

## 1D04

### 和周波発生分光法による温度応答性高分子表面の水の構造評価

(物材機構・WPI-MANA<sup>1</sup>、北大院総合化学<sup>2</sup>)

○野口秀典<sup>1,2</sup>、脇悠介<sup>2</sup>、坂口和靖<sup>2</sup>、魚崎浩平<sup>1,2</sup>

【はじめに】生体内でのタンパク質をはじめ、ソフトマターの構造・機能発現において周囲の水が大きな役割を果たしている事は良く知られており、界面の水の構造を明らかにすることの重要性は十分認識されている。しかし、ソフトマターが実際に存在する水環境下でソフトマター自身とその表面近傍の水（界面の水）の構造を直接的に決定・議論することはこれまでほとんど行われていない。本研究はソフトマターの機能材料としての表面に関する基礎情報はもちろん、生命活動における水の役割という生物学的に重要な問題に対する新たな知見を得ることを目的とし、界面選択的な振動分光法である和周波発生（Sum Frequency Generation: SFG）分光法を「ソフトマター界面」へ適応することで、ソフトマター自身と界面の水の構造を明らかにし、分子間相互作用（水素結合等）に関する情報を得ることを目指している。<sup>1-6</sup> 今回は、SFG 分光法を温度応答性高分子膜へ適用した例について報告する。

#### 【SFG 分光法による温度応答性ポリマーの構造評価】

温度応答性ポリマーの代表であるポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）は水素結合性部分を有し、水分子がポリマー鎖のまわりに強く付着し、その結果室温において水に溶解している。しかし、温度を上げると水素結合が切断され、水と相分離し縮んでしまう。この相転移温度を境に表面が親水性から疎水性へと変化する

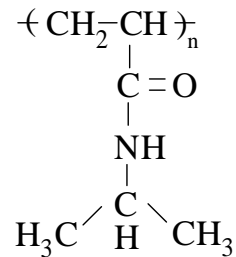


図1 PNIPAM

が、特に PNIPAM ではこの相転移温度が 32°C と生理温度に近いので、医学や薬学の分野で広く利用されている。本研究では、界面選択的な振動分光法の一つである和周波発生（SFG）分光法を用い、温度変化にともなう PNIPAM の構造変化およびそれにともなう界面の水の構造変化をその場追跡し比較検討した結果について報告する。

【実験】石英プリズム基板の上にグラフト重合により固定化した PNIPAM 薄膜を温度可変 SFG 分光セル（図2）にセットし PNIPAM の温度を制御しながら SFG 測定を行った。SFG 測定には、可視パルス光（532 nm, 25 ps, 0.1 mJ）と OPG/OPA/DFG 装置により得た波長可変赤外光（900~4000 cm<sup>-1</sup>, 25 ps, 0.2 mJ）を試料表面に集光させ、発生した SFG 光を光電子増倍管（PMT）により検出した。

【結果・考察】 図2に Ar ガスフロー下で測定した PNIPAM の CH 伸縮振動領域の SFG スペクトルを示す。2871  $\text{cm}^{-1}$ 、2906  $\text{cm}^{-1}$ 、2945  $\text{cm}^{-1}$  および 2974  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ、PNIPAM の側鎖にイソプロピル基に由来するバンドが観測されたことから、石英基板上にグラフト重合により PNIPAM 薄膜が形成されていることが確認された。この薄膜を純水と接触させ、20 $^{\circ}\text{C}$  と 35 $^{\circ}\text{C}$  で測定した PNIPAM/水界面の OH 伸縮振動領域の SFG スペクトルを図3に示す。3200 $\text{cm}^{-1}$  と 3400 $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが観測された。PNIPAM は 32 $^{\circ}\text{C}$  を境に低温側ではイソプロピル基周辺の水分子がクラスター構造を形成し親水性に、また高温側では水和した水が脱水和し、疎水性基同士凝集により疎水性になることが知られている。今回 35 $^{\circ}\text{C}$  で観測された 3400  $\text{cm}^{-1}$  のピークの増加は、イソプロピル基周辺の水和構造の乱れを反映したものと考えられる。

#### 【参考文献】

- (1) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki, *PCCP*, **3**, 3463 (2001).
- (2) H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, *Faraday Discuss.*, **140**, 125 (2006).
- (3) H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and H-Z. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8016 (2008).
- (4) H. Noguchi, H. Minowa, T. Tominaga, J. P. Gong, Y. Osada and K. Uosaki, *PCCP*, **10**, 4987 (2008).
- (5) H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, YF. Huang, and H-Z. Yu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21155 (2009).
- (5) H. Noguchi, K. Taneda, H. Minowa, H. Naohara, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3958 (2010).
- (6) Y. Tateishi, N. Kai, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Nagamura, and K. Tanaka, *Polym. Chem.* **1**, 303 (2010).

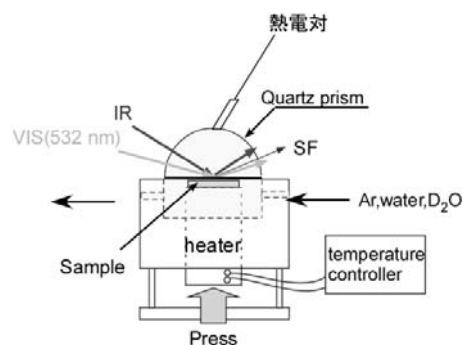


図2 温度可変 SFG 分光セ

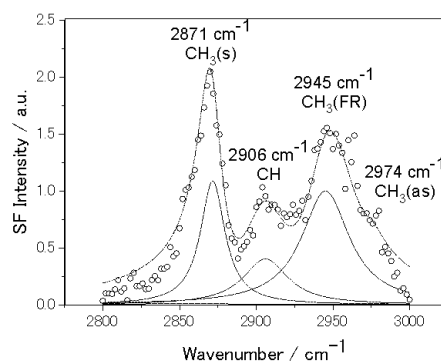


図3 PNIPAM の CH 伸縮振動領域の SFG スペクトル

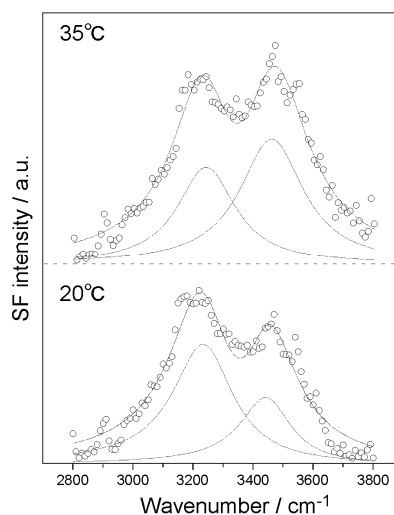


図4 各温度での PNIPAM/水界面の OH 伸縮振動領域の SFG スペクトル

## 1D05

### シリカ薄膜上の化学吸着有機単分子膜—水界面の振動和周波発生分光

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大 QuLiS<sup>2</sup>, 阪大 INSD<sup>3</sup>, 阪大院・基礎工<sup>4</sup>)

○小西翔大<sup>1,2</sup>, Padermshoke Adchara<sup>2</sup>, 荒正人<sup>3</sup>, 多田博一<sup>4</sup>, 石橋孝章<sup>1,2</sup>

