

# Feature Article

堀場雅夫賞 受賞者論文

Masao Horiba Award

## 液体の表面の分光分析 Spectroscopic Analyses of Liquid Surfaces

山口 祥一

Shoichi YAMAGUCHI

液体の表面を分光分析するための新しい方法、ヘテロダイン検出(HD-)和周波発生(SFG)分光法を開発した。このHD-SFGは、従来のSFGとは比較にならないほど質の高いデータを提供することができる。まず、表面の分子種の濃度に比例するデータを直接与えることによって、これまでは不可能だった定量的な分光分析を液体表面に対して初めて可能にした。また、表面の分子の“上下”の配向を、データの値の正負の符号で非常に明快に示すことができる。今後、HD-SFGは液体表面の分光分析の標準的方法になると期待される。

Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation (HD-SFG) spectroscopy has been newly developed for spectroscopic analyses of liquid surfaces. HD-SFG can provide very high quality data that cannot be given by existing SFG. HD-SFG allows one for the first time to perform quantitative analyses of liquid surfaces by directly providing spectroscopic data proportional to the density of surface molecules. HD-SFG can also indicate "up" versus "down" alignment of surface molecules very clearly by the sign of data. It is expected that HD-SFG will become a standard method for spectroscopic analyses of liquid surfaces.

### はじめに

液体には多種多様な分析手段を適用することができる。分光分析に限定しても、紫外可視吸収、蛍光、赤外吸収、ラマン散乱など、情報量が豊富でかつ利用しやすい優れた方法が数多くある。より正確には、これらの方法で分析するのは、バルクの液体である。バルクとは、表面にある分子を除く全ての分子を意味する。図1の水滴で言えば、破線の内側はバルクであり、水滴の半径を1ミリメートルとすると99.9997%はバルクの水分子である。大部分はバルクなので、液体の吸収や蛍光を「普通に」測定すれば、それは自動的にバルクを測定したことになる。バルク以外、つまり液体の表面を分光分析するためには、ほんのごく少数である表面の分子だけを感度良く捉える「普通でない」測定方法が必要となる。液体の表面は、バルクと異なる独特な性質を有していて、地球環境を左右する大気化学反応や医療・製薬において重要な生化学反応が

