

3B11

2D HD-VSFGによる水の表面の水素結合ネットワークの振動ダイナミクスの研究
(理研・田原分子分光) ○山口祥一, P. C. Singh, 二本柳聡史, 田原太平

Ultrafast dynamics of hydrogen bond network terminated at the water surface revealed by
two-dimensional heterodyne-detected vibrational sum frequency generation

(Mol. Spectrosc. Lab., RIKEN) ○S. Yamaguchi, P. C. Singh, S. Nihonyanagi, T. Tahara

【序】液体の水の水素結合ネットワークのダイナミクスは、実験的には主に二次元赤外 (2D IR) 分光法によって研究されてきた。2D IRによって、バルクの水の水素結合の再配置 (rearrangement) や組み替え (switching) のダイナミクス、OH伸縮領域の赤外スペクトルの幅の広がり (broadening) の機構やスペクトル拡散 (spectral diffusion) について、詳細な知見が得られている¹⁻³。それらと比較して、水の表面 (空気/水界面) の水素結合ネットワークのダイナミクスの研究は大きく立ち遅れている。それは、2D IRに界面選択性を付与することが技術的に困難だったためである。分子数個分の界面選択性を有する振動和周波発生 (VSFG) 分光法を赤外ポンプ光と組み合わせて時間分解測定を行ない、そのポンプ波数依存性のデータから二次元振動和周波発生 (2D VSFG) スペクトルを得る試みは、Bonnらによって最初に行なわれた⁴。この2D VSFGスペクトルは、水の表面の二次非線形光学感受率 ($\chi^{(2)}$) の絶対値の自乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) の赤外ポンプ光による変化 ($\Delta|\chi^{(2)}|^2$) のポンプ・プローブ波数依存性を二次元プロットしたものであった。しかし、2D IRスペクトルは、線形光学感受率 ($\chi^{(1)}$) の虚部 ($\text{Im}\chi^{(1)}$) の赤外ポンプ光による変化 ($\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$) のポンプ・プローブ波数依存性を二次元プロットしたものである⁵。バルクの2D IRスペクトルと直接比較可能な“表面の2D IRスペクトル”は、 $\Delta|\chi^{(2)}|^2$ ではなく、 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ をプロットしたものでなければならない。そのためには、VSFGをヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) に置き換えればよい。この二次元HD-VSFG (2D HD-VSFG) 分光法が最近我々⁶とZanniら⁷によって独立に実現された。今回我々は、2D HD-VSFGを水の表面に初めて適用して、表面に存在する3つのOH伸縮振動の間のカップリングとスペクトル拡散についての知見を得た。

【実験】可視 ω_1 光 (中心波長795 nm, バンド幅25 cm^{-1} , パルス幅0.5 ps, パルスエネルギー10 μJ) と赤外 ω_2 光 (中心波数3400 cm^{-1} , バンド幅250 cm^{-1} , パルス幅0.1 ps, パルスエネルギー10 μJ) をy-cut水晶 (厚さ10 μm) に集光し、局部発振 (LO) 光として ω_1 と ω_2 の和周波光を発生した。LO光はガラス板 (厚さ2 mm) を透過させて、 ω_1 光と ω_2 光よりも3.5 ps遅らせた。これらの光を水 (H_2O , 抵抗率18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) の表面に集光して ω_1 と ω_2 の和周波光を発生した。表面上の同じ点には、ポンプ光として赤外 ω_{pump} 光 (バンド幅160 cm^{-1} , パルス幅0.2 ps, パルスエネルギー10 μJ) も集光し、水を振動励起した。 ω_{pump} 光の中心波数は、3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700 cm^{-1} とした。水の表面で発生した和周波光とLO光を分光器に導き、マルチチャン

ネル検出した．和周波光とLO光の干渉を利用してヘテロダイン検出を行ない，ポンプ光を遮断して定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ を得た．ポンプ光照射時の $\text{Im}\chi^{(2)}$ と定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ の差を $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ とした．この $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ を既報⁶の通り処理して2D HD-VSFGスペクトルを得た．和周波光， ω_1 光， ω_2 光， ω_{pump} 光は各々S-, S-, P-, P-偏光とした．

