

液体界面の局所電場理論と分子シミュレーション

(東北大院・理) 白鳥 和矢, 森田 明弘

【はじめに】 和周波発生 (SFG) 分光は, 界面を分子レベルで解析する有力な手段として発展してきており, 固体界面で主に用いられる高真空中での分光や走査型プローブ顕微鏡等では扱いにくい液体界面にも適用可能であるという特徴を持つ. しかし, これまで界面の局所電場に対する理解が不十分であったため, 得られたスペクトルから配向など界面分子の情報を精確に抜き出す事が出来ず, 理論の発展が望まれてきた [1]. 例えば亜鉛表面上にオクタデカンチオールが吸着した系に対する SFG スペクトルの解析では吸着種の傾きが 39° から 65° の間として得られており, この結果は界面にある分子配向の定量的な解析が困難である事を示している [2]. 一般的に界面の局所電場は界面誘電率 ϵ' により決定されるが [3], ϵ' の値が不明確であるためにこのような不確定な結果が得られてしまう. そこで我々は ϵ' に対する分子レベルでの定義を与え, 分子動力学シミュレーションに基づいて ϵ' を計算する方法を開発してきた.

バルク中の局所電場については古くから研究があり, 誘電体モデルを用いて容易に計算する事ができる. 一方界面における局所電場については, 誘電体モデルを拡張したモデルも提唱されているが, 分子レベルのミクロな情報が考慮できないため新たな計算方法の確立が望まれてきた [4]. そこで我々は, MD シミュレーションにより界面を分子レベルで取り扱う事で局所電場を決定する理論の構築を行った.

MD シミュレーションにより得られる局所電場は深さ方向の位置に対する連続的な関数として定義されるが, 界面誘電率 ϵ' は定数として与えられる. そこで界面誘電率 ϵ' を MD シミュレーションにより得られる局所電場を用いて定義し, ϵ' を計算する方法についても確立した. 水表面に適用した結果を紹介する.

【局所場補正係数と誘電率】 物質に外場が印加されると, 物質を構成する各分子に双極子モーメントが誘起される. 誘起された双極子モーメントは周囲に電場を作り出すので, 物質内の分子が感じる局所電場は印加した外場と周囲にある分子の誘起双極子モーメントによる電場の和となる. 液体界面に一様な外場 E^{ext} が印加された場合を考えると, 界面法線方向 z の関数として局所電場 $E(z)$ が得られる. そこで, E^{ext} と $E(z)$ の関係を

$$E(z) = s(z)E^{\text{ext}}$$

と表す事とする. ここで, $s(z)$ は局所場補正係数であり, 物質固有の量として定義できる.

この局所場補正係数を用いて誘電率は $\epsilon = s_{xx}/s_{zz}$ により計算される. 従って, 界面誘電率を決定するためには界面における局所場補正係数を決定すれば良い事になる. 界面誘電率 ϵ' は定数であるが, $s(z)$ は z の関数として与えられるので, まず z の関数としての局所場補正係数を計算し, それを何らかの方法で平均して定数とする必要がある.

【局所場補正係数の計算】 $s(z)$ を決定するにあたり, 界面から十分離れたバルク部分では誘電体モデルが有効である. しかし, 誘電体モデルは物質が等方的である事を仮定しており, 界面のように非等方な系には適用できない. そこで我々は界面を分子動力学法によりシミュレーションし, $s(z)$ を計算する方法を確立した.

ここでは水表面に注目し，スラブモデルを用いた MD シミュレーションにより $s(z)$ を計算した結果を紹介する．そのうち s_{zz} 成分について図 1 (a) に示す． $z = 0$ 付近が界面であり， z が正の方向に気層，負の方向に液層が形成されている．比較の為，誘電体モデルにより得られる局所場補正係数をあわせて図 1 (a) に示す．界面から十分深いバルク領域では今回の計算と誘電体モデルがよく一致している事が分かるが，両者は界面において大きく異なっており，誘電体モデルが界面では破綻する事が明らかである．

【界面誘電率の決定】 局所場補正係数 $s(z)$ のミクロな描像は図 1 (a) のように深さの関数として与えられるべきものであるが，界面誘電率 ϵ' は定数として定義されるので，それを計算するために定数としての局所場補正係数を決める必要がある．そこで和周波の発生過程を考察した結果，その値は局所電場補正係数について二次分極の重みつき平均として定義すれば良い事が明らかとなった．これは和周波が二次分極から生じる事から，二次分極が大きな値を持つ位置での局所場補正係数が重要である事を示している．そこで MD シミュレーションにより二次分極を計算し (図 1 (b))，これを重みとして $s(z)$ の重みつき平均を z に対してとることで定数としての局所場補正係数を得た．得られた定数の局所場補正係数より界面誘電率を計算すると， $\epsilon' = 1.6$ という値が得られた (図 2)．これは水のバルクの誘電率に近いものであり，図 1 (b) で明らかなように二次分極が比較的バルクに近い領域で値を持つ事が影響している．またこの結果は，これまでの拡張誘電体モデルではむしろ気相に近い値が得られていた事と対照的な結果となっている．拡張誘電体モデルでは二次分極がどのような位置に生じるかを考慮できないためこのような違いが生じており，二次分極の位置を知る事が界面誘電率を決定する上で重要であると言える．

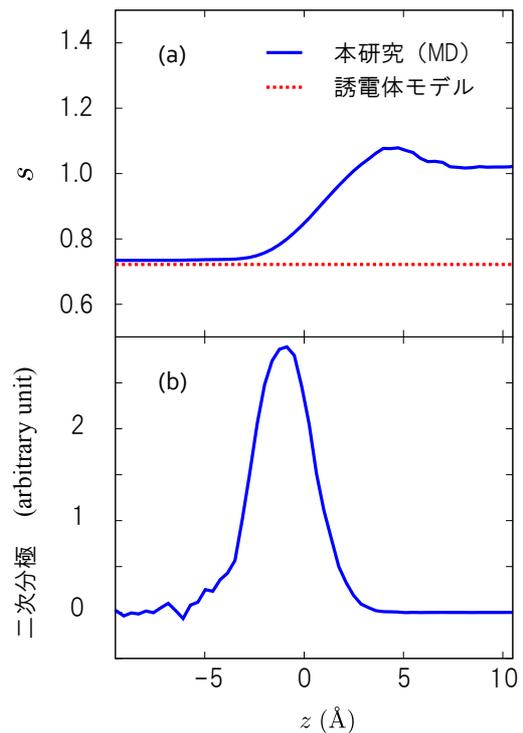


図 1: 横軸を深さ z の関数としたときの (a) 局所場補正係数の zz 成分及び (b) 指定した外場を印加した際に誘起される二次分極の z 成分．

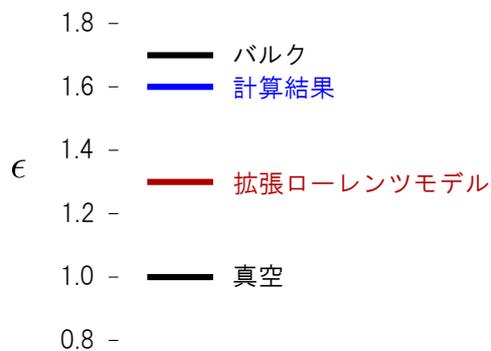


図 2: 計算により得られた界面誘電率の値．比較としてバルクと真空及び拡張ローレンツモデルによる結果を示す．

【参考文献】

- [1] K. Shiratori, A. Morita, J. Chem. Phys. **134**, 234705 (2011)
- [2] J. Hedberg, C. Leygraf, K. Cimatu, and S. Baldelli, J. Phys. Chem. C **111**, 17587 (2007)
- [3] S. Yamaguchi, K. Shiratori, A. Morita, and T. Tahara, J. Chem. Phys. **134**, 184705 (2011)
- [4] X. Zhuang, P.B. Miranda, D. Kim, and Y.R. Shen, Phys. Rev. B **59**, 12632 (1999)

1D02

原子間力顕微鏡によるアルカンチオール単分子膜上の液体構造の解析

(神戸大院理) ○日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

【序】

固液界面にある液体分子は固体表面の影響を強く受けて構造化し、界面で発現する物性や反応性に重要な寄与をしているといわれている。固液界面における現象の分子論的メカニズムを明らかにするためには、界面に形成する液体の構造が、固体表面や液体分子の化学的性質や幾何学的構造とどのように関係しているのかを単一分子スケールで理解することが必要である。

近年、探針を機械的に振動させ、その共振周波数の変化から力を検出する形式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) において変位検出系のノイズ低減が達成された[1]ことにより、真空・大気中に限らず粘性抵抗の高い液中環境においても単一原子・分子スケールでの高感度な計測が実現された。こうした高感度の力検出技術を応用し、溶液中の探針にはたらく相互作用力を探針位置の関数として精密に計測すると、固液界面での相互作用力の空間分布が液体分子の密度分布に対応することがわかってきている。[2, 3] 本研究では、この液体構造計測手法を応用し、末端にカルボキシル基をもつアルキルチオール自己組織化単分子膜上に形成する、水やアルコールといった様々な液体の構造を計測し比較することで、界面に形成する液体構造を決定する要因について議論する。

【実験】

マイカ上にエピタキシャル成長させた金薄膜を 10 μM の mercaptoundecanoic acid エタノール溶液に 24 時間浸漬させることにより、カルボキシル基で終端された自己組織化単分子膜 (COOH-SAM) を作製した。この COOH-SAM を 50 mM の KCl 水溶液または種々のアルコール中におき顕微鏡観察を行った。

