいまだ多く残されている。特に固液界面における水分子は多くの化学反応の反応過程に関与しているため、固液界面での水分子構造の理解は極めて重要である。近年になって、種々のレーザーが一般的に使用可能となり、二次非線形光学的手法の一つである和周波発生(SFG)分光法が大きく発展し、気液界面や液液界面の他に、固液界面における水分子構造の分子

レベルの計測が初めて実現されるようになった²⁻⁷⁾。SFG分光法の原理と実験の詳細については、本特集に加え、すでに多くの総説によって紹介されてきた⁸⁻¹¹⁾、本解説は主にSFG分光法による固液界面における水分子構造の解析に関する研究成果の一部について紹介する。

1. 気液界面における水分子の構造

1987年、UC BerkeleyのSHENらが、有機単分子膜の最初の可視-赤外共鳴SFG計測に成功して以来¹²⁻¹⁴⁾、SFG分光法は界面分子構造の研究に広く応用されるようになっていく²⁻⁷⁾。図1には、最初に得られた純水表面のSFGスペクトルを示す^{15,16)}。SFG、可視と赤外の偏光状態は界面に垂直な双極子をもつモードの測定に有効な ssp である。3200 cm^{-1} と3400 cm^{-1} 付近に水素結合している界面水分子のOH伸縮振動による二本のブロードなバンドが観測された¹⁾。前者は氷のバルクでも観測されており、強い水素結合で形成される秩序的な水分子(*ice-like*)に、また後者は構造が若干乱れている水分子(*liquid-like*)にそれぞれ対応する^{15,16)}。溶液温度の上昇とともに $liquid-like$ の水分子のSFGピーク強度が増えることが、このような帰属を支持する。3680 cm^{-1} の鋭いバンドの存在は非常に特徴的であり、気液界面で水素結合をしていない水分子のダングリングOHの伸縮

^{*1} 北海道大学大学院理学研究科化学専攻 (〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目)

^{*2} 北海道大学触媒化学研究センター (〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目)

^{*3} 科学技術振興機構 (JST), さきがけ研究 (PRESTO)

図1 種々の温度で観測された水と空気界面のSFGスペクトル．偏光状態は *ssp*．

振動によるものとされる．このSFGピーク強度から，水表面の約20～30%の水分子がダングリングOHをもち，その双極子モーメントの方向は表面法線に対して約38度傾いていると見積られた^{15,16)}．さらに，純水中にメタノールを導入することにより，気液界面のダングリングOHのピークが弱くなり，メタノール濃度が11%の時，ダングリングOHのピークが完全に消失した．この濃度では，約25%のメタノールが水表面に存在すると報告されており¹⁷⁾，ダングリングOHとメタノールが1対1で置き換わったとすると，上記の結論と一致する．

しかし，図1のスペクトルでは隣接水分子間のOH伸縮振動の強いカップリングや，変角振動の倍音とのフェルミ共鳴などにより，OH伸縮振動によるバンドは非常にブロードであり，定量的な解析は困難である．最近，Richmondらは，種々組成のH₂O/HDO/D₂Oの混合溶液でSFGスペクトルの定量的な解析を行い，気液界面における水の分子構造についてより詳細に議論した¹⁸⁾．さらに，このような実験的な手法に加え，本特集でも取り上げられた森田らによるMDシミュレーションの結果^{19,20)}，気液界面で観測された水分子のSFGスペクトルの詳細な解析が可能となりつつある．

2. 固液界面における水分子の構造

SFG分光法は固液界面の研究にも積極的に適用されている．固体基板上における水分子の配向は基板の表面

構造や化学組成，表面修飾などによって大きく変化すると期待される．SHENらは，最初に種々のpHの水溶液中での溶融石英表面における水分子の界面構造について調べた(図2)^{16,21)}．気液界面で観測されたダングリングOHがここでは観測されておらず，3200 cm⁻¹と3400 cm⁻¹付近に二本のブロードなピークのみが観測された．これは，親水性の石英基板表面では，フリーな水分子が存在せず，水素結合した状態で存在することを反映している．さらに，これらのSFGのピーク強度は溶液pHによって大きく変化し，溶液pHが非常に低い(図2(a))或いは高い(図2(e))の場合，3200 cm⁻¹付近のice-likeピークが強く観測される．水のSFGスペクトル(図2(f))と類似していることから^{3,22)}，界面で水分子が秩序的な構造をとっていることを示している^{16,21)}．