【結果】図1aは水の表面の定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルである． 3700 cm^{-1} の正のバンドは空気側に突き出たフリーOHに由来する． 3450 cm^{-1} 付近のブロードな負のバンドは水素結合したOHによる． 3200 cm^{-1} 付近の正のバンドは強く水素結合したOHに由来する⁸．図1b-gは水の表面の2D HD-VSFGスペクトルである．対角線上の中央の大きな赤い二次元バンドは， 3450 cm^{-1} 付近の水素結合したOHの退色による．対角線上の右上と左下の青色で示されるバンドは各々フリーOHと強く水素結合したOHの退色による．これらの対角ピーク以外に，対角線上にない交差ピークが遅延時間0.0 psから見られる．交差ピークは各OH間の振動カップリングの存在を意味する．講演では2Dスペクトルから得られる対角・逆対角プロットを示して議論する．

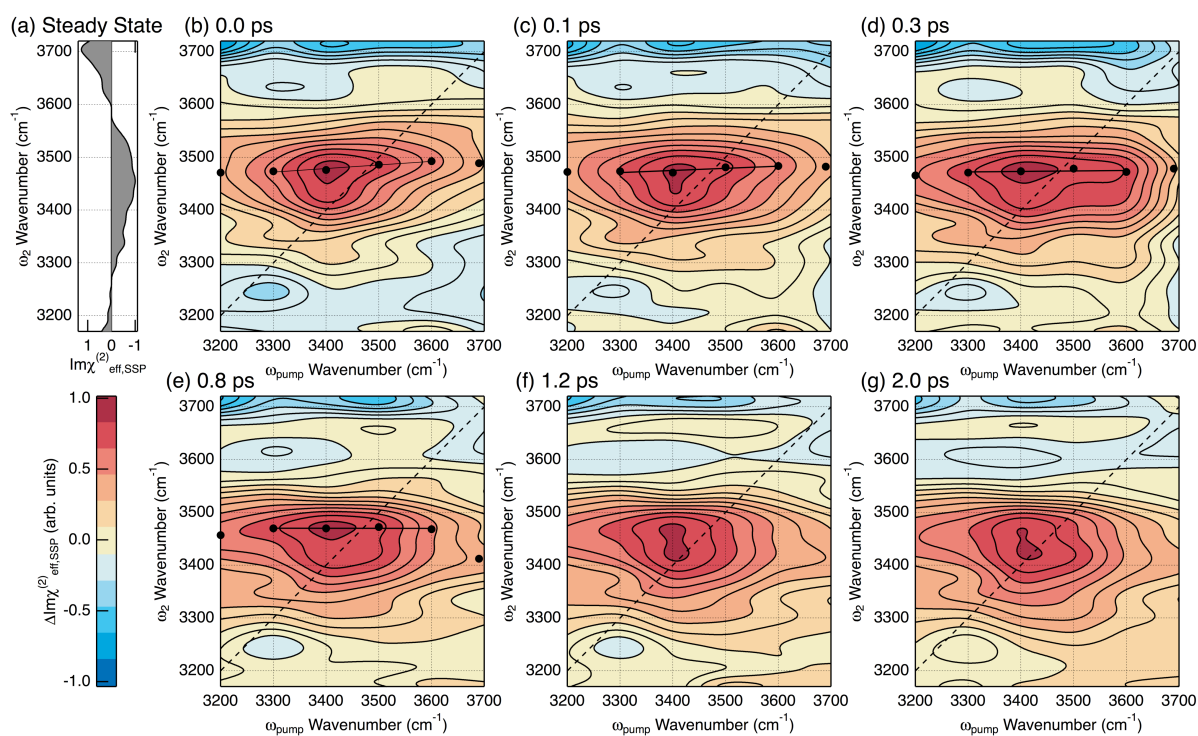


図1. (a) 水の表面の定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル．(b)–(g) 赤外光励起後0.0～2.0 psの水の表面の2D HD-VSFGスペクトル． $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ のカラースケールを左下に示す． $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ は各遅延時間ごとに規格化されている．黒丸は各 ω_{pump} 波数で縦方向に切り出されるスペクトルのピーク ω_2 波数を表す．実線は黒丸に対する直線フィット．