【結果と考察】

COOH-SAM と KCl 水溶液の界面で探針にはたらく力に相当する周波数シフトの分布を測定した(図 2 (a))。この分布は COOH-SAM の表面に対して垂直な断面で取得したものである。(図 2 (b))。周波数シフト分布像の最下部に現れている非常に明るい領域は、探針と試料表面との間の強い相互作用力を反映しており、SAM の表面の凹凸が現れている。この凹凸の周期は表面形状観察により確認された格子の周期に一致している。(a) の像では表面のふくらん

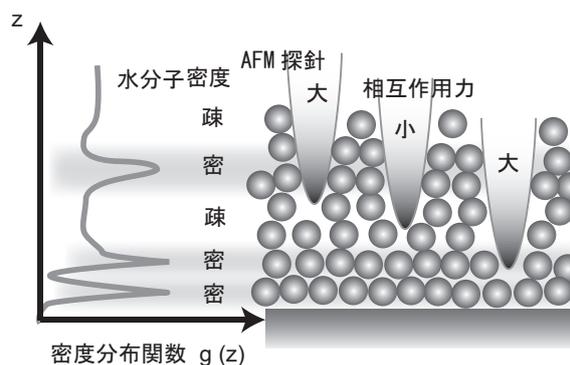


図 1: 原子間力顕微鏡による液体構造計測の概念図。

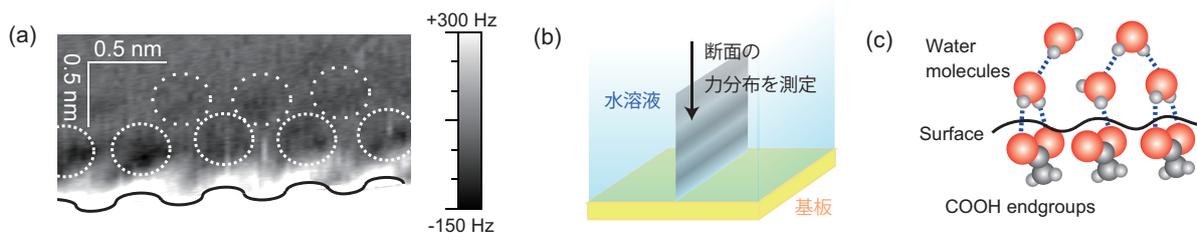


図 2 : (a) 50 mM KCl 水溶液と COOH-SAM との界面における周波数シフト分布。SAM の表面に対し垂直な断面で測定した。鉛直方向に周波数シフトの変調が確認できた位置 (水分子の局在が示唆される位置) を破線で囲んで示している。実線は SAM 表面の形状をあらわしている。 (b) 周波数シフト分布測定の様式図。 (c) 界面のモデル図。

だ部分の鉛直上方ではコントラストが表面に近いほうから暗い→明るい→暗いと変化している。過去の研究[2,3]よりこの力の変調は溶媒分子の局在に対応しており、チオール分子の直上に水分子が局在していると考えられる(図 2 (c))。この結果は SAM 末端のカルボキシル基と水分子との間の水素結合が界面での水の構造形成を支配していることを示唆している。

図 3 は COOH-SAM と 1-octanol、さらにその構造異性体である 2-octanol、2-methyl-2-heptanol の 3 種類のアルコールとの界面で測定した周波数シフト分布像である。1 級アルコールである 1-octanol では溶媒分子が凹凸の直上にのみ局在しているのに対して、2 級、3 級と水酸基まわりのアルキル鎖による立体障害が大きくなるにつれ、特定の水平面位置に局在することなく層状の構造を形成する傾向が観察された。層状の液体構造はメチル末端 SAM と直鎖アルカンのような、無極性分子からなる界面で顕著にみられたことから [4]、この結果はアルコールにおいても構造形成には水素結合が重要な寄与をしており、水酸基まわりの立体障害が官能基間の相互作用を弱めていることをあらわしていると考えている。

【引用文献】

- [1] T. Fukuma *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 193108.
 [2] K. Kimura *et al.*, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 194705.
 [3] T. Hiasa *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21423. [4] T. Hiasa *et al.* submitted.

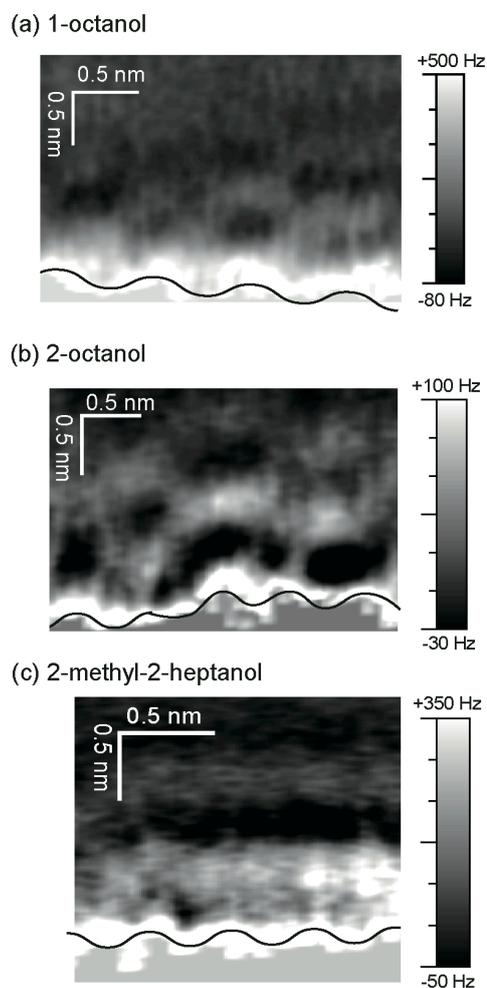


図 3 : COOH-SAM 上で測定した各種アルコール中の周波数シフトの垂直断面分布。実線は SAM 表面の形状をあらわしている。

和周波振動分光と分子動力学計算を用いた水/イオン液体界面構造の研究

(名大院理¹、Sogang 大²、東北大院理³)岩橋崇¹、酒井康成¹、Kim Doseok²、石山達也³、森田明弘³、○大内幸雄¹

【緒言】

液体/液体界面は生命現象から工業化学・日常生活に至るまでの幅広い領域に深く関与し、化学反応や物質選択・分離・移動などの機能を発現する重要な場である。また、混和・相分離などの物理化学的観点から見ても、液体/液体界面は両相からの競合吸着や吸着分子集合反応などの特徴的かつ興味深い挙動を示す。このような観点から、我々は和周波振動分光と分子動力学計算を併用して水/イオン液体界面の微視的構造研究を進めてきた。今回、イオン液体[C_nmim]TFSA(1-alkyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide)のイミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖長に依存して、水/イオン液体の界面構造が特にアルキル鎖の配列に関して顕著な差異を示すことを明らかにしたので報告する。

【理論及び実験】

(赤外-可視和周波発生振動分光法)

赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG) は可視光 (ω_{vis}) と波長可変赤外光 (ω_{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。本法は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であるため、和周波光は反転対称性を失った表面・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であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} を用いて以下のように表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{ir}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の基準振動モードにおける振幅強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SF スペクトルを上記の式を用いてフィッティングすることにより、表面・界面分子の配向状態や分子間相互作用状態などを議論することができる。

本研究ではイオン液体 ([C₄mim]TFSA, [C₈mim]TFSA, 図 1) 薄層を水相に接触させ、形成された水/イオン液体界面に BaF₂ プリズムを介して赤外光 (ω_{ir}) と可視光 (ω_{vis}) をそれぞれ入射角 70°, 65° で照射した。反射方向に発生する和周波光 (SF 光) はモノクロメータ・各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管で検出した。

(MD シミュレーション)

IV-SFG 実験に対応する MD シミュレーションで用いた力場は、水については TIP3P、イオン液体[C_nmim]TFSA については Lopes らの力場である。3次元周期境界条件を与えたセル中に 2400 分子の水と 300 個のアニオン・カチオンペアを入れ NPT ($P=1\text{atm}$, $T=300\text{K}$) で最適化した後、NVT ($T=300\text{K}$) アンサンブルで界面の構造を評価した。尚、MD 計算には Amber10 を用いた。

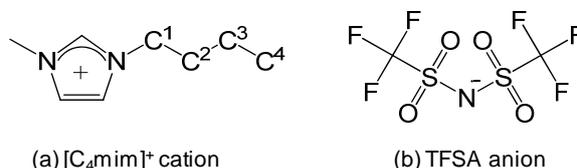


図 1 実験に用いたイオン液体

【結果及び考察】

図 2 にそれぞれ、(a) 水/[C₄mim]TFSA、(c) 水/[C₄mim]TFSA、(d) 水/[C₈mim]TFSA の SF スペクトル (ssp, ppp) を示した。参考のため、図 2(c) に [C₄mim]TFSA の赤外吸収スペクトルを示す。1140cm⁻¹ および 1240cm⁻¹ のピークはそれぞれ SO₂ 対称伸縮振動 (SO₂-ss)、CF₃ 対称伸縮振動 (CF₃-ss) に帰属される。尚、赤外吸収スペクトルに認められる 1200cm⁻¹ のピークは CF₃ 反対

伸縮振動(CF₃-as)と帰属された。

一般に分子が SF 活性を示すためには、その振動モードが赤外活性かつラマン活性でなければならない。また、TFSA アニオンには S1 および S2 と呼ばれる異性体があり、それぞれの異性体について注目する振動モードの赤外およびラマン活性を検討する必要がある。簡単な DFT 計算を試みたところ、CF₃-as はいずれの異性体についてもラマン活性が低く、他のモードに比べて大きな SF 活性が期待できないことが分かった。また、SO₂-ss および CF₃-ss については、S1 対称性を有する TFSA アニオンのみが強い SF 活性を示す事がわかった。このことから、気/[C_nmim]TFSA (n=4,8) 界面では S1 対称性を有する TFSA アニオンが CF₃ 基を気体側に、2つの SO₂ 基をイオン液体側に向けて配列していることが推定された。