石英やガラスの表面はシラノール基(SiOH)で終端化されていることが知られている²³⁾．酸性溶液中では，シラノールとして存在するが，中性からアルカリ溶液中ではシラノールが脱プロトン化され，負電荷をもつこととなる²³⁾．そこで，酸性溶液中では，水分子の酸素原子が石英表面のシラノールに向き水素結合をしながら配向することが考えられる．一方，アルカリ溶液中では，シラノールの電離によりできた表面電場が，水分子の永久双極子を配向させ，界面水分子の酸素原子が界面の外へ向くようになると考える．アルカリ溶液では，より強いSFG信号が観測されたことから(図2(d))，界面電場は

よってより多くの界面水分子 (3~5 層) が配向したものと考えられる^{16,21)}。一方、中性 pH 領域では (図 2(b-d)), 水素結合作用と表面電場が反対に働くため、界面分子構造に乱れを生じ、3400 cm⁻¹ のピークの出現の原因にもなる。さらに、SFG スペクトルの位相解析から、低 pH と高 pH 溶液において、界面水分子の位相が 180 度異なっていることが確認され³⁾、上記の界面水分子の配向の議論を支持している。

図 2 種々の溶液 pH で観測された熔融石英と水溶液界面の SFG スペクトル: (a) pH=1.5; (b) pH=3.8; (c) pH=5.6; (d) pH=8.0; (e) pH=12.3. 比較のため、石英と水界面の SFG スペクトルを (f) に示す. 偏光状態は *ssp*.

一方、親水性の石英表面を、オクタデシルトリクロロシラン (OTS) の自己組織化単分子膜 (SAM)²⁴⁾ で修飾した場合、水の界面の SFG スペクトルが大きく変化する (図 3(a))^{16,25)}. 3680 cm⁻¹ に鋭いピークが観測された。界面の水分子が疎水性 OTS 表面と水素結合ができないため、ダングリング OH が現れたものと考えられる。さらに、未修飾石英基板とは異なり、3200 cm⁻¹ のピークが主に観測された。スペクトルの形は水の SFG スペクトルに非常に類似しており、OTS の強い疎水性—疎水性相互作用により界面近傍における水分子間の水素結合が一層強くなったことが分かる。

OTS 修飾した熔融石英と水界面の SFG スペクトルも pH によって大きく変化した (図 3)²⁵⁾。もし、熔融石英基板表面に存在するシラノールが OTS と完全に反応しているなら、水の SFG スペクトルは溶液の pH には大きく依存しないはずである。アルカリ溶液中では 3200 cm⁻¹ の *ice-like* ピーク (図 3(b)) が中性溶液 (図 3(a)) と比べると非常に強くなり、また酸性溶液中では (図 3(c)), 3200 cm⁻¹ のピークがほとんど消え、3600 cm⁻¹ にブロードなピークが新たに観測された。詳細に各 SFG ピークの強度と位相を解析した結果、図 4 に示したようなモデル図が提案された²⁵⁾。OTS の単分子膜が石英表面に形成される際、OTS 分子間の重合反応速度が速いため、石英表面のシラノールとの縮合反応があまり進まず、相当量の未反応のシラノールが石英表面に残され、OTS 単分子膜はシラノール縮合した僅かの Si-O-Si 結合で固定された二次元シートとして石英表面に浮いた状態で存在しているものと考えている²⁶⁾。その結果、疎水性 OTS 表面と未反応石英表面の「二種類の界面」が存在し、それぞれに水分子 (H₂O_{OTS} と H₂O_{Quartz}) が存在する事になる^{27,28)}。後者は pH に応答し、アルカリ溶液中では、シラノールの電離で生じた界面電場により H₂O_{Quartz} が配向すると同時に、H₂O_{OTS}