#### 【序】

振動和周波発生(VSFG)分光法は二次の非線形光学過程に基づく現象であり、系の反転対称性が崩れる界面の振動スペクトルを選択的に得ることができる。この手法は、特に液体界面に存在する分子の構造や配向に関する研究に対して有用である。

例えば、医療用バイオセンサーは主に水溶液中で使用されることが多く、VSFG 分光法が有効な研究手段になり得る。我々は、基板上的生体(有機)分子膜の水溶液界面に VSFG 分光法を適用する為、シランカップリング用の新規基板を開発している[1]。本発表では、開発した基板の上にシランカップリング反応を利用して作製したフルオレセイン色素単分子膜(図1)の、水溶液中における VSFG スペクトル測定の結果について報告する。

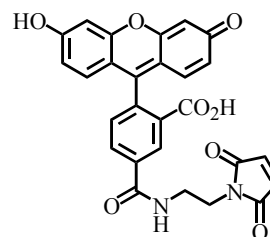


図1.フルオレセイン色素(Fluorescein Maleimide)の構造式

#### 【実験】

通常、VSFG 分光では可視(紫外)光と赤外光をサンプル側から入射して測定を行うことが多い(図2a)。しかし、水溶液中での測定は水による赤外光の吸収が起こるのでこの配置を適用することができず、基板側から各プローブ光を入射させる必要がある(図2b)。さらに、この配置での測定を行う為には基板が紫外～赤外領域に対して透明であることが要求される。そこで我々は、この条件を満たすシランカップリング用の基板として、紫外～赤外領域に対して透明なフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)板上に、シリカ薄膜(125 nm)を蒸着させたものを新規に開発した(図3)。そして、この基板のシリカ薄膜上にチオール(-SH)基をもつシランカップリング剤を導入し、チオールと色素分子のマレイミド基を反応させて分子を固定した。

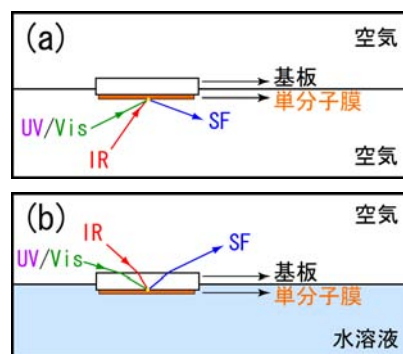


図2.SFG 測定配置の模式図

a)サンプル側入射、b)基板側入射

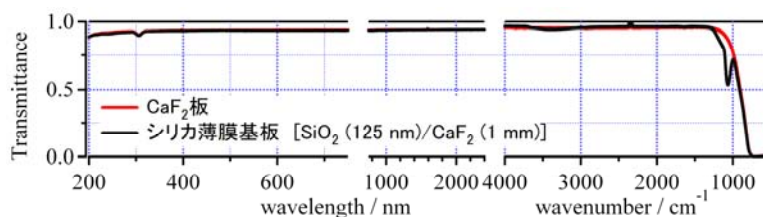


図3.シリカ薄膜基板[SiO<sub>2</sub> (125 nm) / CaF<sub>2</sub> (1 mm)]の紫外～赤外領域における透過スペクトル

VSFG スペクトルの測定には広帯域赤外光を用いるマルチプレックス方式の分光装置を用いた(繰り返し周波数 1 kHz) [2]。発生した広帯域 VSFG 信号を、プリズム分光器と回折格子を組み合わせた非対称ダブル分光器によって分散させ、マルチチャンネル検出器を用いて一度に検出した。

### 【結果と考察】

作製した単分子膜の電子吸収スペクトルを図 4 に示す。500 nm 付近に色素分子の発色団による吸収バンドが現れている。この吸収バンドとの電子共鳴効果を得る為、546 nm の可視光(0.1 μJ)と赤外光(1800~1300 cm<sup>-1</sup>, 2 μJ)をプローブ光に用いて二重共鳴条件化で VSFG スペクトルの測定を行った。強度標準試料は GaAs(111)、偏光条件は ssp(順に、SF 光、可視光、赤外光)である。

測定された VSFG スペクトルを図 5 に示す。サンプル側入射、基板側入射両方の配置で測定を行った。基板側入射に関しては、空気中と水溶液中における単分子膜の VSFG スペクトルを測定した。その結果、両測定配置において発色団の骨格振動に由来すると考えられる振動スペクトルを良好な SN 比で得ることに成功した。

サンプル側入射と基板側入射(空気中)によって得られた VSFG スペクトルを比較すると、全ての振動バンドにおいて基板側入射のスペクトル強度がより大きいことが分かる。これは、測定の光学的配置が変わったことによる膜界面のフレネル係数(媒質の屈折率に依存するパラメータ)の変化が主な要因であると考えられる。

水溶液中における測定では、溶液の pH によってスペクトルが大きく変化している。この原因は、フルオレセイン色素の電子構造に対する pH 依存性によって二重共鳴効果の大きさに違いが生じた為であると考えられる。フルオレセイン色素は pH 5 ではモノアニオン、pH 10 ではジアニオンになっており、測定波長の領域では溶液の pH が高い程電子吸収が大きいことが知られている[3]。即ち、VSFG 分光において、ジアニオン分子の方がより大きな二重共鳴効果を得ることができ振動スペクトルの強度が大きく変化したと考えられる。

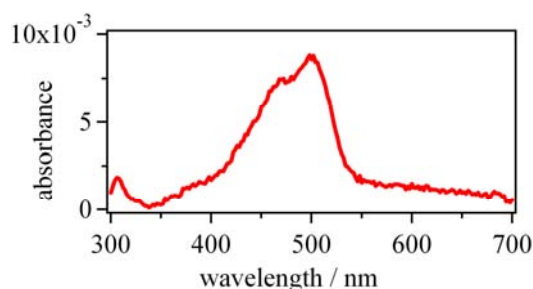


図 4. シリカ薄膜上の色素単分子膜の電子吸収スペクトル

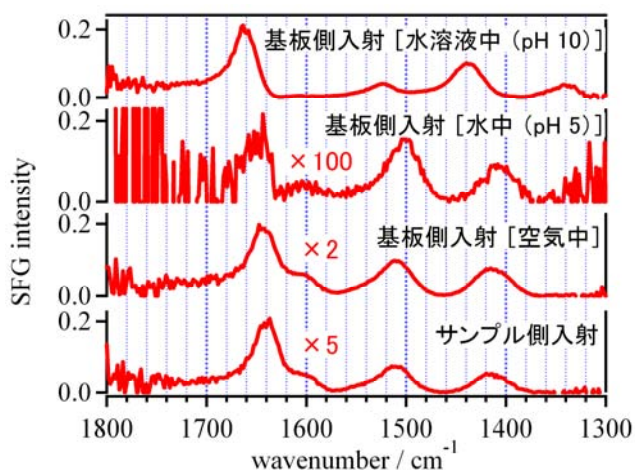


図 5. 色素単分子膜の VSFG スペクトル

### 【参考文献】

- [1] P. Adchara 他, 第 3 回分子科学討論会, 1P082 (2009).
- [2] T. Maeda, T. Ishibashi, Appl. Spectrosc, **61**, 459 (2007).
- [3] R. Sjöback et al., Spectrochimica Acta Part A, **51**, L7-L21 (1995).