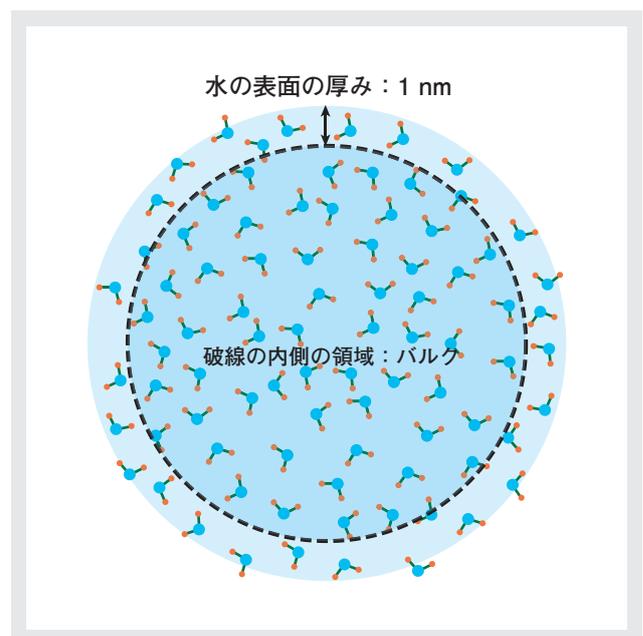


図1 水滴の模式図。表面は1ナノメートルほどの厚みしかない薄い領域である。破線の内側はバルクの領域である。

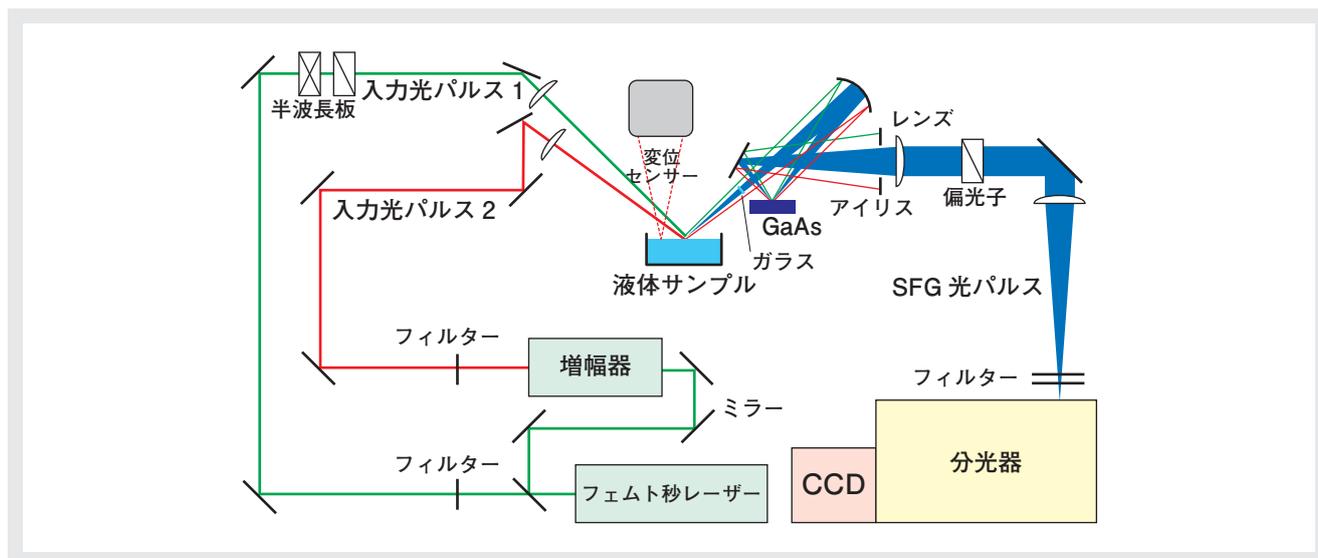


図2 HD-SFG装置の模式図。液体表面とGaAs表面から発生した2つのSFG光パルスが干渉し、自乗ではない生の信号が得られるようになる。

起きる特別な反応場となっていると考えられている。そのような重要性を背景にして、液体の表面の分光分析はその発展が強く望まれてきたが、バルクの普通の分析手段に比べて大きく立ち遅れていた。それはひとえに、表面の分子がとても少なく測定が困難なためである。著者らは2004年から液体表面の分光分析の方法の開発に取り組んでいる。その目的は、バルクの紫外可視吸収や赤外吸収と同様の高い信頼性をもつ分光分析を、液体表面に対して可能にすることである。本稿では、著者らの開発した液体表面の分光分析の原理を説明し、その応用として、表面の分子の向きと、表面のpHの計測の2例を紹介する。

## 液体表面の分光分析の原理

図1に示したように、液体の表面とは厚みにして1ナノメートルくらいのもとも薄い領域で、それよりも内側は全て等価なバルクの領域である。圧倒的多数のバルクに負けずに、表面の分子だけを捉えることができる和周波発生(Sum Frequency Generation : SFG)分光法が報告されたのは1987年である<sup>[1]</sup>。SFGの信号の源になっているのは、超分極率\*1という量である。この超分極率は、紫外可視吸収や赤外吸収の信号の源である分極率\*2に似ているが、1つ重大な違いがある。それは大まかにいうと、超分極率は“向き”を有する矢印的な量であり、分極率は向きの無い単なる正の数値のような量である、ということである。超分極率の矢印の向きは、そのまま分子の向きである。バルクの分子は各々が完全にバラバラな方向を向いていて、それらの超分極率を足し合わせるとゼロに

なってしまう。つまりバルクからはSFGの信号は発生しない。しかし、表面の分子はある程度の配向性を有している。例えば水の表面の分子は、上側が空気、下側が水という異なる2つの相に挟まれていることを敏感に感じて、いくぶん秩序のある向きを有する。すると、超分極率の足し合わせはゼロでない値をとり、結果として表面だけからSFGの信号が発生する。これこそが、SFGで表面だけを選択的に分光分析する原理である。一方、分極率は単なる正の数値なので、バルクの分子の向きがバラバラであっても足し合わせでより大きな数字になり、紫外可視吸収や赤外吸収の信号がバルクから発生する。この表面選択性の原理に基づくSFGは、これまでに水などの色々な液体表面に適用されていて、表面だけに存在する分子種の同定など多くの成果が報告されている<sup>[2-4]</sup>。