図 3 OTS で修飾した熔融石英と水溶液界面の SFG スペクトル: (a) pH=7; (b) pH=11; (c) pH=2. 実線はフィッティング結果である。見やすくするため、中性及びアルカリ中のデータの一部を拡大した。偏光状態は *ssp*。

図4 OTSで修飾した熔融石英と水溶液界面の水の構造モデル：(a)アルカリ性溶液；(b)中性溶液；(c)酸性溶液。

と位相が同じであるため、強いSFG信号が得られる。中性溶液では $\text{H}_2\text{O}_{\text{Quartz}}$ の配向が弱くなり、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{OTS}}$ がSFGスペクトルを支配した。酸性溶液中では、 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Quartz}}$ の配向が $\text{H}_2\text{O}_{\text{OTS}}$ と逆となり、SFG信号として $3400\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にブロードな成分だけ残され、disorderedした水の寄与が大きくなるものと考えられる。

さらに、末端アミノ基をもつシラン分子 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のSAMで修飾した熔融石英の界面水分子は、OTSとは別のpH依存性が観測された^{29,30)}。溶液pHが末端のアミノ基の pK_b より低くなると、 NH_3^+ としてプロトン化され正の電荷をもつこととなり、アルカリ溶液では石英表面のシラノールの電離で作られた表面電場と逆方向の電場が形成でき、界面近傍の水分子を配向させ、強いSFG信号に寄与する。実際にpHを一定にしながら、電解質溶液のイオン強度を変化しSFGスペクトルを測定すると³⁰⁾、界面水のSFGピーク強度がイオン強度の平方根の逆数に比例して変化した。つまり、SFGピーク強度は界面に形成される電気二重層の厚みに比例するため、SFGで観測された界面水は主に電気二重層中で配向しているのものであると考えられる³⁰⁾。水と四塩化炭素などの有機溶媒との液-液界面においても同様な結論が得られている^{31,32)}。

酸化物である熔融石英のほかに、Richmondらは、SFG分光法により、難溶性のイオン結晶である CaF_2 の界面における水分子構造について調べている。この場合も溶液pHに依存してSFGスペクトルが大きく変化した³³⁾。溶液pHによって、 CaF_2 表面の電荷密度が変化し、 CaF_2 表面のゼロ電位電位 (potential of zero charge,

pzc) 付近でSFG強度が最も弱くなったものと考えられている。さらに、アニオン性表面活性剤SDSを吸着させながら、界面水分子構造の変化についても調べられている³⁴⁾。

その他、石英表面に吸着した高分子電解質^{35,36)}、有機超薄膜^{37,38)}、蛋白質³⁹⁻⁴²⁾などの界面における水分子の構造解明も非常に盛んに行われている。

3. 電極溶液界面における水分子の構造

水分子は電極反応に重要な役割を果たしているため、電極反応機構を明らかにするためには、電極表面の水分子の構造を解明することが非常に重要となる。これまでに、大澤らが表面増強赤外 (SEIRAS) 分光法により、従来の赤外分光法では計測が困難である金電極表面の水分子構造の電位依存性について詳細に検討している^{43,44)}。しかし、SEIRA測定では電位差スペクトルしか得られず、電極の種類と形状にも制限があるため、他の手法での検討が求められてきた。

SFG測定はすでに電極溶液界面の研究に応用されはじめており、これまでに、電極表面に吸着する CO 、 CN^- 、 H 、 SCN^- 、 CH_3CN 、 CH_3OH など限られた対象について報告がある。しかし、赤外レーザー光に対する水の吸収が強いため、電極溶液界面のSFG計測には問題が存在する。Friedrichらは、過塩素酸水溶液でのPt (111)電極表面のSFG測定を行ったが、 3000 cm^{-1} 以上の領域では水の吸収の結果、観測はほとんど不可能であった。2700 cm^{-1} に広いバンドが観測され、水との関連の

図5 10 mM H_2SO_4 溶液と金電極界面の *in situ* SFG スペクトル. ○ -0.2 V ; Δ $+0.2\text{ V}$; $\square$ $+0.6\text{ V}$, $\times$ $+1\text{ V}$. 偏光状態は *ssp*.