## ヘテロダイナミック振動和周波発生(HD-VSFG)分光法による

## 気水界面の水の構造解析

(理研・田原分子分光研究室) ○二本柳聡史、山口祥一、田原太平

【序】界面の水分子構造を理解することは科学の広い範囲において本質的に重要な課題である。界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生(VSFG)分光法は界面水の分子情報を得ることができるほとんど唯一の方法である。しかしながら、従来の VSFG 分光法では 2 次の非線形感受率の二乗( $|\chi^{(2)}|^2$ )を計測するため、 $\chi^{(2)}$ が本来持っている符号の情報を得ることはできない。また、水の OH 伸縮領域のように、 $|\chi^{(2)}|^2$ が重なり合う複数の共鳴項および非共鳴項をふくむ場合は正確なピーク分離が困難であり、 $|\chi^{(2)}|^2$ とバルクの吸収スペクトル( $\chi^{(1)}$ の虚部)を直接比較することが難しくなる。この問題を解決する方法としていくつかの干渉法が考案されている<sup>1</sup>。我々は、マルチプレックス方式の VSFG 分光法と干渉法を組み合わせて、独自の光学配置に基づくヘテロダイナミック振動和周波発生 VSFG (HD-VSFG)分光法を開発した。この分光法を用いると $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルが良好な信号雑音比で得られる。

我々は昨年までの討論会において、イオン性界面活性剤水溶液と空気の界面における水分子の構造について報告した。まず、帯電した界面における水の絶対配向は、界面活性剤の電荷の正負によって反転している<sup>2</sup>。この結果は表面分子種の絶対配向に敏感な複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルの特長を端的に表す例である。また分子内カップリングの効果を除去するために同位体希釈した水(HOD)を利用して水素結合構造について考察した。その結果、帯電した界面においては HOD の $\chi^{(2)}$ の虚部は基本的に一つのブロードなバンドを示し、このピーク位置はバルクの赤外吸収とよく一致した。 $\chi^{(2)}$ の虚部はバルクの吸収スペクトルと直接比較可能であるから、帯電した界面における水の水素結合状態はバルクのそれに近いことが明らかとなった<sup>3</sup>。

一方、純水表面の水の構造については $\chi^{(2)}$ スペクトルが正と負の二つのブロードなバンドを示し、解釈が定まらないため未だ決着がついていない。本研究では純水表面における水の $\chi^{(2)}$ スペクトルの同位体希釈の実験結果を通して正しいスペクトルの解釈を与える。

【実験】HD-VSFG 分光法の詳細は既報の通りである<sup>2</sup>。SF,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  光はそれぞれ、

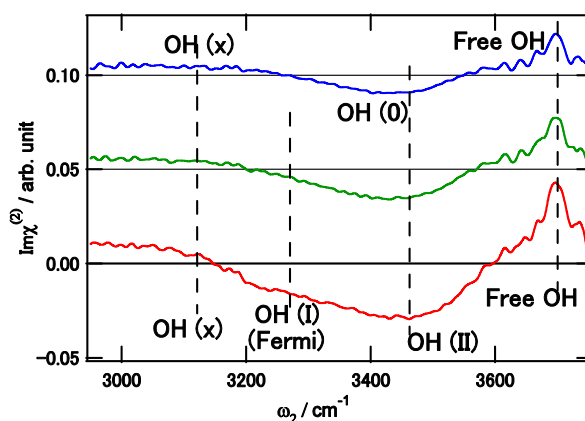


図 1. 下から順に、純 H<sub>2</sub>O (赤線)、44% H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O : HOD : D<sub>2</sub>O = 19.3 : 49.3 : 31.3 %, 緑線)、25% H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O : HOD : D<sub>2</sub>O = 6.3 : 37.5 : 56.3 %, 青線)と空気の界面における Im $\chi^{(2)}$ 。緑線と青線に 0.05 ずつオフセットを与えてある。

s-, s-, p-偏光である。実験は純水(mili-Q 水)または重水(NMR 用 99.9%) をそのままあるいは混合して行った。ここに示す試料の $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で規格化してある。

### 【結果と考察】

図1に示すように通常の水(H<sub>2</sub>O)のOH伸縮領域の振動スペクトルは3200 cm<sup>-1</sup>以下の領域に正のブロードなバンド(OH(x))、3450 cm<sup>-1</sup>付近に負のブロードなバンド(OH(II))、3700 cm<sup>-1</sup>付近に正の比較的シャープなバンド(Free OH)が観測される。さらに、負のブロードなバンドをよく見ると3250 cm<sup>-1</sup>付近にショルダー(OH(I))がある。このうち3700 cm<sup>-1</sup>付近のバンドは水の最表面に存在する水素結合していない水のOHに帰属されている。そのほかのブロードなバンドについては帰属が定まっていない。同位体希釈すると、負のOH(I)とOH(II)が徐々に合流して、25 % H<sub>2</sub>O (青線)においては3430 cm<sup>-1</sup>付近の一つの負のブロードなバンド(OH(0))になる。このことから、OH(I)とOH(II)が主としてフェルミ共鳴<sup>4</sup>により分裂したものであることがわかる。BonnらがホモダインのVSGFで観測した同位体希釈における二つのバンドの合流はこのOH(I)とOH(II)との合流である。つまりOH(0)がHODの“カップリングしていない”OH伸縮である。このバンドはバルクのHODの吸収スペクトル(3400 cm<sup>-1</sup>)よりわずかに高波数となっている。また、負符号は信号を与えている水分子が平均して下を向いていることを意味している。図1の44 % H<sub>2</sub>Oのスペクトル(緑線)は25 %(青線)と純H<sub>2</sub>O(赤線)の線形結合でほぼ完全に再現することができる。このことから純水の $\chi^{(2)}$ スペクトルに及ぼす分子間カップリングの寄与が無視できるほど小さいことがわかった。

一方、低波数側の正のバンド(OH(x))は、OH(0)と符合が異なるためフェルミ共鳴ではありえない。Shenらはこのバンドを上向きに配向した水によるものであるとしている。また、このバンドが氷と同程度に低波数シフトしていることから、このバンドをバルクにはない“ice-like”な構造と関係付けている<sup>5</sup>。それに対して、森田らは、MDシミュレーションの結果から、水表面に存在する下向きの水とそれに横から配位した水が作り出す局所電場の影響によるものと結論している<sup>6</sup>。これらの帰属を含めて気水界面における水の分子構造について総合的に議論する。

### References ;

- <sup>1</sup> N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen, and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc* **129**, 10056 (2007).
- <sup>2</sup> S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
- <sup>3</sup> S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc* **132**, 6867 (2010).
- <sup>4</sup> M. Sovago, R. K. Campen, G. W. H. Wurpel, M. Muller, H. J. Bakker, and M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 173901 (2008).
- <sup>5</sup> C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc* **131**, 2790 (2009).
- <sup>6</sup> T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16299 (2009).