\*1：強い電場の中に置かれた分子に双極子モーメントが非線形に誘起される際の比例係数を超分極率という。

\*2：電場の中に置かれた分子に双極子モーメントが線形に誘起される際の比例係数を分極率という。

著者らは、このSFGを大幅にアップグレードしたヘテロダイン検出SFG (Heterodyne-Detected SFG : HD-SFG)を開発した<sup>[5-6]</sup>。SFGからHD-SFGへの発展は、得られる情報量を飛躍的に豊富にする非常に重要な進歩である。開発の要点は、信号の検出方法の変更である。実は、従来のSFGでは、表面から発生する「生(なま)の」信号の自乗(二乗)を検出していた。SFGのような方法では、普通に信号を検出すると自動的に自乗になってしまい、生の信号をそのまま得ることはできなかった。このことは、2つの

理由で深刻な問題であった。1つは、自乗がデータを複雑で使いにくいものにしてしまうことである。紫外可視吸収などと同様に、生の信号は分子種の濃度に比例するが、自乗によって定量分析の肝というべき比例関係が失われてしまう。そのため、SFGにバルクの分光分析と同レベルの定量性を望むことは不可能だった。もう1つは、自乗によって表面の分子の向きがよく分からない不明瞭なデータになってしまうことである。SFGの表面選択性の説明において、表面では超分極率の足し合わせはゼロでない値をとると述べた。このゼロでない値とは、表面の分子の向きによって正負の符号が決まる面白い値なのである。つまり、表面の分子が“上向き”ならば、超分極率の足し合わせは正となり、“下向き”ならば負となる。しかし自乗をとってしまうと、生の信号が正だったのか負だったのかは分からなくなり、向きと符号の面白い明快な関係は失われてしまう。従来のSFGは、その表面選択性の原理を十分に生かしきれていなかったと言える。

図2はHD-SFGの実験装置の模式図である。フェムト秒レーザー<sup>\*3</sup>から得た2つの入力光パルスを液体の表面に照射すると、SFG光パルスが発生する。このSFG光パルスをそのまま分光して検出するのが従来のSFGであり、その方法では生の信号の自乗しか得られない。HD-SFGでは、液体の表面で反射された2つの入力光パルスをもう一度集光してGaAs結晶表面に照射し、第二のSFG光パルスを発生させる。先に液体表面で発生した第一のSFG光パルスと、第二のSFG光パルスは、干渉して縞模様を形成する。この干渉の縞模様を解析することによって、生の信号をそのまま得ることができる。以上から分かるように、HD-SFGは、SFGというもともと普通でない難しい

測定の上に、第二のSFGとの干渉という難しい作業を重ねた、「かなり普通でない」測定方法である。しかし、そのような難しさに見合うだけのユニークで豊かな情報を与える方法である。実際に、著者らに追従してHD-SFGを模倣する動きが国内外で広がっている。

\*3:  $10^{-15}$ 秒(フェムト秒)の単位で表される極めて短い時間幅を有するレーザーパルスを発生する装置をフェムト秒レーザーという。

## 液体表面の分子の向き

生の信号が得られるHD-SFGの特長を端的に示す例として、図3の挿入図のような界面活性剤水溶液の表面をあげることができる<sup>[6]</sup>。界面活性剤の分子は、ジグザグで示した疎水基と丸で示した親水基からなる。このような分子は水の表面に良く集まる。その際、疎水基は水を嫌うので空気側を向き、親水基は水になじむので水側を向く。親水基には正負の電荷を持たせることが可能である。親水基が負の電荷を持つ界面活性剤SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)の水溶液の場合、表面は負の電荷で覆われることになる。水分子は、水素原子がやや正、酸素原子がやや負に帯電しているの、電気の力を感じると配向する。今の場合、表面は負に帯電しているの、水分子は水素原子を表面側に向けて、つまり上向きに配向する。図3(a)は、このSDS水溶液のHD-SFGのデータである。縦軸は生の信号を表し、横軸は入力光パルスの波数を表す。波数の領域で分子種を区別することが可能で、今の場合は $3000\text{ cm}^{-1}$ 以上の領域は水分子に由来し、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 以下の領域は界面活性剤分子に由来する。