このような性質を有するイオン液体を水相に接触させ、界面からの SF スペクトルを測定したところ、側鎖長 n = 4 の場合 (図 1(c)水/[C₄mim]TFSA) SF スペクトルは殆ど観測されなかったが、n = 8 ((d)水/[C₈mim]TFSA)) では 1170cm⁻¹ を中心とする幅広のピークが観測された。SF ピークの有無は、界面における反転対称性の有無に対応し、ピークの幅広化は注目する振動モードの不均一広がりに対応すると考えてよい。この点を確認するために、MD シミュレーション結果との比較検討を試みた。

図 3 に水/[C_nmim]TFSA (n = 4,8) の MD シミュレーション結果を示す。図 3(b) に明らかな通り、側鎖長の長い n = 8 の場合に、SO 基がより水相に向けて極性配列していることが分かる。また、この時、カチオンのアルキル側鎖は n = 8 において著しくイオン液体相に向けて配列しているが、n = 4 の場合はバルク相における揺らぎ程度の偏りしかなく、殆どランダムに配列している (図 3(c))。このように [C_nmim] カチオンのアルキル側鎖の配列と TFSA アニオンの配列が水との界面において相互に関連し、其々の極性配列の有無を決め、SF スペクトルの大幅な差異に至ったと結論づけることができる。このような構造的差異は、界面における化学反応や分離・抽出過程においてもその効率に大きく反映すると考えられる。

【参考文献】

T. Iwahashi et al. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **12**(2010)12943, *Faraday Disc.* DOI:10.1039/C1FD00061F, *ACS Symposium Series* **1030**(2009) 305.

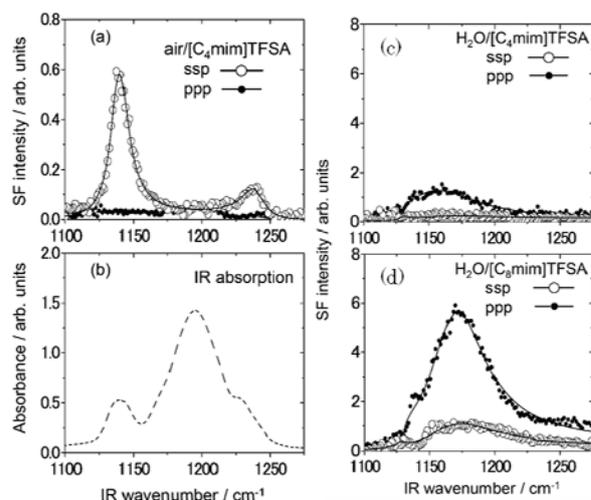


図 2(a) 気/[C₄mim]TFSA の SF スペクトル (b) [C₄mim]TFSA の IR 吸収スペクトル (c) 水/[C₄mim]TFSA の SF スペクトル (d) 水/[C₈mim]TFSA の SF スペクトル。

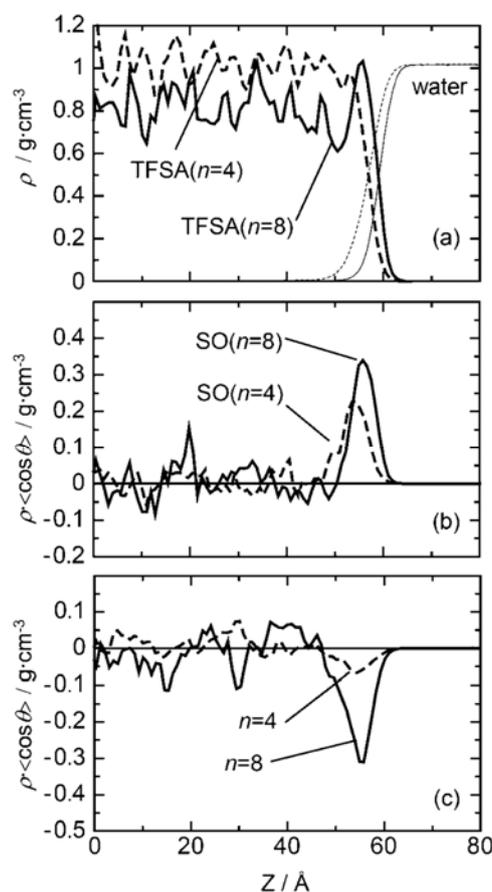


図 3 [C_nmim]TFSA (n = 4,8) の MD シミュレーション結果: (a) TFSA アニオン及び水の密度プロファイル (b) SO 基の密度平均配向分布 (c) アルキル鎖の密度平均配向分布 ((+) は水相へ、(-) はイオン液体相へ向けて配列していることを示す)。

1D04 ヘテロダイン検出電子和周波発生による液体界面の溶質分子の絶対配向の決定

(理研・田原分子分光) ○山口祥一, 渡邊秀和, 田原太平

液体界面は、バルク液体中では不可能な化学反応や化学過程を可能にする特異な分子的环境である。この液体界面の特異性の主要因として、界面分子の配向を挙げることができる。バルク液体中の分子の配向はランダムであるが、界面ではその法線方向の異方性のために、分子はある一定の配向を有する。例えば空気/水界面では、分子はその疎水基を空気側に、親水基を水側に向けて配向する。このように界面分子が一定の配向を有することは、エントロピー的には不利であるが、エンタルピー的な有利がそれを補っている。これはタンパクや脂質などの生体分子の膜内配向の基本原則ともなっている。このような重要性にもかかわらず、空気/水界面の溶質分子の“上下”の配向（絶対配向）を実験的に決定したとされる研究はほんのわずかである [1-6]。それらの研究は全て位相敏感第二高調波発生 (SHG) という方法を用いている。残念ながら、位相敏感 SHG では十分に信頼のおけるデータを得ることが困難である。例えば、いくつかの論文の示すデータは、空気/水界面の溶質分子の上下の配向を決めるには明らかに不十分である [2, 3]。また、Wang らの報告したデータのいくつかは、彼ら自身もそう書いたように、合理的解釈が不可能である [4]。空気/水界面のフェノールの絶対配向を報告した Eisenthal らの論文は、当該分野の最初の論文と広く認識されているが [1]、ごく最近の我々の研究から、彼らの観測した SHG 信号は溶質分子の上下の配向とは無関係な電気四極子由来の信号である可能性が高いと考えられる [7]。我々の知る範囲では、極めて注意深く行なわれた Mitchell の位相敏感 SHG 測定のみ、空気/水界面の溶質分子の上下の配向を決めたと認められる [5, 6]。

最近我々はヘテロダイン検出電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法を開発した [7-11]。この方法では、位相敏感 SHG では不可能な複素 $\chi^{(2)}$ (二次非線形感受率) スペクトル測定が可能である。今回我々は、HD-ESFG を空気/水界面のパラニトロアニリン (PNA) とその誘導体ジエチルパラニトロアニリン (DEPNA) に適用し、上下の配向を明快に決定した。さらに、その結果を MD シミュレーションによって再現し、界面での水和構造と配向の関係について新しい知見を得た。

図 1 は、HD-ESFG によって得られた空気/水界面の (a) DEPNA と (b) PNA の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im} \chi^{(2)}$) である。横軸は和周波の波長であり、偏光配置は SPS (和周波光: s 偏光, ω_1 光 (795 nm): p 偏光, ω_2 光 (625 - 1277 nm): s 偏光) である。 $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルの (a) 正と (b) 負のピークは溶質分子の最低励起一重項状態の電子共鳴によるものである。この実験条件下では、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルのピークの符号は溶質分子の上下の配向によって決まる。すなわち、分子座標 z 軸 (図 1 の挿入図にて定義) と実験室座標 Z 軸 (界面法線方向で水から空気への向きを正と定義) のなす角を θ とするとき、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ の符号は $\langle \sin^2\theta \cos\theta \rangle$ のそれに一致する。ブラケットは配向分布についての平均を表す。一般的な配向分布関数の場合、 $\langle \sin^2\theta \cos\theta \rangle$ の符号は $\langle \cos\theta \rangle$ のそれと同じであり、 $\langle \cos\theta \rangle$ が正であれば $\langle \theta \rangle$ は 90° より小さく分子は上向き、 $\langle \cos\theta \rangle$ が負であれば $\langle \theta \rangle$ は 90°

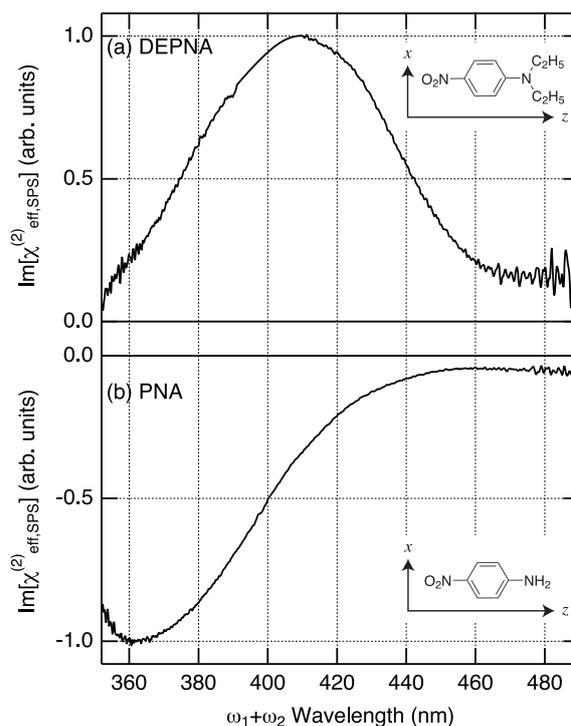


図 1. 空気/水界面の (a) DEPNA と (b) PNA の $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトル. 挿入図は構造式と分子座標軸の定義。