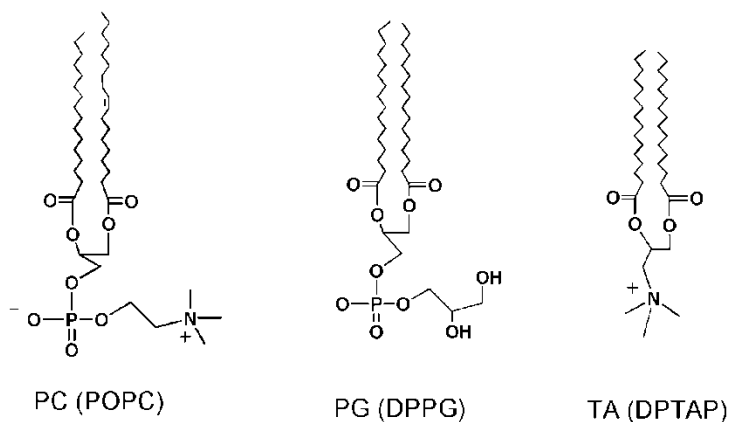
## Structure and orientation of water at charged and zwitterionic lipid/water interfaces

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN)

o J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara

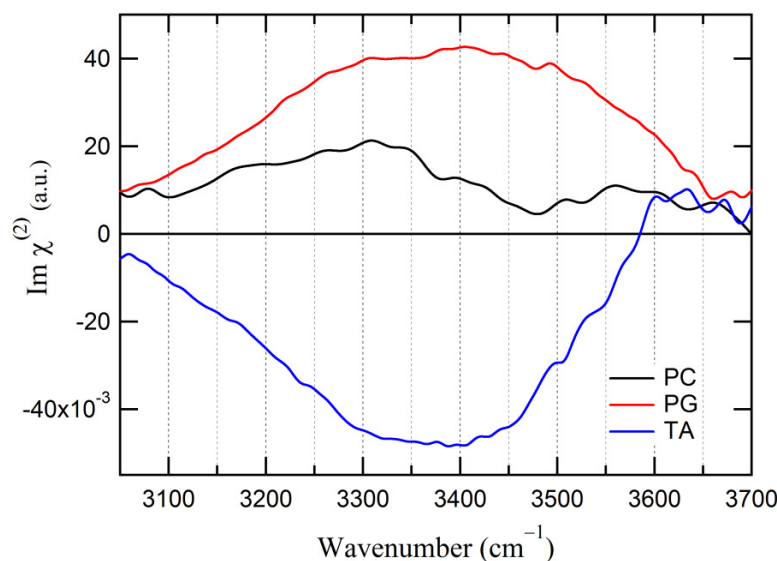
Interfacial water, which plays important roles in chemistry and biology, is less understood compared to the bulk water. Interaction between bio-molecules (e.g. lipids and proteins) and water is crucial for many biochemical processes and the structure and orientation of water are one of the most important factors for the diverse nature of interactions at bio-interfaces. We report the heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) study of different lipid/water interfaces, which directly revealed net water orientation and hydrogen-bond strength at these biologically relevant interfaces.

To investigate interfacial water properties at the lipid/water interfaces, we used three different model lipids with varying headgroup structures. Figure 1 shows the chemical structures of these lipids; 1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (POPC), 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoglycerol (DPPG), and 1,2-dipalmitoyl-3-trimethylammonium propane (DPTAP), respectively. Hence forth these lipids were abbreviated by the acronym of their respective headgroups such as PC (POPC), PG (DPPG), and TA (DPTAP), respectively. Details of the HD-VSFG measurements were described elsewhere.<sup>1</sup>



**Figure 1.** Chemical structures of three model lipids. PC is a zwitterionic (neutral) lipid. PG and TA are charged lipids.

Figure 2 shows the imaginary  $\chi^{(2)}$  ( $\text{Im}\chi^{(2)}$ ;  $\chi^{(2)}$  is the second-order nonlinear susceptibility) spectra of PC (black), PG (red), and TA (blue)/water interfaces in the OH stretch region. The  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectra of anionic (PG) and zwitterionic (PC) lipid/water interfaces have a positive sign, which indicates net hydrogen-up (H-up) orientation of interfacial water at these interfaces.<sup>1</sup> In the case of a cationic (TA) lipid/water interface, the  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectrum has a negative sign corresponding to the net hydrogen-down (H-down) orientation of interfacial water. For charged lipids (PG and TA), interfacial water orientation is governed by the net electric field at the interface.<sup>2</sup> In the case of the neutral lipid (zwitterionic; PC), there is no net electric field at the interface and, hence, the net water orientation at PC/water interface depends on the preferred orientation of water in the close vicinity of the phosphate and choline groups and on the net dipole moment at the interface.<sup>3</sup> In our knowledge, this is the first direct experimental evidence of different water orientations at various lipid/water interfaces.



**Figure 2.**  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectra of PG (red), TA (blue), and PC(black)/water interfaces in OH stretching region, measured with *ssp* polarization combination and surface pressure  $\approx 25 \pm 3$  mN/m. Instead of neat water, isotopically diluted water ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}/\text{D}_2\text{O} = 1/8/16$ ) was used.

Apart from the orientation of water at the lipid/water interfaces, another very important aspect is the structure of interfacial water. For the charged lipids (PG and TA), we observed a single broad band in the OH stretch region with maximum at  $\approx 3400$   $\text{cm}^{-1}$ , as shown in Figure 2. This feature suggests that the interfacial water structure is similar to bulk water structure and there is no distinct “ice-like” structure.<sup>4</sup> Nevertheless, the maxima of the OH stretch bands in the  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectra of PG and TA/water interfaces are very close to each other and similar to the maximum in the bulk HOD spectrum ( $\approx 3400$   $\text{cm}^{-1}$ ). This manifests that the interfacial water has comparable hydrogen-bond strength at cationic and anionic lipid/water interfaces and it is analogous to that of bulk water on average.<sup>2</sup>

Unlike the charged lipids, the  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectrum of PC/water interface has a positive band with a dip at  $\approx 3470$   $\text{cm}^{-1}$  (black line, Figure 2). The red region of the positive band is predominantly due to the H-up oriented water molecules which are hydrogen-bonded with the negatively charged phosphate group.<sup>5</sup> The spectral dip with the minimum at  $\approx 3470$   $\text{cm}^{-1}$  is originated from the H-down oriented water molecules associated with the choline group.<sup>4</sup> The water around the negatively charged phosphate group has strongly hydrogen-bonded water molecules and that around the positively charged choline group has relatively weakly hydrogen-bonded structure. Thus the  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectrum of the PC/water interface directly manifests the presence of two distinct water structures around the phosphate and choline groups of zwitterionic PC. This is a demonstration of the preferred water orientation and distinct water structures at various lipid/water interfaces, which play a crucial role in many important biochemical reactions.

- (1) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (2) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *in press*.
- (3) Nagata, Y.; Mukamel, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6434-6442.
- (4) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867-6869.
- (5) Zhao, W.; Moilanen, D. E.; Fenn, E. E.; Fayer, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13927-13937.