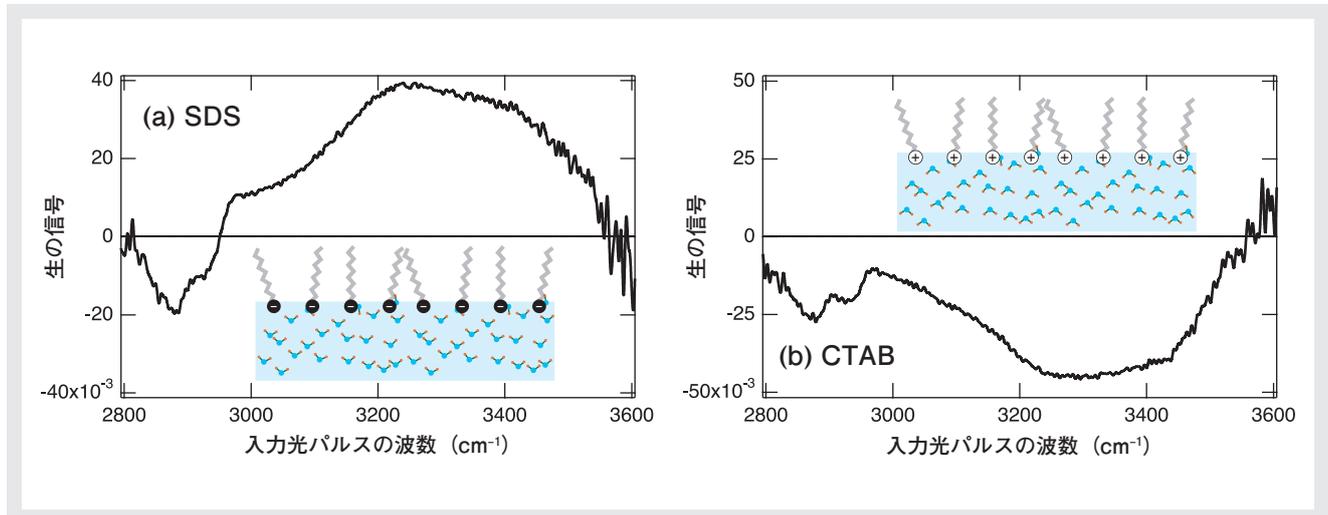


図3 界面活性剤(a)SDSと(b)CTABの水溶液のHD-SFGデータ。3000  $\text{cm}^{-1}$ 以上の領域の信号は表面の水に由来し、その正負の符号が水分子の上下の配向に対応している。挿入図は、表面に吸着した界面活性剤と水分子の配向の模式図。

水に由来する信号が正であることは、水分子が確かに上向きに配向していることを意味する。一方、界面活性剤に由来する信号が負であることは、疎水基が空気側を向いていることを意味する。

親水基が正の電荷を持つ界面活性剤CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide)では、表面は正の電荷で覆われる。従って、CTABの場合は電気の力がSDSとは逆向きになる。図3(b)は、CTAB水溶液のHD-SFGのデータである。3000  $\text{cm}^{-1}$ 以上の水由来の信号は負であり、水分子の配向がSDSの場合と逆になったことが分かる。一方、3000  $\text{cm}^{-1}$ 以下の信号は負であることは、界面活性剤分子の配向はCTABでもSDSでも同じであることを意味している。

図3のHD-SFGのデータは、表面の分子の向きと生の信号の符号の明快な関係を示す好例である。自乗を与える従来のSFGでは、向きにかかわらず常に正の値が得られて、よく分からないデータになってしまうことは容易に想像がつく(実際にHD-SFG以前はそのようなデータしかなかった)。液体表面の分子の配向を調べるには、SFGではなく、HD-SFGを用いなくてはならない。