(1) Asbury, J. B.; Steinel, T.; Stromberg, C.; Corcelli, S. A.; Lawrence, C. P.; Skinner, J. L.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1107. (2) Cowan, M. L.; Bruner, B. D.; Huse, N.; Dwyer, J. R.; Chugh, B.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T.; Miller, R. J. D. *Nature (London)* **2005**, *434*, 199. (3) Eaves, J. D.; Loparo, J. J.; Fecko, C. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A.; Geissler, P. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 13019. (4) Zhang, Z.; Piatkowski, L.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888. (5) Cervetto, V.; Helbing, J.; Bredenbeck, J.; Hamm, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5935. (6) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706. (7) Xiong, W.; Laaser, J. E.; Mehlenbacher, R. D.; Zanni, M. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20902. (8) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.

3B12

空気／水界面に水和電子は存在するのか：

時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による検討

(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

Do hydrated electrons exist at the air/water interface?:

Investigation by time-resolved HD-VSFG spectroscopy

(RIKEN¹, Univ. of Tokyo²) ○Korenobu Matsuzaki^{1,2}, Satoshi Nihonyanagi¹,
Shoichi Yamaguchi¹, Takashi Nagata², and Tahei Tahara¹

【序】水和電子は電子が水分子によって溶媒和されただけの構造を持つ最も単純なアニオン種であり、バルク水中で広く研究されてきた。しかし、空気／水界面においては水和電子が存在するのどうかさえまだはっきりと分かっておらず、実験と理論の両面から議論されている。本研究では、我々の開発した界面選択的な時間分解振動分光法である紫外励起時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いて、水和電子が空気／水界面に存在するかどうかを直接実験的に明らかにすることを目指した。

水和電子は過渡種であるため、安定分子に紫外ポンプ光を照射して生成させる必要がある。バルク水中に水和電子を生成させる方法はいくつか知られており、260 nm程度のポンプ光を用いると、以下の様に水溶液中のインドール分子の1光子イオン化や純水中の水分子の2光子イオン化により水和電子が生成することが知られている[1]。



同様のイオン化過程は空気／水界面でも起こると期待される。そこで、空気／インドール水溶液界面と空気／純水界面を試料として選び、イオン化によりどのような過渡種が空気／水界面に生じるのかについて調べた。

【実験】装置の詳細は、以前に報告した通りである[2]。光源としてはチタンサファイア再生増幅器（800 nm, 80 fs, 1 kHz）を用いた。バンドパスフィルターにより狭帯域化した基本波（795 nm, FWHM = 20 cm⁻¹）と、光パラメトリック増幅と差周波発生により得た広帯域な中赤外光（～ 3 μm, FWHM = 300 cm⁻¹）を試料表面に集光して和周波光を発生させ、それをヘテロダイン検出することで複素非線形感受率χ⁽²⁾スペクトルを得た。ここで更に、第三高調波発生により得た267 nmの紫外ポンプ光を光学遅延回路を経た後に試料表面に集光することで、各遅延時間における過渡スペクトル（Δχ⁽²⁾）を得た。空気／純水界面での実験に関しては、2光子吸収を効率よく起こすために高いポンプ光強度が必要であるが、これはポンプ光をより小さく集光することで行った。また、紫外光による試料の劣化や局所的な温度上昇を回避するために、フローセルにより試料を循環させながら測定を行った。

【結果と考察】 図1 (a)に観測された $\Delta\chi^{(2)}$ 強度のポンプ光強度依存性を示す。空気／インドール水溶液界面に関しては1次、空気／純水界面に関しては2次の依存性が見られたことから、確かに前者ではインドールの1光子吸収、後者では水の2光子吸収による