## 単一サイト表面増強ラマン散乱の偏光異方性評価

(北大院理) ○長澤 文嘉、高瀬 舞、保田 諭、並河 英紀、村越 敬

### 【序論】

固有の系において電子状態や振動状態について知ることによってその系に存在する分子の挙動が明らかとなる。その中でも、これらの測定を単一分子レベルで観測することは状態の平均化を防ぎ、分子の挙動をより詳細に検討することが可能となり、定性的、さらには定量的な評価の手法となることが期待される。分子の振動情報の取得にはラマン散乱が挙げられ、これは *in-situ*、非破壊の観測を可能とする。しかしながら、観測されるシグナル増強率が非常に小さいことからその利用には制限があった。これに対して表面増強ラマン散乱(SERS)は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に起因する、電磁場の増強から、高感度の測定に適用することが可能となる。本研究では、金属表面近傍の異方電場が SERS 過程に寄与することに着目し、分子の表面吸着量が制御された高活性な単一の SERS サイトにおいて少数分子由来のスペクトルについて偏光を制御して計測することにより、分子の動的な挙動を評価した。

### 【実験】

SERS 高活性基板として Angle Resolved Nano-sphere Lithography 法を用いることによって Ag ナノダイマー構造体を規則的にガラス基板上に構築した。この作成した基板を濃度の既定されている 4,4'-bipyridine (44bpy) 水溶液に浸漬し、露光時間 1 s にて近赤外ラマン測定を行った。44bpy 水溶液濃度は 1  $\mu\text{M}$  から 1 mM までを用いて、これをラマン測定における観測サイトを保持した状態にて変えた。ラマン測定には入射光の偏光方位に対して平行と垂直の偏光方位を有する散乱光を同時に検出可能となる装置を用いた。各振動バンドの偏光応答は、Gaussian 03 を用いた DFT 計算(B3-LYP/6-31G)、また、検出分子の単結晶を作成し、偏光ラマン測定を行い、これらの比較を行うことによって検証を行った。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に Ag ダイマーに対する入射偏光方位を変えた時の吸収スペクトルを示す。Ag ダイマーの長軸方位に沿った偏光を有する入射光を用いると、短軸の偏光を有する場合は異なり LSPR の励起に起因する吸収の極大値が 785 nm 近傍にて観測された。この長軸由来の LSPR によってラマンシグナルが増大すると考えられる。観測されるラマンシグナルの LSPR による増大には、入射光によるラマン励起過程の増大と、ラマン散乱光によって LSPR が励起されシグナルが増大する 2 段階の機構が提案されている。よって、金属ダイマー構造体によって観測される SERS シグナルの理論的な予測は以下の式のようになる。

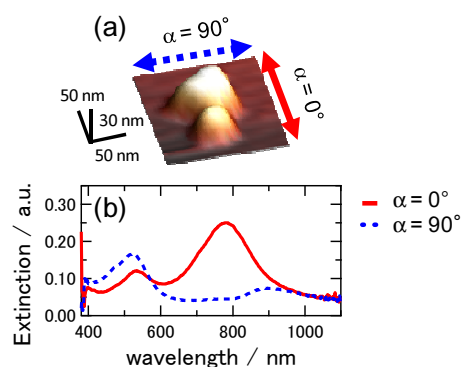


Fig. 1. Ag ダイマー構造体の AFM 像(a), と基板の吸収スペクトル(b) : ダイマーの長軸に対して平行の入射光(実線), 短軸に対して平行の入射光(点線).

$$I_{\text{parallel}} \propto \cos^4 \alpha$$

$$I_{\text{perpendicular}} \propto \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha$$

ここで  $I_{\text{parallel}}$  は入射光と散乱光の偏光方位が平行、 $I_{\text{perpendicular}}$  は垂直の場合のラマン強度を示す。これより、1 mM における各偏光方位に対する SERS スペクトルを Fig. 2 に示す。本実験系においては  $\alpha$  が等しいときの  $I_{\text{parallel}}$  と  $I_{\text{perpendicular}}$  を同時に測定することが可能となるので、 $\alpha$  を変えて 4 種類のスペクトルを測定した。本基板を用いて、SERS スペクトル測定を行った際に、観測しているスペクトルに起因する構造体は単一であることが報告されている[1]。これより、単一 Ag ダイマー間隙に分子が存在していることが明らかとなった。

Fig. 2 で観測されたものと同様の挙動が低濃度領域 (1  $\mu\text{M}$ ) においても観測された。この際に、4 種類のスペクトルにおいて唯一ピークが観測される  $I_{\text{parallel}} (\alpha = 0^\circ)$  において水溶液濃度に依存したシグナル強度比の変化が観測された。このときのシグナル強度比の変化を計算による結果と 44bpy 単結晶の偏光ラマン測定結果とそれぞれ比較を行った。DFT 計算によって求めたラマンテンソルから入射光と散乱光の偏光成分を考慮した際のシグナル強度を各々導出し、観測された 1 mM における SERS スペクトルの強度と比較した。金属構造体に対して一意に偏光方位が既定されているとすると、その表面に吸着している分子の配向は、分子に対する入射光の偏光方位として理解できる。これより、計算結果 Fig. 3(b) は分子が金属表面と 44bpy のピリジン環が平行となる場合であると考えられる。また、これらの計算と実際観測されるラマンシグナル強度は単結晶の偏光ラマンスペクトルによっても支持される。以上より、44bpy 水溶液濃度に依存したシグナル強度比の変化は金属表面上の分子の吸着配向の変化によるものと考えられる。これは溶液濃度を変えることによる、単一ナノギャップ間隙内の分子の揺動の変化が *in-situ* にて観測可能であることを示唆する。

#### 【参考文献】

[1] Y. Sawai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(6), 1658(2007).

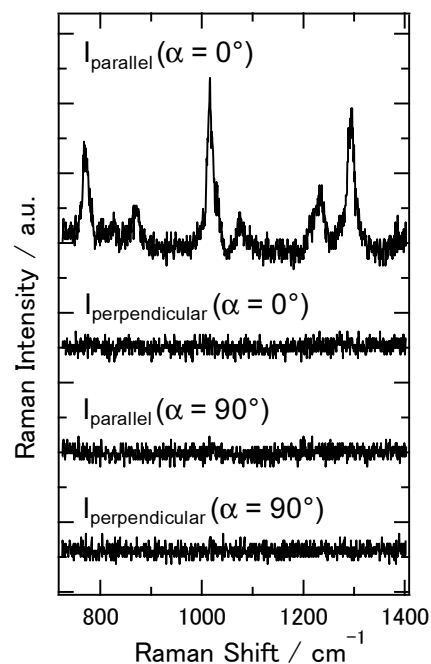


Fig. 2. 各偏光方位において観測される SERS スペクトル:  $\alpha$  は Fig. 1(a) で示したものと同一。

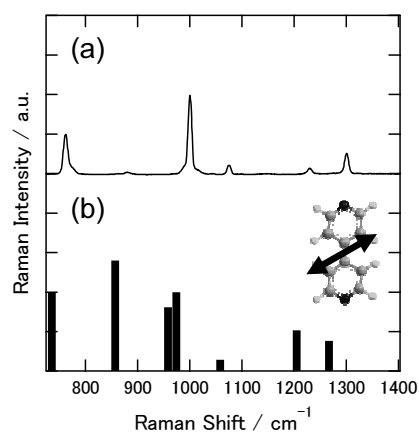


Fig. 3. 単結晶の偏光ラマンスペクトル(a)と DFT 計算によって求めたラマン強度(b): 各偏光方位は入射、散乱共にピリジン環に対して垂直。

## 和周波振動分光と分子動力学計算を用いたアルコール/イオン液体界面構造の研究

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大・VBL<sup>2</sup>, Sogang大・物理<sup>3</sup>, 東北大院・理<sup>4</sup>)○岩橋崇<sup>1,2</sup>, 酒井康成<sup>1</sup>, Kim Doseok<sup>3</sup>, 石山達也<sup>4</sup>, 森田明弘<sup>4</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>