より大きく分子は下向きとなる。従って、図1は空気/水界面のDEPNAは上向き、PNAは下向きであることを直接意味している。この実験結果は、溶質分子の構造に基づく直感と整合する。つまり、ジエチルアミノ基は疎水的、ニトロ基は親水的なので、DEPNAではニトロ基がバルク水側を向いて上向きとなる。アミノ基はニトロ基よりも親水的と考えられるので、PNAではアミノ基がバルク水側を向いて下向きとなる。

MDシミュレーションでは、 $\langle\theta\rangle$ はDEPNAで 73° 、PNAで 93° となり、図1の実験結果と整合する。しかし、PNAの $\langle\theta\rangle = 93^\circ$ という値は、 90° よりもわずかに 3° 大きいだけであり、直感と実験結果はかろうじて整合していたにすぎないとも言える。これは、アミノ基はニトロ基よりも確かに親水的であるものの、その差はそれほど大きくないことを意味している。一方でDEPNAの $\langle\theta\rangle$ は 90° よりも 17° 小さく、ニトロ基とジエチルアミノ基の親水性にはっきりとした差があると言える。これらの官能基の親水・疎水性は、界面での水和構造に決定的な影響を与えている。図2はMDシミュレーションによって得られた空気/水界面の(a)DEPNAと(b)PNAを取り囲む水分子の密度の二次元分布である。DEPNAではニトロ基はよく水和されているが、ジエチルアミノ基はほとんど水和されていない。ジエチルアミノ基が空気側に“突き出す”配向になっていて、バルク水中での(全方位水に囲まれた)密度分布からジエチルアミノ基側の水分子を取り除いた

ような分布が界面のDEPNAの水和構造の特徴となっている。一方、PNAではアミノ基もニトロ基もよく水和されている。特に第一水和圏の密度分布は、バルクでのそれとほぼ同じであり、第二水和圏以降の密度がバルクよりも一様に低いことが界面のPNAの水和構造の特徴になっている。このように配向によって界面の水和構造が決まることは、界面特異的な化学反応の重要な支配要因であろう。

参考文献

- [1] K. Kemnitz *et al.*, Chem. Phys. Lett. **131**, 285 (1986). [2] B. L. Smiley and V. Vogel, J. Chem. Phys. **103**, 3140 (1995). [3] S. Yamada and T. Nakano, Anal. Sci. **16**, 1233 (2000). [4] R. Lü *et al.*, in SPIE Conference on Nonlinear Spectroscopy, edited by D. L. Andrews, Seattle, 2002), pp. 115. [5] S. A. Mitchell, J. Phys. Chem. B **110**, 883 (2006). [6] S. A. Mitchell, J. Phys. Chem. B **113**, 10693 (2009). [7] S. Yamaguchi *et al.*, J. Chem. Phys. **134**, 184705 (2011). [8] S. Yamaguchi and T. Tahara, J. Chem. Phys. **129**, 101102 (2008). [9] H. Watanabe *et al.*, J. Chem. Phys. **132**, 144701 (2010). [10] S. K. Mondal, S. Yamaguchi, and T. Tahara, J. Phys. Chem. C **115**, 3083 (2011). [11] S. Yamaguchi, K. Bhattacharyya, and T. Tahara, J. Phys. Chem. C **115**, 4168 (2011).

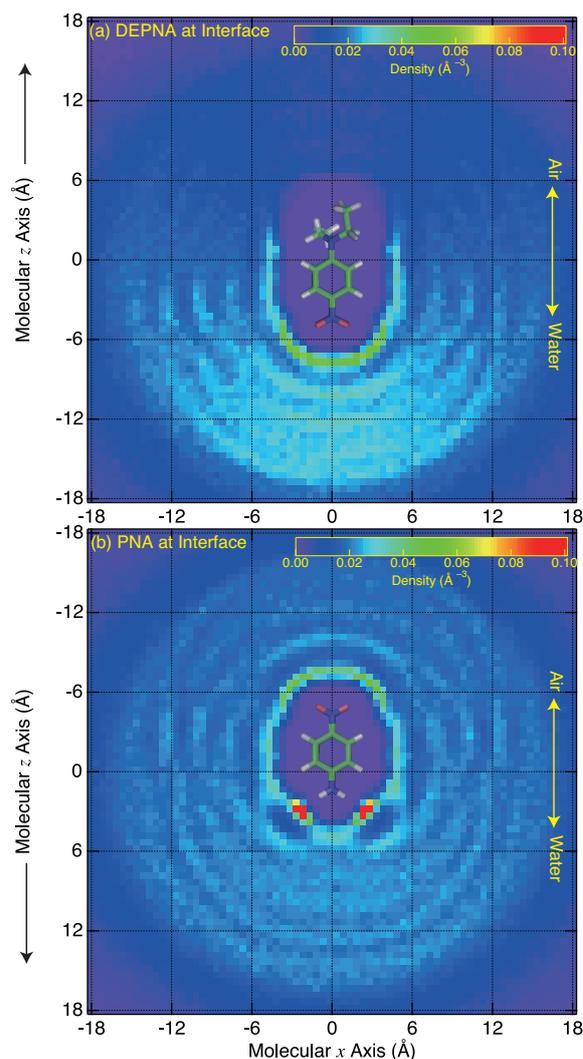


図2. MDシミュレーションによる空気/水界面の(a)DEPNAと(b)PNAを水和する水分子の密度。溶質分子の xz 平面上 ($|y| < 4 \text{ \AA}$)の水の酸素原子の密度の時間平均をプロットした。溶質分子のスティックモデルの緑、白、青、赤はそれぞれ炭素、水素、窒素、酸素を表す。

1D05

Orientalional Distribution of Solute Molecules at the Air/Water Interface Determined by Polarization Second Harmonic Generation and Linear Reflection

(Mol. Spectrosc. Lab., RIKEN) KUNDU, Achintya; WATANABE, Hidekazu; Yamaguchi, Shoichi; TAHARA, Tahei

Liquid interfaces play important roles in chemistry and biology. The unique properties of the liquid interfaces are primarily ascribed to specific orientation of interfacial molecules brought about by anisotropy across the interface. At the air/water interface, for example, the hydrophobic and hydrophilic functional groups of interfacial solute molecules point upward to the air and downward to bulk water, respectively, which results in the orientational distribution with a finite width. However, the determination of the orientational distribution of solute molecules at liquid interfaces is technically very difficult. Many groups applied polarization second harmonic generation (SHG) to solute molecules at liquid interfaces [1,2], but polarization SHG cannot provide sufficient information to determine the orientational distribution. Very recently, we applied polarization linear reflection (LR) as well as SHG to molecules at solid surfaces, and demonstrated a new method to determine the orientational distribution of the surface molecules [3]. In the present work, we used this method for solute molecules at the air/water interface, and experimentally determined the orientational distribution functions of the solute molecules at the air/water interface.

Polarization SHG and LR measurements were done to study the orientational distribution of surface active molecules at the air/water interface. In polarization SHG measurements, SHG intensity was measured as a function of an input polarization angle, which allowed us to determine the tensor elements of the second-order nonlinear optical susceptibility of the interfacial molecules. Similarly, polarization LR measurements allowed us to determine the tensor elements of the linear optical susceptibility of the interfacial molecules. From the tensor elements of the linear and nonlinear optical susceptibilities, we successfully determined the ensemble average and standard deviation of the tilt angle of the molecules at the air/water interface. The orientational distribution functions of the molecules at the air/water interface were obtained from the ensemble average and standard deviation. Figure 1 shows the orientational distribution functions of coumarin 110 (C110), *p*-nitroaniline (PNA), and *N,N*-diethyl-*p*-nitroaniline (DEPNA) at the air/water interface. The experimental data (solid lines) are in good agreement with theoretical data (dashed

lines) computed by classical molecular dynamics simulations. Table 1 shows the peak position and the full width half maximum of the orientational distribution of these solute molecules at the air/water interface.

In this work, polarization SHG and polarization LR were combined to evaluate the orientational distribution of polyatomic surface active molecules at the air/water interface. Although each measurement can give an infinite number of set of orientational angles and its distributions, by combining the two measurements, unique orientational angle and distribution of the solute molecules at the air/water interface could be obtained. These results clearly show that the assumption of δ -function distribution is not relevant, and there is a substantial orientational distribution width.

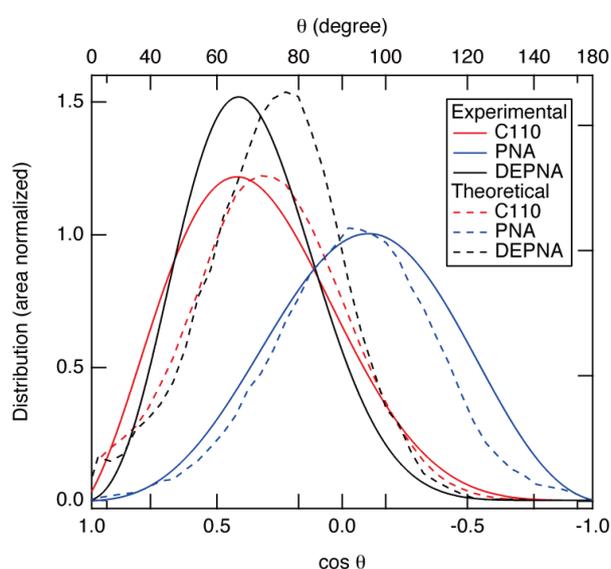


Figure 1. Orientational distributions of C110, PNA, and DEPNA at the air/water interface. Solid lines represent experimental data and dotted lines represent theoretical calculation (MD simulation).