## 表面のpHの計測

水の表面のpHはバルクよりも高いのか、低いのか、という問題が近年さかんに議論されている<sup>[7-8]</sup>。ここで言う表面とは、「液体表面の分光分析の原理」の節ではじめに述べたような、厚みにして1ナノメートルくらいのもとも薄い表層領域である。表面はバルクよりもpHが高いと主張する人々と、低いとする人々で、まっ二つに意見が分か

れている。なかなか収束しない論争になってしまうのは、やはり表面のpHを計測することがとても困難なためである。バルクの水のpHは、例えばHORIBAの卓上型pHメーターを用いれば小数点以下三桁までの極めて正確な計測を簡便に行なうことができる。しかし、表面選択性のあるpHメーターというものは発明されていない。表面のpHをpHメーターのように正確に計測することは、今のところ全く不可能である。論争中の両者は、それぞれ独自の方法を用いて表面とバルクのpHの差を推定している。特に問題なのは、それら独自の方法はいずれもバルクのpHの計測には使えない方法であることである。いわば、pH計測法として実績の無い方法を難しい表面のpH計測に用いているわけで、それでは信頼できるデータをもとに確かな議論をすることはとても困難である。

pHメーターの次に実績のあるバルクのpH計測法は、pH指示薬による紫外可視吸収分光法である(最も初等的にはリトマス試験紙の色による酸性・アルカリ性の判定である)。pH指示薬ごとに適用pH範囲は狭く限定されるものの、その範囲内では小数点以下一桁まで決定することは難しくない。紫外可視吸収の代わりにHD-SFGを用いれば、表面に吸着したpH指示薬だけを選択的に測定することができる。表面のpH指示薬の定量的分光分析によって、表面のpHを決定することが原理的には可能はずである。これが本当に実行可能であることを示すために、著者らはまずCTAB水溶液の表面のpHをHD-SFGによって計測した<sup>[9]</sup>。

図4(a)は、CTAB水溶液の表面のpH指示薬アリザリニンエローR (AYR)のHD-SFGデータである。AYRの酸塩基平衡式を挿入図に示す。縦軸は生の信号を表し、横軸は

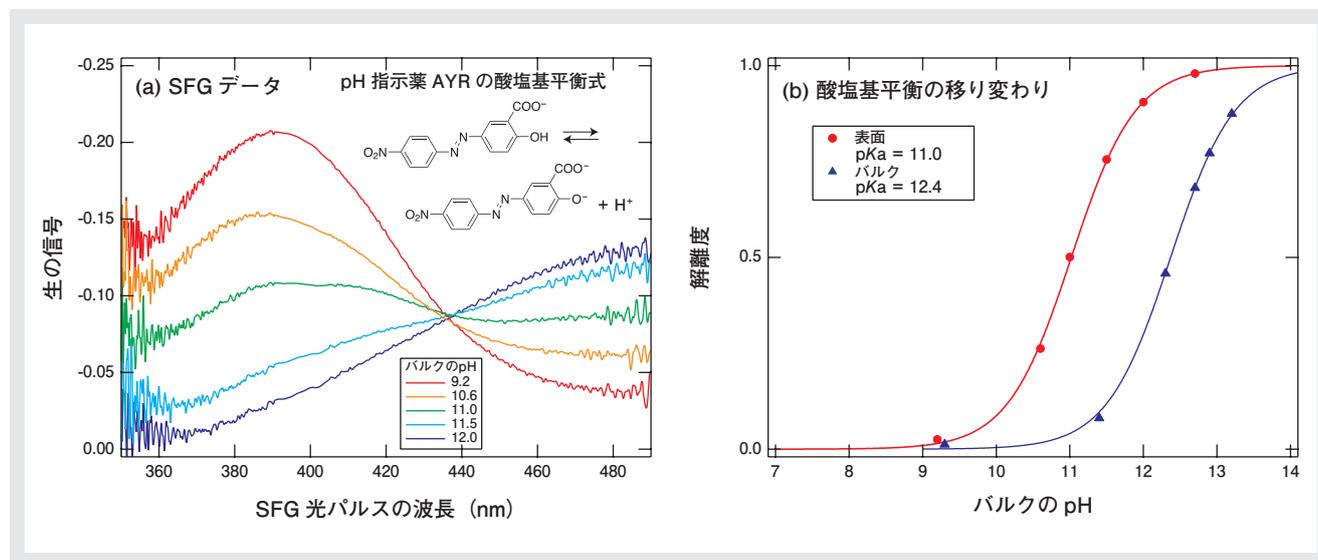


図4 (a)CTAB水溶液の表面のpH指示薬AYRのHD-SFGデータ。挿入図はAYRの酸塩基平衡の式。  
(b)CTAB水溶液の表面(赤線)とバルク(青線)のpH指示薬AYRの酸塩基平衡の移り変わり。横軸はpHメーターで測定したバルクのpHで、縦軸は解離度(酸塩基平衡式の右辺が占める割合)。