## 【序論】

液/液界面は化学合成の際に反応・分離・抽出の過程で一度は目にする界面であり、化学反応や物質選択・分離の場として機能する重要な界面である。また、混和・相分離の物理化学的観点からしても、液/液界面では両相からの競合吸着や吸着分子集合反応など微視的にも特徴的かつ興味深い挙動を示す。一方、新奇液体として近年注目を集めているイオン液体はカチオン・アニオンの組み合わせでその物性を大きく変化させ、極性・非極性溶媒双方、さらには自らと同程度の極性とされるアルコールとも界面を形成するなど従来の界面科学の常識に抵触しかねない興味深い性質を示す。このような特徴はイオン液体を形作る静電的相互作用、分子間の引力相互作用、エントロピー的な剛体斥力相互作用などの特異な構造的要因に起因するものと予想されるが、実験の困難さなどからイオン液体のみならず一般的な分子性液体の液/液界面構造でさえ不明な点が多い。

## 【和周波振動分光で見る液/液界面構造】

近年、我々は界面敏感な振動分光である和周波振動分光(SFG)のイオン液体の液/液界面構造解析への適用を試みてきた。SFGは二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )と波長可変の赤外光( $\omega_{\text{ir}}$ )を入射したときに発生する和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$ )を観測する。対称性の議論から和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では表面・界面のみ反転対称中心を欠くため、和周波光は表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされている。

Fig. 1 に butanol- $d_9$ と空気との界面、およびアルコールと界面を形成することのできる代表的なイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF<sub>6</sub>; Fig.2)との界面における butanol- $d_9$  の CD 伸縮振動モード領域を観測した SFG スペクトルを示す。Fig.1 に示されるとおり、空気界面では CD<sub>3</sub> 対称伸縮振動モード( $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$ ;  $r^+$ )および CD<sub>3</sub> 反対称伸縮振動モード( $\sim 2220 \text{ cm}^{-1}$ ;  $r^-$ )の双方が観測されるが、[bmim]PF<sub>6</sub> 界面では  $r^-$ モードのみが観測されており、このようなスペクトルの特徴は界面においてメチル基が互いに向き合って極性配向する系にて観測されることが報告されている<sup>(1)</sup>。カチオンの配向状態も合わせて検討した結果、butanol- $d_9$ /[bmim]PF<sub>6</sub> 界面には Fig. 3 に示されるように非極性なアルキル鎖層が形成される可能性が見出された<sup>(2),(3)</sup>。しかしながら、SFG のみから得られる界面構造に関する情報は限られており、またスペクトルの解釈によっては異なる界面構造の可能性も完全には除外しきれなかった。そこで、更に分子動力学(MD)計算を用いて SFG より予見された[bmim]PF<sub>6</sub>/butanol 界面におけるモデル構造の検証を行った。

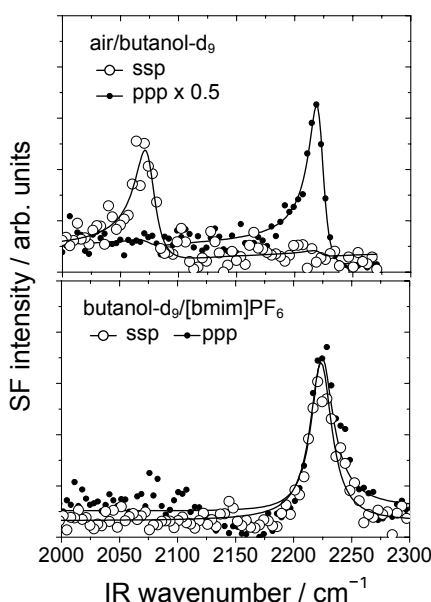


Fig.1: butanol- $d_9$  と (a) 空気および (b) [bmim]PF<sub>6</sub> との界面における SFG スペクトル。

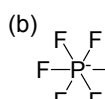
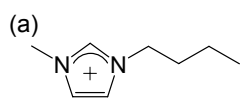


Fig.2: (a) [bmim]<sup>+</sup>カチオンと(b)PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオン。

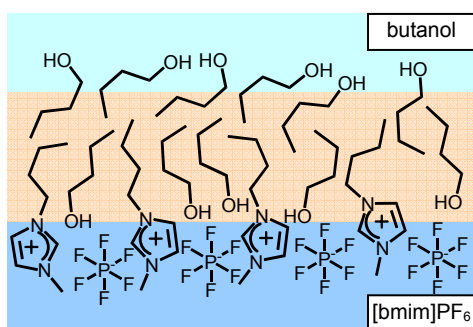


Fig.3: SFG の結果から予見された butanol/[bmim]PF<sub>6</sub> 界面のモデル構造。

## 【MD 計算で見る液/液界面構造】

MD 計算には Amber 10 を使い、分子力場はそれぞれ butanol には OPLS 全原子力場<sup>(4)</sup>、[bmim]<sup>+</sup>カチオンには Andrade らが開発したモデル力場<sup>(5)</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンには Canongia Lopes らが開発したモデル力場<sup>(6)</sup>を用いた。シミュレーション領域は  $L_x = L_y = 34.5 \text{ \AA}$ 、 $L_z = 172.5 \text{ \AA}$  で 3D 周期境界条件を用い、butanol 分子を 660 個、[bmim]<sup>+</sup>カチオンと PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンを各 300 個ずつ配置して液/液界面が  $xy$  面に平行となるように設定し、300 K・1 気圧の定温・定圧シミュレーションを行った。100 ps の平衡化後、並列計算により 30 ns の統計サンプリングを行った。