	Experimental		Theoretical (MD)	
	Peak position	Full width Half Maximum	Peak position	Full width Half Maximum
C110	65°	53°	73°	45°
PNA	97°	60°	93°	50°
DEPNA	66°	44°	77°	40°

Table 1. Peak position and the full width half maximum of the orientational distribution of the solute molecules at the air/water interface.

(1) K. T. Nguyen, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 15112. (2) X. Zhang et al. *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 3183. (3) S. Yamaguchi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 2662.

フェムト秒時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生(TR-HD-VSFG)

分光法による界面水分子のホールバーニング観測

(理研・田原分子分光)

○二本柳聡史、Singh, Prashant Chandra、山口祥一、田原太平

【序】界面の水分子構造とそのダイナミクス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)分光法は表面分子種の同定および分子の配向角を決定する目的で広く用いられている。さらに我々が開発したマルチプレックスヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG)分光法を用いると、非線形感受率($\chi^{(2)}$)の二乗を計測する従来法と異なり、比較的短時間で $\chi^{(2)}$ に対して線形なスペクトルを直接測定することができる^{1,2}。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)は振動共鳴を直接反映し、さらに二乗による変形がないため、複雑な水のスペクトルの解析をする上で特に有利である。我々は昨年までの討論会において、帯電した界面²⁻⁴および純水/空気界面⁵における水分子の極性配向と水素結合構造について報告した。我々はさらにHD-VSFG分光法を拡張して、フェムト秒時間分解HD-VSFG (TR-HD-VSFG)分光法を開発した⁶。これにより液体界面の超高速振動ダイナミクスを追跡することが可能となった。時間分解した $\text{Im}\chi^{(2)}$ の差スペクトル($\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$)はバルクの過渡吸収($\Delta\text{Abs}=\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$)に対応する量である。過渡スペクトルは定常状態スペクトルよりもさらに複雑であるため、液体界面のダイナミクスを正しく理解するためには、虚部のスペクトルを測定することが必須である。本研究では空気/界面活性剤/水界面における H_2O およびHOD分子のホールバーニングダイナミクスを比較検討した。

【実験】図1に光学配置の概略図を示す。可視光 ω_1 と赤外光 ω_2 を試料表面に入射し試料の ω_{SFG} を生成する。試料から反射した ω_{SFG} , ω_1 , ω_2 は球面鏡でGaAs表面に再集光され第2の ω_{SFG} (LO)を生成する。シリカ板によって時間的に離れている2つの ω_{SFG} 光は分光器の中で干渉し、その干渉パターンがCCDによって検出される。試料の $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で強度と位相を規格化してある。これに加えて、 ω_2 の約80%をビームスプリッターによって分岐し、バンドパスフィルターにより 100 cm^{-1} 程度に狭めてポンプ光 ω_{pump} として使用する。装置の時間分解能は170 fsである。試料はカチオン性界面活性剤である

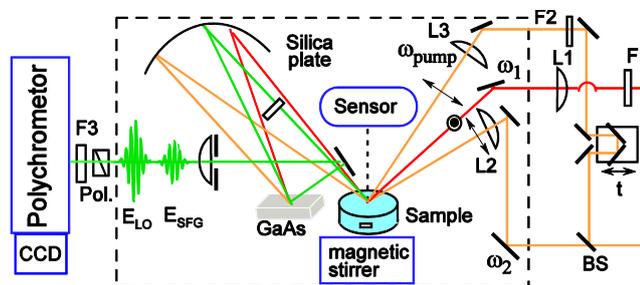


図1. TR-HD-VSFGの光学配置図。F1: 可視バンドパスフィルター(中心波長795 nm, 幅1.5 nm)。F2: 赤外バンドパスフィルター(中心波数 3400 cm^{-1} , 幅 110 cm^{-1})。F3: ショートパスフィルター(カット波長750 nm)。BS: 1:4 ビームスプリッター。L1: シリカレンズ, L2 and L3: CaF_2 レンズ。

cetyltrimethyl-ammonium bromide(CTAB)により正に帯電した空気/水溶液界面である。SF, ω_1 , ω_2 , ω_{pump} 光はそれぞれ、s-, s-, p-, p-偏光である。実験は純水(mili-Q 水、H₂O)または重水(NMR 用 99.9%)で希釈した水(HOD)を用いて行った。

【結果と考察】

図 1(a)に示すように CTAB/水(H₂O)界面の OH 伸縮領域の $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t=0)$ スペクトルは 3100 から 3600 cm^{-1} の広範囲に渡って正のブロードなブリーチバンドを示す。ブリーチが正符号を持つのは定常スペクトル(点線)が負のバンドを示すためである。定常スペクトルの負符号は信号を与えている界面の水分子が平均して水素を下向きに配向していることに由来する。ブリーチバンドは 3200 および 3450 cm^{-1} にピークを持ち、その形状が定常スペクトルに類似している。これは H₂O の $\chi^{(2)}$ スペクトルが非常に幅広い均一幅に支配されていることを示している。さらに、ブロードなブリーチバンドの低波数側、3000 cm^{-1} 付近には負のバンドが観測される。これは $\nu=1\rightarrow 2$ のホットバンドに帰属される。ブリーチとホットバンドはおよそ 0.4 ps で消失し、引き続いて系の温度上昇によるスペクトル変化が 1 ps 以内に起こる。

一方、図 1(b)に示すように HOD の $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t=0)$ スペクトルにおいては 100 cm^{-1} 程度の線幅を持つホール状のブリーチが時間分解スペクトルとして明確に観測されている。このホールと低波数側に見えるホットバンドは数百フェムト秒(装置関数より長い時間)をかけて拡散・均一化する。このことは HOD の $\chi^{(2)}$ スペクトルにおいては不均一幅が支配的であることを示している。これらのダイナミクス測定の結果は H₂O の SFG スペクトルが分子内カップリングに支配されているという定常状態における我々の研究結果とよく一致している。

References ;

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867-6869.
- (4) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656-10657.
- (5) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *submitted*.
- (6) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *submitted*.

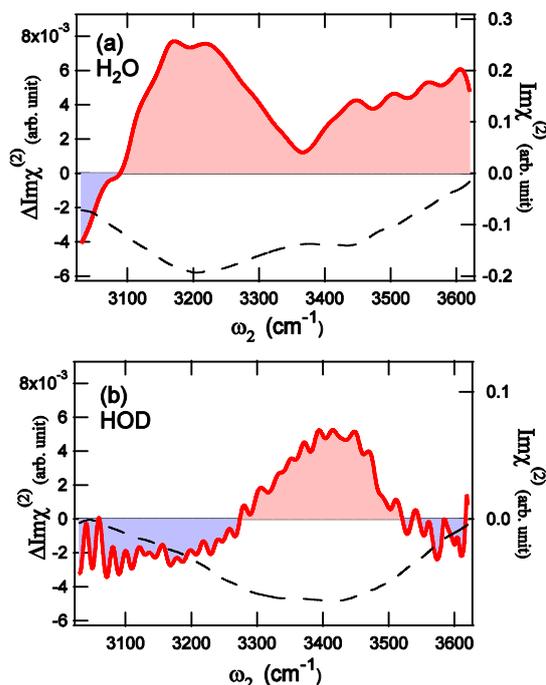


図 2. (a) 空気/CTAB 水溶液(H₂O)界面の OH 伸縮領域の時間 0 における $\Delta\chi^{(2)}$ スペクトル。(b) 空気/CTAB 同位体希釈水溶液(HOD/D₂O)界面の時間 0 における $\Delta\chi^{(2)}$ スペクトル。同位体の存在比は H₂O : HOD : D₂O = 1 : 8 : 16 である。点線は定常状態の $\chi^{(2)}$ スペクトル(右軸)。

1D07

HD-VSFG 分光法による液体ベンゼンからの和周波発生機構の研究

(理研・田原分子分光¹、東大院・理²)

松崎 維信^{1,2}、二本柳 聡史¹、山口 祥一¹、永田 敬²、田原 太平¹

【序】 振動和周波発生分光法は界面に存在する分子の振動スペクトルを選択的に検出する手法として、広く用いられている。この手法では IR 活性かつラマン活性な振動モードが検出されるため、ベンゼンのような対称心のある分子では、交互禁制律のために通常、和周波発生は起こらないと考えられる。しかし、実際にはベンゼン / 空気界面で和周波発生が起こることが知られており、ヘテロダイク検出振動和周波発生スペクトルが Hommel と Allen により報告されている[1]。本研究では、ヘテロダイク検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法[2]を用い、液体ベンゼンからの和周波発生の機構を明らかにすることを目指した。

【理論】 対称心のある分子は、電気双極子近似のもとでは和周波発生を起こさないが、四極子の寄与まで考えると和周波発生を起こすことが示せる。四極子の寄与は電場の空間微分の大きさに比例するため、大きな電場勾配の存在する界面においては四極子により無視できない大きさの和周波光が発生する可能性がある。我々は最近、理論的に、このようにして発生する和周波電場は quad1、quad2、quad3 という 3 つの項の和で表せることを示した[3]。これらは各々異なる振動モードに対して振動共鳴することができ、quad1 では界面分子の IR 活性モード、quad2 では界面分子のラマン活性モード、quad3 ではバルク分子の IR 活性モードが検出される。SSP、SPS、PSS、PPP の 4 種類の偏光配置 (3 つの文字は順に和周波光、可視光、および赤外光の偏光を表す) ではこれら 3 項のうちそれぞれ異なる項が和周波発生に関与しており、表 1 (左) のようにどの偏光を用いるかによって異なる振動モードが検出されると予測できる。