可能性を示唆しているが、明白な結論は得られていなかった⁴⁵⁾。

我々は水による赤外光の吸収を避けるために、レーザー光を試料の裏面から入射することを試みた結果、金表面に吸着した有機単分子膜の SFG スペクトルを水溶液中で観測することに成功した⁴⁶⁾。さらに、このような光学配置で、10 mM 硫酸溶液中で金電極表面の水の分子構造について調べた⁴⁷⁾。550 nm 付近にある金の *d-s* バンド間遷移に由来する強い非共鳴信号を避けるため、可視光の波長を 470 nm とした。図 5 に示すように、 3500 cm^{-1} にブロードなピーク、また 3250 cm^{-1} 付近に小さい肩が観測された。重水溶液中では、これらのピークが観測されていないことから、金電極表面近傍にある水分子の OH 伸縮振動に由来するものと考えた。これらの SFG のピーク強度は電極電位に強く依存し、 -0.2 V (vs. Ag/AgCl) でピーク強度が最も強く、 $+0.6\text{ V}$ では最も弱く観測されている。さらに、スペクトルの解析から電位が正から負に変化する時に界面の水分子の反転が起こらないことが示唆された。金電極の *pzc* は約 0.3 V であるため⁴⁸⁾、 -0.2 V では金電極表面が負電荷をもち、界面水分子の水素原子が金表面に向いて吸着していると考えられる。*pzc* 付近では、水分子の双極子がほぼ表面に平行し、SFG 信号が非常に弱くなり、電位が *pzc* より高くなると、硫酸イオンが金電極表面に強く吸着するため、水分子が H 原子を吸着硫酸イオンの酸素原子に向け、表面に配向しているものとする。これらの結果は EC-STM⁴⁹⁾ と SEIRAS⁴⁴⁾ の実験結果とも一致する。

電極溶液界面への SFG 応用の可能性が期待されているが、これまでの研究はまだスタートしたばかりであり、従来の赤外分光やラマン散乱などの振動分光測定に対する優位性を大きく示すには、より一層の努力が必要である。単結晶電極のほかに、SERS や SEIRA 効果を

利用し、電極溶液界面の SFG 計測に応用することも期待されている。

以上、本稿は、SFG 分光法を用い、固液界面における水分子の界面構造に関する最近の研究話題を紹介した。今後、特に電極溶液界面の分子構造やそのダイナミクスに関する研究が一層発展する事が期待される。