Fig.4 に MD 計算より得られた butanol/[bmim]PF<sub>6</sub> 界面における構造情報を示す。Fig.4b は各分子種および PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンと水素結合した butanol の密度を  $z$  軸に対してプロットした図である。なお、ギブス分割表面を  $z = 0$  とし、水素結合は butanol の O 原子と PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンの F 原子との原子間距離が動径分布関数の第一最小距離  $3.75 \text{ \AA}$  より小さいことを条件として定義した。Fig.4b に示される通り、界面において butanol は PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンと水素結合を形成する傾向にあることが分かる。一方、Fig.4c は [bmim]<sup>+</sup>カチオンと butanol の配向分布関数  $\langle \cos\theta \rangle$  にそれぞれの密度  $\rho$  をかけ合わせた値をプロットした図である。ここでは各分子種における  $\theta$  の定義の詳細は省略するが、 $\rho \langle \cos\theta \rangle$  が 0 の場合は均一（ランダム）配向、正の値をとる場合には [bmim]<sup>+</sup>カチオン及び butanol はブチル鎖を butanol 相へ向けて極性配向する傾向にあることに対応する。Fig.4c から界面において  $\rho \langle \cos\theta \rangle$  は [bmim]<sup>+</sup>カチオン・butanol 双方とも大きく正の値をとることが分かる。これは [bmim]<sup>+</sup>カチオン・butanol 双方ともブチル鎖を butanol 相へむけて極性配向することを示唆し、カチオンの配向については SFG の結果と矛盾しない。一方、界面における butanol 分子の配向を水素結合の有無にて別々に統計をとると、水素結合を有する butanol 分子はブチル鎖を butanol 相へ向けて配向するものの、水素結合を有さない butanol 分子はブチル鎖を [bmim]PF<sub>6</sub> 相へ向けて配向する傾向にあることを見出した。

## 【まとめ】

MD 計算の結果は SFG より得られたモデル構造を支持しており、水素結合を介した butanol の配向構造が局所的なアルキル鎖層形成において重要な役割を担うことが分かった。

## 【参考文献】

- (1) W. Liu et al. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 206.
- (2) T. Iwahashi et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Submitted.
- (3) 第2回分子科学討論会：口頭発表 2C02.
- (4) W. L. Jorgensen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11225.
- (5) J. Andrade et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 13344.
- (6) J. N. Canongia Lopes et al., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2038.

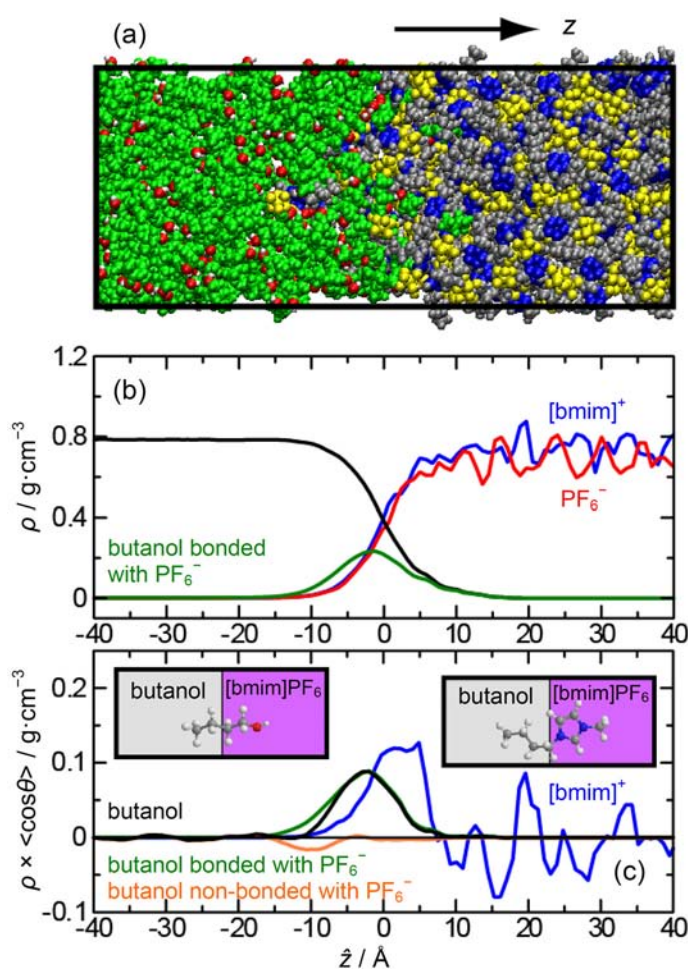


Fig.4: butanol/[bmim]PF<sub>6</sub> 界面における MD 計算の結果：(a) スナップショット。(b) 各分子種の  $z$  軸方向に対する密度プロット。(c) 各分子種の  $z$  軸方向に対する配向分布プロット。

Two-color SFG 分光を用いた Alq<sub>3</sub>/金属界面相互作用の研究(産総研<sup>1</sup>・千葉大先進科学センター<sup>2</sup>) ○宮前孝行<sup>1</sup>・野口 裕<sup>2</sup>・石井 久夫<sup>2</sup>

【序】有機電界発光(EL)素子や有機電界効果トランジスタ(FET)を代表とする有機デバイスにおいては、金属と有機物との接触界面における分子の振舞いを正確に把握することが、そのデバイスの特性・効率を向上させる上で必要不可欠である。我々は先回の分子科学討論会にて、有機 EL 界面の挙動を明らかにする手法として two-color SFG が有効であることを示し、Alq<sub>3</sub> と Al 界面及び LiF/Al 界面との挙動の違いを明らかにした[1]。今回は Au 及び Ag 基板と Alq<sub>3</sub> との界面における two-color SFG の測定を行い、接合界面における Alq<sub>3</sub> 分子の挙動についての検討を行った。

【実験】SFGの測定はピコ秒モードロックNd:YAGレーザーを光源とし、AgGaS<sub>2</sub>上でLBO結晶からのOPO/OPAとYAGの基本波の差周波により波長可変の赤外光(4000cm<sup>-1</sup>–1000cm<sup>-1</sup>)を取り出し、もう一台のOPO/OPAから取り出した可視光とともに試料にそれぞれ50°と70°で入射した。発生したSF光は長波長カットフィルターとプリズム分光器、グレーティング分光器を通した後、PMTで検出した。SFGの測定で偏光はSFG光、可視光、赤外光すべてP偏光で行った。試料は高真空下(～10<sup>-6</sup> Pa)でSi基板上にAuおよびAgとAlq<sub>3</sub>をそれぞれ真空蒸着した。Alq<sub>3</sub>は400nm付近に吸収極大を有するためSFGの可視励起波長を580nmから420nmの間でSFG測定を行った。また測定は試料を蒸着後真空チャンバーから大気中に取り出したのち、水蒸気の影響による赤外光の強度減少を除くため、窒素雰囲気下で測定を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に Ag 蒸着膜上に Alq<sub>3</sub> を 2nm 蒸着した際の two-color SFG スペクトルを示す。強度は可視レーザーの出力で規格化した。可視励起光が 450nm では 1386、1400、1460、1504、1567、1589、1600、1612 cm<sup>-1</sup> に Alq<sub>3</sub> 由来のピークが明瞭に観測されており、励起波長によりそれぞれのピーク強度の著しい増加が見られるが、この強度変化は Ag 基板界面のフレネル係数の波長依存性(Fig. 2)では説明することができず、Alq<sub>3</sub> 分子の HOMO から LUMO への遷移と共鳴した 2 重共鳴効果であると結論することができる。ここで 1600cm<sup>-1</sup> 付近の C=C 伸縮振動領域に注目すると、Alq<sub>3</sub>/Ag 界面では 4 本のピークが見られており、しかも 1567cm<sup>-1</sup> のピークは他のピークとは位相が異なっていることがスペクトルからわかる。Alq<sub>3</sub>/Al 界面での SFG の結果やバルクの Alq<sub>3</sub> 厚膜の SFG 測定では、この C=C 伸縮領域に見られるピークは 2 本であり、いずれも quinolate の IR 活性なモードである。今回 Ag 基板上で Extra に見られるピークを同定し、基板との相互作用の影響を詳細に調べるために、まず Alq<sub>3</sub> の膜厚を単分子層程度の 1nm にして励起波長 450nm で測定した結果を Fig. 3 に示す。膜厚 2nm の SFG スペクトルと比較すると、1nm のスペクトルでは 1400cm<sup>-1</sup> と 1597cm<sup>-1</sup> のピークが消失しており、これらのピークが Ag と相互作用していない Alq<sub>3</sub> によるものと考えられる。さらに Ag 基板に予め octadecanethiol を吸着させた後、Alq<sub>3</sub> を蒸着した場合には 1567cm<sup>-1</sup> に見られていた