【実験】 測定には、本研究室で開発したヘテロダイク検出振動和周波発生分光装置[2]を用いた。狭帯域な可視光 (中心波長 795 nm、半値全幅 6 cm⁻¹) と広帯域な赤外光 (2600-3400 cm⁻¹) をベンゼン / 空気界面に照射し、発生した和周波光をヘテロダイク検出することにより、IR およびラマンスペクトルと直接比較可能な Im $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。面内等方的な界面に対して可能な全ての偏光配置 (SSP、SPS、PSS、PPP) で測定した。

表 1. 各々の偏光において、四極子による寄与を考えたときに観測されると理論的に予測される振動モード (左) と、実際に実験的に観測された振動モード (右) [界面・IR: 界面分子の IR 活性モード、界面・ラマン: 界面分子のラマン活性モード、バルク・IR: バルク分子の IR 活性モード]

	理論による予測	実験結果
SSP	界面・ラマン (quad2)、バルク・IR (quad3)	界面・ラマン、バルク・IR
SPS	界面・IR (quad1)、バルク・IR (quad3)	バルク・IR
PSS	バルク・IR (quad3)	バルク・IR
PPP	界面・IR (quad1)、界面・ラマン (quad2)、 バルク・IR (quad3)	界面・IR、界面・ラマン

【結果と考察】 図 1 に示すような $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルが得られた。ピーク波数をバルク液体ベンゼンの IR およびラマンスペクトルと比較したところ、IR スペクトルと 2 cm^{-1} 以内の精度でよく一致するバンドのほかに、IR スペクトルともラマンスペクトルとも波数が一致しないバンドがあることが分かった。IR スペクトルと一致するバンドはバルク液体ベンゼンの IR 活性モードに帰属できる。また、波数の一致しないバンドに関して液体 [1]・気体 [4, 5] のベンゼンのスペクトルと比較したところ、これらのバンドは液体・気体での対応するバンドのちょうど中間の波数を持つことが分かった。したがって、これらのバンドはベンゼン / 空気界面に存在するベンゼン分子の IR およびラマン活性モードに帰属できると考えられる。

上記の帰属に基づき、各々の偏光についてどの振動モードが観測されているかをまとめたのが表 1 (右) である。理論による予測とよく一致していることが分かる。例えば、PSS 偏光ではバルク液体ベンゼンの IR 活性モードしか観測されないと理論的に予測されているが、実験でも実際にそうなっている。また、界面ベンゼンのラマン活性モードは SSP 偏光と PPP 偏光でのみ観測されると理論的に予測されているが、これも実験結果と一致している。以上の結果は、液体ベンゼンによる和周波発生には四極子が大きく寄与していることを強く示唆している。

【参考文献】

- [1] E. L. Hommel, and H. C. Allen, *Analyst*, **128** (6), 750 (2003).
- [2] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **130** (20), 204704 (2009).
- [3] S. Yamaguchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **134** (18), 184705 (2011).
- [4] S. N. Thakur, L. Goodman, and A. G. Ozkabak, *J. Chem. Phys.*, **84** (12), 6642 (1986).
- [5] R. H. Page, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **88** (9), 5362 (1988).

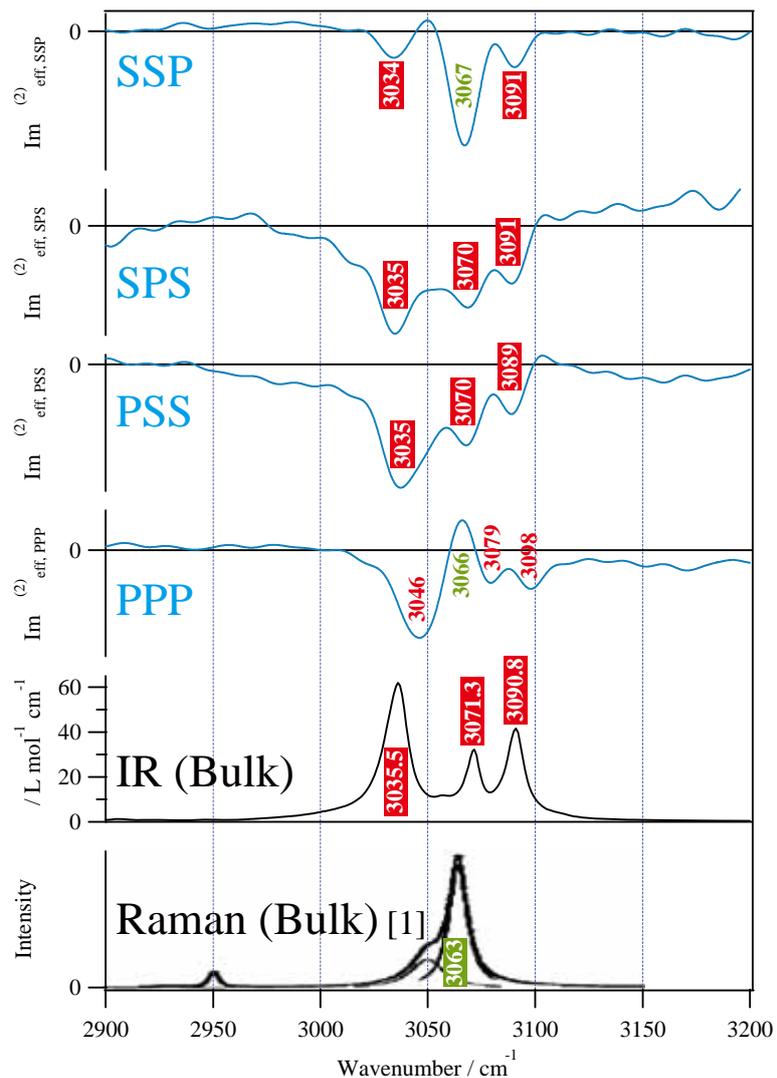


図 1. ベンゼン / 空気界面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトル(青線)と、バルク液体ベンゼンの IR およびラマンスペクトル(黒線)。ピーク波数の色は**界面ベンゼンの IR 活性モード**、**界面ベンゼンのラマン活性モード**、**バルク液体ベンゼンの IR 活性モード**、および**バルク液体ベンゼンのラマン活性モード**に対応する。

1D08

水溶液中のフルオレセイン単分子膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光

(広島大院・理¹, 阪大 INSD², 阪大院・基礎工³) 小西翔大¹・荒正人²・多田博一³・○石橋孝章¹

【序】二次の非線形光学過程にもとづく振動和周波発生 (SFG) 分光法は, 界面にある分子のみの信号を選択的に観測することができるため, 溶液などのバルク層と接した単分子膜の研究に適している. 我々は, 紫外から赤外にわたる広い波長領域の光に対して透明なシランカップリング用基板を開発し, その基板を利用して水溶液と接したシランカップリング膜の SFG 分光の研究を進めている. 本発表では, 開発した基板上に作製したフルオレセイン色素単分子膜(図1)の水溶液と接した状態での振動 SFG スペクトルおよび振動電子二重共鳴 SFG 電子励起スペクトルの測定結果を報告する. アルカリ性と中性の水溶液に接している色素分子膜から良好な振動 SFG スペクトルが観測され, それらの強度と形状は両水溶液中で異なっていた. 振動電子二重共鳴 SFG 電子励起スペクトルの測定の結果, 振動スペクトルはどちらも色素ジアニオン種に対応し, 振動スペクトルの形状の変化はジアニオン種の配向や環境の変化を反映していることがわかった.

【実験】試料の単分子膜は, 厚さ 125 nm のシリカ層を蒸着した CaF₂ 基板上に作製した. 通常, シリカ基板は指紋領域の赤外光に対して不透明であるが, シリカ蒸着基板ではシリカ層の厚さが十分に薄いため 1100 cm⁻¹ 以上の波数の赤外光に対して 75%以上の透過率を持つ. (図2) このため, 可視プローブ光と赤外プローブ光を基板側から入射して測定を行うことで, 水溶液の赤外光の吸収による妨害を受けずに水溶液と接した分子膜の振動 SFG スペクトルの測定が可能である. (図3)フルオレセイン単分子膜は, シリカ層上にチオール基をもつシランカップリング膜を作製した後, チオール基とフルオレセインに結合したマレイミド基を反応させることで作製した.

振動 SFG 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. [1] 偏光条件は ssp(順に, SF 光, 可視光, 赤外光)である.