〔文 献〕

- 1) D. Eisenberg and W. Kauzmann: *The Structure and Properties of Water*; Oxford University Press: London, 1969.
- 2) Y. R. Shen: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93** (1996) 12104–12111.
- 3) Y. R. Shen: *Solid State Comm.*, **108** (1998) 399–406.
- 4) C. D. J. Bain: *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (1995) 1281–1296.
- 5) P. B. Miranda and Y. R. Shen: *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3292–3307.
- 6) M. Buck and M. Himmelhaus: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2001) 2717–2736.
- 7) G. L. Richmond: *Chem. Rev.*, **102** (2002) 2693–2724.
- 8) Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1984.
- 9) 和田, 堂免, 廣瀬: 分光研究, **47** (1998) 190–199.
- 10) 叶, 魚崎: ナノテクノロジーハンドブック, II 編 3 章「短パルスナノ光で観る」, 2003, 69–74, オーム社.
- 11) 叶, 大澤: 表面科学, **24** (2003) 740–746.
- 12) X. D. Zhu, H. Suhr and Y. R. Shen: *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 3047–3050.
- 13) P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt and Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1597–1600.
- 14) Y. R. Shen: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **6** (2000) 1375–1379.
- 15) Q. Du, R. Superfine, E. Freysz and Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 2313–2316.
- 16) Q. Du, E. Freysz and Y. R. Shen: *Science*, **264** (1994) 826–828.
- 17) J. J. Kipling: *J. Colloid. Sci.*, **18** (1963) 502–511.
- 18) E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, M. G. Brown and G. L. Richmond: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 546–556.
- 19) A. Morita and J. T. Hynes: *Chem. Phys.*, **258** (2000) 371–390.
- 20) A. Morita and J. Hynes: *J. Phys. Chem. B*, **106** (2001) 673–685.
- 21) Q. Du, E. Freysz and Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 238–241.
- 22) X. Wei, P. B. Miranda and Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 1554–1557.
- 23) R. K. Iler: *The Chemistry of Silica*; John Wiley & Sons: New York, 1979.
- 24) J. Sagiv: *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 92–97.
- 25) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki: *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)*, **3** (2001) 3463–3469.
- 26) P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre and J. J. Benat-

- tar: *Langmuir*, **7** (1991) 1647–1651.
- 27) A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurentz K. Mueller and D. L. Allara: *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 3135–3143.
 - 28) X. Zhao and R. Kopelman: *J. Phys. Chem. B*, **100** (1996) 11014–11018.
 - 29) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki: *Chem. Lett.*, (2000) 734–735.
 - 30) S. Nihonyanagi, S. Ye and K. Uosaki: *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3057–3061.
 - 31) D. E. Gragson and G. L. Richmond: *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 3847–3861.
 - 32) D. E. Gragson and G. L. Richmond: *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 366–375.
 - 33) K. A. Becraft and G. L. Richmond: *Langmuir*, **17** (2001) 7721–7724.
 - 34) K. A. Becraft, F. G. Moore and G. L. Richmond: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 3675–3678.
 - 35) J. Kim and P. S. Cremer: *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 12371–12372.
 - 36) J. Kim, G. Kim and P. S. Cremer: *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 8751–8756.
 - 37) J. Kim, G. Kim and P. S. Cremer: *Langmuir*, **17** (2001) 7255–7260.
 - 38) M. C. Gurau, G. Kim, S. M. Lim, F. Albertorio, H. C. Fleisher and P. S. Cremer: *ChemPhysChem*, **4** (2003) 1231–1233.
 - 39) J. Kim and P. S. Cremer: *ChemPhysChem*, **2** (2001) 543–546.
 - 40) J. Wang, S. M. Buck and Z. Chen: *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 11666–11672.
 - 41) J. Wang, S. M. Buck and Z. Chen: *Analyst*, **128** (2003) 773–778.
 - 42) J. Wang, M. L. Clarke, Y. Zhang, X. Chen and Z. Chen: *Langmuir*, **19** (2003) 7862–7866.
 - 43) K. Ataka, T. Yotuyanagi and M. Osawa: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 10664–10672.
 - 44) K. Ataka and M. Osawa: *Langmuir*, **14** (1998) 951–959.
 - 45) K. A. Friedrich, W. Daum, F. Dederichs and W. Z. Akemann: *Z. Phys. Chem.*, **217** (2003) 527–545.
 - 46) S. Ye, S. Nihonyanagi, K. Fujishima and K. Uosaki: in “*Studies in Surface Science and Catalysis 132*”, Ed. by; Y. Iwasawa, Ed.; Elsevier, 2000.
 - 47) S. Nihonyanagi, S. Ye, K. Uosaki, L. Dreesen, C. Humbert, P. Thiry and A. Peremans: *Surf. Sci.*, in press (2004).
 - 48) Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay and A. Wieckowski: *J. Electroanal. Chem.*, **366** (1994) 317–326.
 - 49) L. J. Wan, S. L. Yau and K. Itaya: *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 9507–9513.