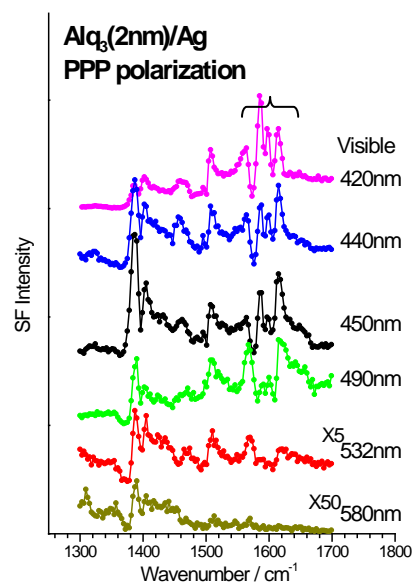


Fig. 1 Ag 蒸着膜上に Alq<sub>3</sub> を 2nm 蒸着した試料の two-color SFG スペクトル.

他と位相の異なるピークは完全に消失し、また  $1597\text{cm}^{-1}$  のピークも見られなくなり、 $\text{C}=\text{C}$  伸縮の  $\text{Alq}_3$  のピークは酸化された  $\text{Al}$  上やバルクの  $\text{Alq}_3$  の SFG スペクトルと同じく 2 本になる。これらの結果から、 $1567\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{Alq}_3$  が  $\text{Ag}$  と直接接触することで初めて現れるピークであると結論した。このピークについては、 $\text{Ag}$  基板から  $\text{Alq}_3$  への界面電荷移動に伴う振電相互作用(interfacial dynamic charge transfer, IDCT)の影響を強く反映したものであると考えられる。こうした界面振電相互作用は  $\text{Ag}$  上の  $\text{C}_{60}$  の SFG や[2]、 $\text{Ag}$  上の単層カーボンナノチューブの SFG[3]でも見られる現象である。IDCT では、金属基板上に有機分子が強く吸着すると接合界面では分子振動によって基板金属表面で電荷が振動することで垂直方向に向いた分極が誘起され、一方で有機分子の電子状態が一部 hybridization を起こす。この基板表面に誘起された垂直方向の分極と  $\text{C}=\text{C}$  伸縮がカップリングすることで本来 SFG では見えていなかった Raman 活性な振動モードが SFG 活性となって出現したものと推察することができる。本来の Raman 活性な  $\text{Alq}_3$  のピークは  $1589\text{cm}^{-1}$  に現れるはずであるが、基板と分子間での強い相互作用によりピークが  $22\text{cm}^{-1}$  低波数側にシフトしていることから、基板との界面振電相互作用の存在を強く示唆するものである。

同様なピークは、基板を  $\text{Au}$  に変えた場合でも見ることができる。Fig. 4 に  $\text{Alq}_3$  を  $\text{Au}$  上に蒸着した試料での two-color SFG スペクトルを示す。 $\text{Au}$  基板を用いるとスペクトル形状が  $\text{Ag}$  の場合とは異なって見られるが、これは  $\text{Au}$  と  $\text{Alq}_3$  由来のピークとの位相差の違いによるものである。また  $\text{Au}$  は、可視域でフレネル係数が大きく変化し、 $F_{\text{xxz}}$  成分の寄与が  $\text{Ag}$  より強い(Fig. 2)のために、スペクトル形状自身が強い励起波長依存性を示している。 $\text{Alq}_3/\text{Au}$  においても、 $\text{C}=\text{C}$  伸縮領域には 3 本のピークが観測され、Fig. 3 から  $1586\text{cm}^{-1}$  のピークは他の  $\text{Alq}_3$  由来のピークと異なる励起波長依存性をしていることがわかる。界面振電相互作用により  $\text{Au}$  基板界面の分極とカップリングした振動は  $\text{Alq}_3$  の Raman 活性な  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動であるため、励起波長依存性は界面の最低励起吸収帯への遷移と強く共鳴するはずであり、このピークの励起波長依存性から  $1586\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{Alq}_3/\text{Ag}$  の場合と同様、金属からの界面電荷移動に由来するに伴う振電相互作用によって観測されたモードであると結論付けた。

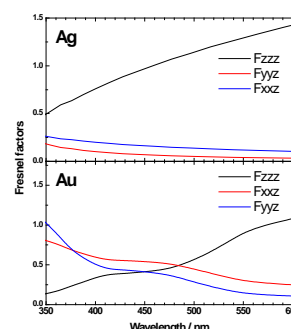


Fig. 2  $\text{Ag}$  と  $\text{Au}$  の Fresnel 係数の波長依存性.

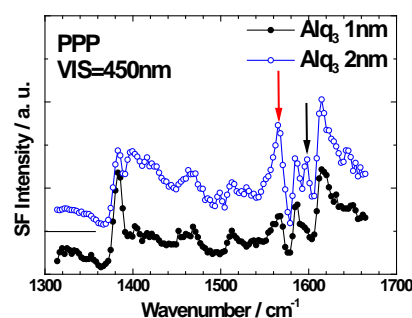


Fig. 3  $\text{Alq}_3/\text{Ag}$  における  $\text{Alq}_3$  の膜厚が 1nm と 2nm での励起波長 450nm の SFG.

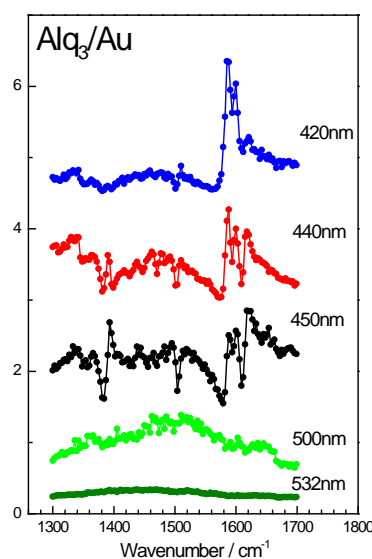


Fig. 4  $\text{Alq}_3/\text{Au}$  の two-color SFG スペクトル.

- [1] 宮前孝行, 野口裕, 石井久夫. 分子科学討論会 2009, 2D13
- [2] Y. Caudano, C. Silien, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, A. Peremans, and P.A. Thiry, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **129** (2003) 139.
- [3] T. Miyamae, Y. Miyata, and H. Kataura, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 15314.