【結果と考察】546 nm の可視プローブ光を用いて測定した水溶液と接したフルオレセイン膜の SFG スペクトルを図4に示す. 得られたスペクトルは水溶液の pH に依存して, 大きく変化している. pH 10 と 6.9 の水溶液中では強い振動 SFG バンドが観測された. 一方 pH 5.6, 4.0, 1.7 の酸性の水溶液中では信号強度が著しく小さく良好なスペクトルは得られなかった. また, pH 10 と 6.9 のアルカリ性および中性の水溶液中で得られたスペクトルに関しても, その形と強度が大きく異なっていた. この原因

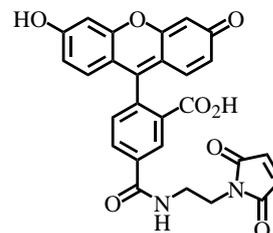


図 1. フルオレセイン色素 (fluorescein maleimide) の構造式

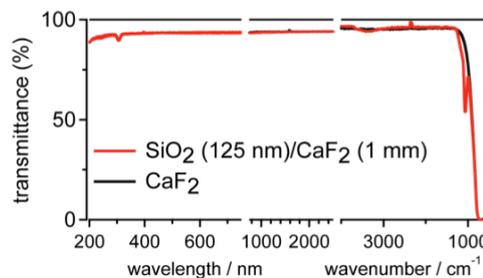


図 2. シリカ蒸着基板の紫外～赤外領域における透過スペクトル

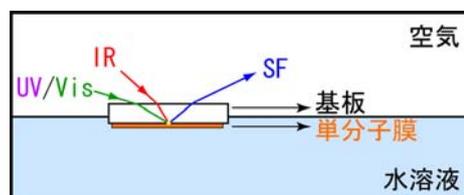


図 3. SFG 測定配置の模式図

として、pH に依存したフルオレセイン色素のプロトン化状態や分子配向などの変化が考えられる。

アルカリ性と中性の水溶液中でのスペクトルの違いがプロトン化状態の違いによるものかを調べる為に、pH 10.0, 6.9 の 2 つ溶液中について、429~639 nm の範囲で 9 種類の可視プローブ光を用いて SFG スペクトルの測定を行った。測定した 9 つの振動 SFG スペクトルの図 5 に示す。異なる可視プローブ波長で得られたスペクトルは、Z カット石英の SFG 信号を使って強度を規格化した。測定された振動 SFG スペクトルをフィッティング解析し、得られた振動バンド振幅を SFG 波長に対してプロットすることで振動電子二重共鳴 SFG 電子励起スペクトルを得た。(図 6) 励起スペクトルの振動モード依存性は小さく、また両 pH においてその形が良く一致している。これは、両 pH で得られた振動 SFG スペクトルが同一の化学種に起因することを強く示唆している。一方、単分子膜試料の透過吸収スペクトルの形状は、フルオレセイン

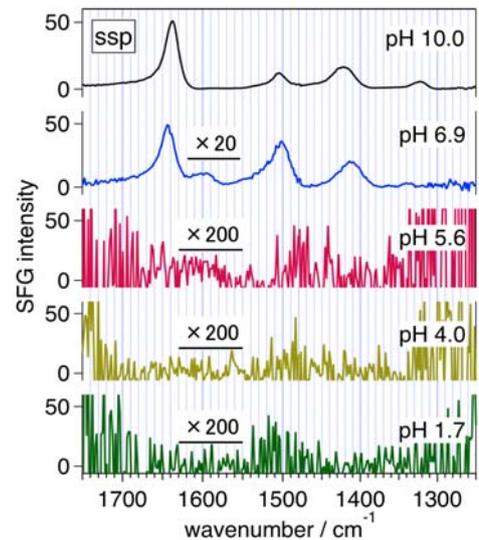


図 4. 水溶液中での色素単分子膜の SFG スペクトル(可視プローブ波長 546 nm)

水溶液の吸収スペクトル [2] と良く対応しており、膜中のほとんどの色素は pH 10 の溶液中ではジアニオン種、pH 6.9 の溶液中ではアニオン種であることを考えられる。SFG 電子励起スペクトルの強度は pH 10.0 の水溶液中で pH 6.9 の水溶液中よりも約 4 倍大きいことから、測定された振動 SFG スペクトルはジアニオン種に対応していると推定できる。したがって、pH によるスペクトル形の変化はジアニオン種の配向や環境の変化を反映していると考えられる。

発表では、単分子膜の吸収スペクトルと SFG 電子励起スペクトルの関係についても議論する。

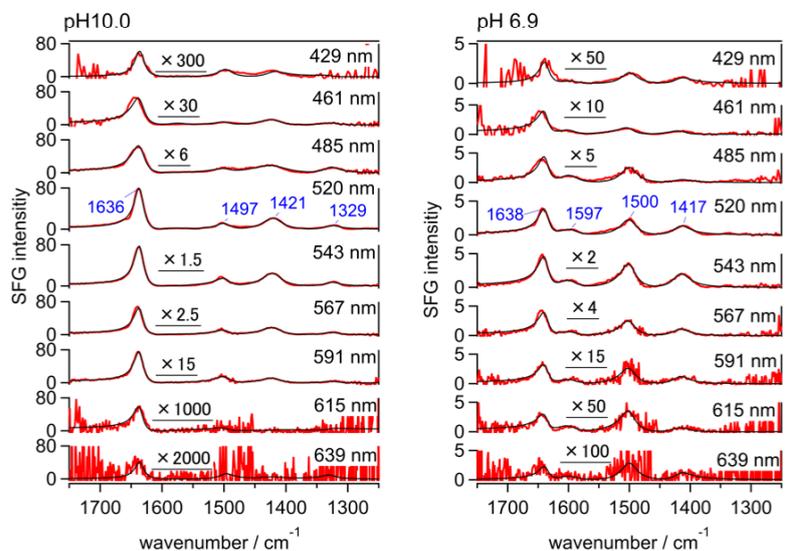


図 5. 水溶液中での色素単分子膜の SFG スペクトル (右上の数字は可視プローブの波長)

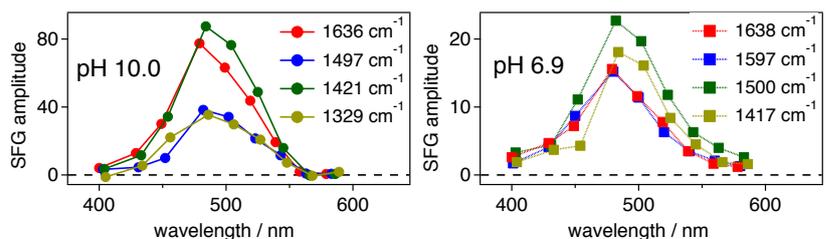


図 6. 各振動バンドの SFG 電子励起スペクトル

【参考文献】

- [1] T. Maeda, T. Ishibashi, Appl. Spectrosc, **61**, 459 (2007).
- [2] R. Sjöback et al., Spectrochimica Acta Part A, **51**, L7-L21 (1995).

脂質二分子膜の加水分解反応に伴う界面構造解析

(北海道大学・触媒化学研究センター) ○叶 深, 呉恒良, 葛愛民, 大澤雅俊

【序】脂質二分子膜と種々の機能性分子との相互作用過程を解明することは、細胞膜の機能発現を理解する上で極めて有用である。ホスホリパーゼ(PLA₂)という酵素分子は、リン脂質分子の不斉炭素に接するエステル結合の加水分解反応を選択的に触媒することが知られているが[1], 分子レベルで膜表面での反応機構はまだ解明されていない。本研究では、PLA₂によるリン脂質分子の加水分解に伴う脂質二分子膜の構造変化について、界面分子の構造と配列に極めて敏感である和周波発生(SFG)振動分光法と原子間力顕微鏡(AFM)などのその場計測技術を駆使し調べ、該酵素反応の速度論と反応機構の解明を目指している。

【実験】リン脂質分子はジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)を用いた。脂質二分子膜は、ラングミュアープロジェクト(LB)法により基板表面に作製し、溶液中に浸漬したままその場で測定した[2-3]。脂質分子の不斉炭素に隣接するエステル結合の加水分解反応において、L型リン脂質分子のみと触媒作用するPLA₂の立体選択の特性を利用し、L/L型二分子膜のほかに、L/D, D/L, D/D及びラセミ型LD/LD二分子膜のPLA₂触媒する加水分解に伴う膜表面の構造変化についてその場追跡した。SFG分光測定は、当研究室に構築されているブロードバンドSFG分光測定システムで行われた[2,3]。その場AFM測定は、Agilent 5500を用いてタッピングモードで行われた。すべての測定は5mM Ca²⁺を含むトリス緩衝溶液(pH 8.9)中で行われた。

【結果と考察】まず、L-DPPCのみからなるL/L二分子膜の加水分解過程についてSFG測定により調べた[3]。酵素が導入された最初の約10分間ではDPPC分子末端メチルの非対称伸縮のピークが減少したが、対称伸縮のピークが殆ど変化していなかった。これはPLA₂の導入に伴い、DPPC分子の再配向によるものと考えられる。その後、二分子膜からのSFG信号が急速に減衰し、約30分後ほぼ消失した。このことから、PLA₂による加水分解過程は「誘導と加速」といった二段階で進行することが示唆された。そして、PLA₂は二分子膜表面に吸着し、脂質分子を最適な構造に再配向させてから、反応が一気に加速されたものと予想される。

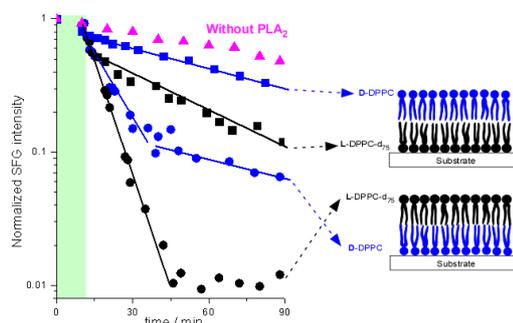


Figure 1. Time-dependent SFG peak intensities for D/L and L/D DPPC bilayers after PLA₂ introduction.