SFG光パルスの波長を表す。バルクのpHが9.2のとき、波長390 nmにピークが見られる。これは平衡式が左辺に偏っていることを意味する。pHの上昇とともにこのピークは小さくなり、代わりに波長480 nm付近が大きくなっていく。これは平衡式の右辺への移動を意味する。中間の波長436 nmでは全ての線が一点で交差している。これは等吸収点と呼ばれるもので、バルクのpH指示薬の定量的分光分析ではその信頼性を担保する目印と見なされている(逆に言えば等吸収点のないデータは信頼されない)。この目印が表面のデータに認められるのは全く初めてのことである。なぜならば、等吸収点は分子種の濃度と信号に比例関係が成り立つことが前提であり、このようなデータを提供できるのはHD-SFGしかないからである。表面のpH指示薬の定量的分光分析はHD-SFGによって初めて可能になったのである。

図4(a)のデータから、CTAB水溶液の表面の酸塩基平衡の移り変わりをグラフにすることができる。それが図4(b)の赤線である。同じpH指示薬AYRのバルクのグラフは青線である。両者を比較すると、表面の赤線の方が左側にpHにして1.4だけずれている。これは、表面の方がバルクよりもpHが1.4高いことを意味している。つまり表面の方がよりアルカリ性で、水素イオン濃度が低い。この結果は、CTAB水溶液の表面のpHとして期待通りである。なぜならば、CTAB水溶液の表面は図3(b)の挿入図に示すように正に帯電しているので、水素イオンは反発力を受けて表面での濃度が減ると考えられるからである。以上から、HD-SFGによって表面のpHを決定することが実際に可能であると言える。著者らは現在、CTABのない純水の表面のpHの計測に取り組んでいる。

## おわりに

液体表面の新しい分光分析手段であるHD-SFGの原理と応用を解説した。従来のSFGでは考えられなかったような高い信頼性を有する分析が、HD-SFGによって初めて可能になった。しかし、バルクの紫外可視吸収などと同様の高い信頼性をもつ分光分析を液体表面に対して可能にする、という当初の目的はまだ達成されていない。HD-SFGは依然として難しい特殊な方法であり、測定波長(波数)範囲もバルクの方法に比べて限定されている。より簡便な方法ほどより堅牢であり、より広く普及するはずである。HD-SFGの更なる改良に努めると同時に、全く

新しい原理の方法の探求を怠らないことが、目的の達成に必要と思われる。

## 謝辞

本研究は、理研の田原太平主任研究員、二本柳聡史研究員ら、多くの研究者の協力の下で行なわれた。全ての共同研究者に深く感謝する。

## 参考文献

- [1] Guyot-Sionnest, P.; Hunt, J. H.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* 1987, **59**, 1597.
- [2] Eienthal, K. B. *Chem. Rev.* 1996, **96**, 1343.
- [3] Richmond, G. L. *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2693.
- [4] Shen, Y. R.; Ostroverkhov, V. *Chem. Rev.* 2006, **106**, 1140.
- [5] Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* 2008, **129**, 101102.
- [6] Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* 2009, **130**, 204704.
- [7] Beattie, J. K.; Djerdjev, A. M.; Warr, G. G. *Faraday Discuss.* 2009, **141**, 31.
- [8] Buch, V.; Milet, A.; Jungwirth, R.; Devlin, J. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2007, **104**, 7342.
- [9] Yamaguchi, S.; Bhattacharyya, K.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. C* 2011, **115**, 4168.



山口 祥一

Shoichi YAMAGUCHI

独立行政法人理化学研究所 専任研究員  
理学博士