この加水分解過程の反応機構を詳細に検討するために、PLA₂の高い立体選択性を利用し、キラリティが異なるDPPC分子を積層した二分子膜を構築し、PLA₂による触媒反応過程を追跡した(図1)[3]。上層にD(反応性なし)と下層にL(反応性あり)を積

層した脂質二分子膜(D/L と記)の場合, 上層と下層からの SFG 信号がゆっくり減衰し, 基本的に PLA₂ 酵素が存在しない場合に近い挙動を示した. これは脂質二分子膜の加水分解の速度が遅く, SFG 信号の低下は主に脂質分子のフリップ・フロップが関与するものと考えられる. 一方, L/D 積層膜では, 酵素が導入されると同時に, L 層と D 層の SFG 信号ともに速く減衰し, L-DPPC 由来の SFG 信号が先に消失し, D-DPPC 由来の SFG 信号の減衰速度が小さくなる. PLA₂ に触媒される二分子膜の加水分解反応は膜の表面層から始まり, その生成物が表面から脱離すると同時に, 下層にある分子が表面層に反転し, D/D 二分子層を形成するために, その信号強度が減少すると示唆される. 上層の L-DPPC が少なくなると, D-DPPC の反転も起こりにくくなるので, 減少速度が低下する. また, この反応に伴う酵素の吸着状態についても SFG 測定によって観測されている[3].

一方, 加水分解に伴う膜表面の形状変化や反応サイトに関する情報が, SFG 測定から直接に得られないので, AFM 観察により膜表面の形状変化についてさらに調べた. 図 2 には, L/L 二分子膜の加水分解反応に伴い観測された AFM 結果を示す. LB 法で作製された二分子膜の表面に深さが DPPC 分子の長さの二倍 (~5nm) に相当する穴が観測され, 膜形成の際にできた欠陥だと考えられる. 酵素を導入した直後, AFM イメージの変化が小さく, 酵素添加した約 10 分後, これらの表面欠陥の縁からリン脂質分子の加水分解が進行するようになり, 約 30 分で基板表面にある DPPC 分子が殆どなくなった. これは, SFG 測定で得られた結果と対応している.

また, 二分子膜の構成方法により, 二分子膜の加水分解速度が大きく異なっており, L/L >> LD~LD/LD > D/L >> D/D という順番で減少することが観測された. さらに, L/D, D/L と LD/LD の二分子膜の加水分解の最終段階において, 約五割の脂質分子が表面に残ったことから, PLA₂ の高い立体選択性を示した. ここで, 脂質分子の表面拡散とフリップ・フロップ運動の速度を考慮しながら, 酵素とリン脂質分子との相互作用時間などのパラメーターを用い, 加水分解の反応機構の説明を試みている.

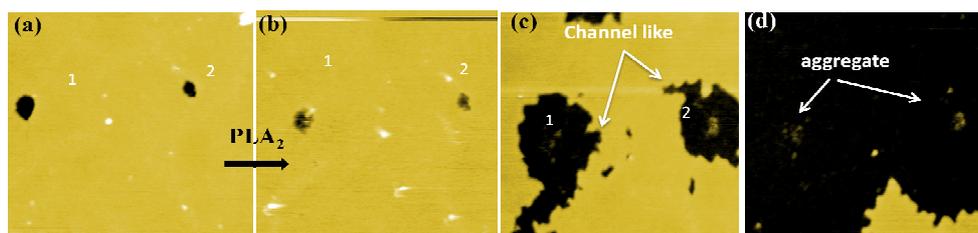


Figure 2. AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of L/L-DPPC bilayer (a) before and (b)-(d) 8, 15, 29 min after PLA₂ injection.

このように, SFG と AFM などの高感度の界面計測技術を活用し, 擬似細胞膜表面における酵素触媒反応過程のその場追跡に成功した. 今後, 分子レベルで細胞膜表面における様々な反応過程への応用を目指したい.

(1) Wilton, D. In *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes*; 5th ed.; Vance, D., Vance, J., Eds.; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2008, p 305.

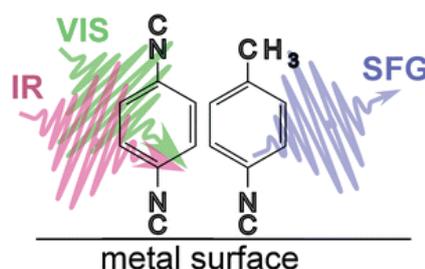
(2) Ye, S.; Noda, H.; Morita, S.; Uosaki, K.; Osawa, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 2238; **2004**, *20*, 357

(3) Tong, Y.; Li, N.; Liu, H.; Ge, A.; Osawa, M.; Ye, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2319

界面振動分光法によるイソシアニド単分子層の構造評価

(物材機構-MANA¹、物材機構-GREEN²、北大院総合化学³)○野口秀典^{1, 2, 3}、伊藤未希雄²・池田勝佳²・魚崎 浩平^{1, 2, 3}

【はじめに】固体表面に種々の分子を配向・集積させる方法の一つである自己組織化法は、簡便に高密度・高配向な自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers:SAMs)を構築することができるため、研究・応用がさかんに行われている。SAMsの性質は、末端の官能基、主鎖の親水性などにより変化させることができ、多彩な機能を固体表面



に導入できると期待されている。このことから、電気・電子及び光機能性材料、固体表面の改質材料などの機能性材料の研究だけでなく、生体関連分野で電気化学的、及び光化学的特性を用いた生体関連物質のセンシングデバイス、タンパク質の電子伝達機能や、構造の解明などの研究が、広く行われている。このような多彩な機能性分子層の特性を理解するには、分子構造・配向を明らかにすることが必要である。そこで、本研究では分子伝導の分野において、有用な分子-金属接合を形成すると考えられているイソシアニド(NC)分子のSAMの配向を、界面選択的かつ高感度な分光法であるフェムト秒(fs-)ブロードバンド和周波発生(BB-SFG)分光を用いて評価した結果について報告する[1]。

【実験】イソシアニド分子のSAMは真空蒸着法により作成したAu, Ag, Pt, Pd基板を1,4-phenylenediisocyanide (PDI)や4-methylphenylisocyanide (MPI)等のイソシアニド分子約10 mMのTHF溶液にAr雰囲気下で48時間浸漬して作成した。SFG測定は、フェムト秒チタンサファイア再生増幅器(波長790 nm, 時間幅100 fs, 繰り返し1 kHz, エネルギー1.8 mJ / pulse)からの出力の一部を光パラメトリ

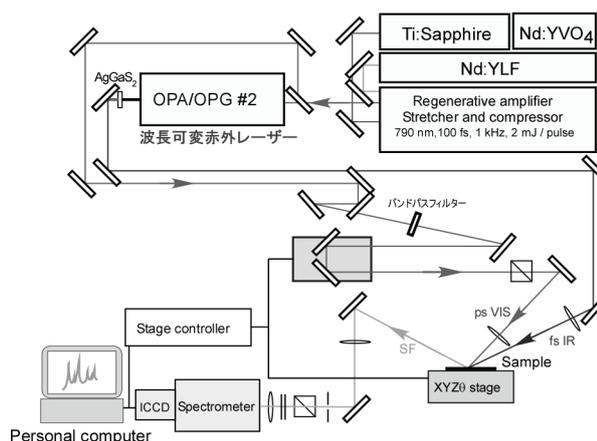


図1 フェムト秒ブロードバンドSFGシステム

ック増幅/差周波発生によりフェムト秒赤外パルス光(広帯域赤外光 中心波数 2175 cm^{-1})を得、残りの光をバンドパスフィルターを通し、線幅を縮めた可視パルス光(狭帯域可視光790nm)にそれぞれ変換した光を試料表面上に集光し、マルチチャンネル検出器(ICCD)

で検出した[1, 2]。装置の感度補正は、Au 基板からの SFG 信号を用いた。

【結果と考察】 図 2 に Au 上の(a) PDI および(b) MPI の SFG スペクトルを示す。PDI の SAM にはフリーの CN および金属に吸着した CN が存在し、伸縮振動に由来するピークは約 2120 および 2190 cm^{-1} にそれぞれ観測された。一方 MPI の SAM には金属と結合した CN のみが存在し、ピークは 2190 cm^{-1} のみに観測された。このことから 2120 および 2190 cm^{-1} のピークはそれぞれフリーおよび基板と結合した NC であることが分かった。また、MPI-SAM では、

種々の金属基板上に作成した MPI-SAM 膜の配向角を末端の CH_3 伸縮振動の対称、非対称ピークの強度比から求めた。その結果、 $\text{Pt} < \text{Pd} < \text{Ag} < \text{Au}$ の順で配向角が大きくなっていることが分かった。この結果は、各種金属とイソシアニド基との相互作用の程度を反映したものとなっており、基板との相互作用が強いほど配向角が大きくなっていることが示唆された。さらに、末端置換基の電子吸引性、電子供与性に着目し、SFG スペクトルにおよぼす効果について検討した結果についても報告する。

【参考文献】

- (1) M. Ito, H. Noguchi, K. Ikeda, K. Uosaki, *PCCP*, **12**, 3156 (2010).
- (2) H. Noguchi, M. Ito and K. Uosaki, *Chem. Lett.*, **34**, 950 (2005).

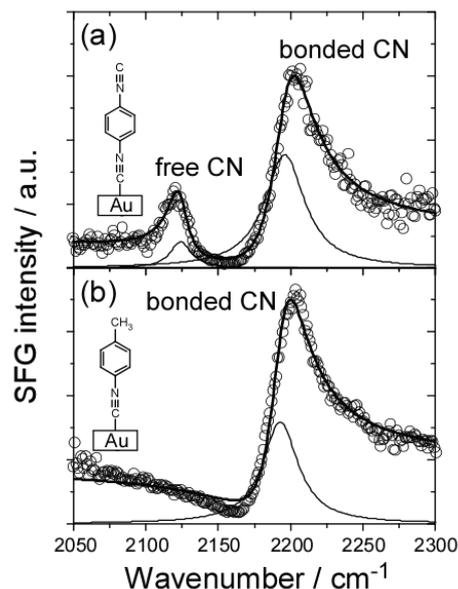


図 2 (a)PDI および(b)MPI の NC 伸縮振動領域における SFG スペクトル。