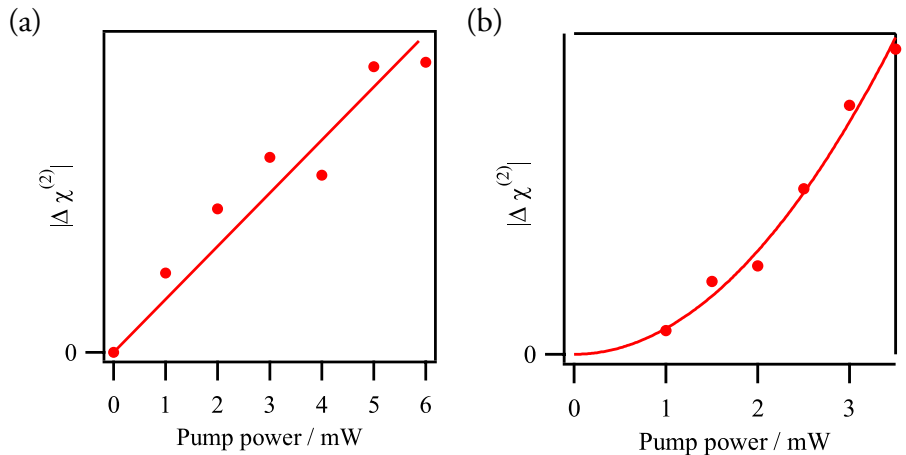


図1 (a)空気／インドール水溶液界面および(b)空気／純水界面で観測された $\Delta\chi^{(2)}$ 強度のポンプ光強度依存性。(a)では1次関数、(b)では2次関数によるフィッティング結果も示している。

イオン化で過渡種が生じていることが分かる。図2に各遅延時間における $\Delta\chi^{(2)}$ を特異値分解を用いて解析することにより得た、過渡種の時間変化を示す。空気／インドール水溶液界面では2種類、空気／純水界面では1種類の時間変化を示す成分が得られ、300ピコ秒以上の長い寿命を持つ過渡種と100ピコ秒以内に消失する過渡種が存在することが分かった。特に、空気／純水界面に関しては、100ピコ秒以内に過渡種がほぼ完全に消失した。

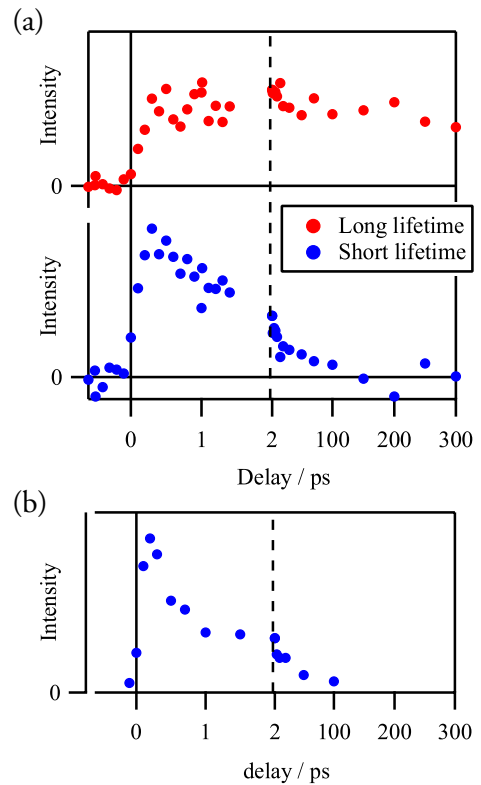


図2 (a)空気／インドール水溶液界面および(b)空気／純水界面で観測された過渡種の時間変化。(a)では2種類、(b)では1種類の時間変化を示す過渡種が観測された。

この状況下で、いずれの系に関してもバルク水中では水和電子が生成しており、ナノ秒スケールの長い寿命を持つことが知られている[1]。100ピコ秒後において、バルク水中では水和電子がほとんど減衰せずに存在している一方で、空気／純水界面では100ピコ秒以内に過渡種が消滅していることから、水和電子の空気／水界面への吸着性はあまり高くないと考えられる。

発表では、得られた $\Delta\chi^{(2)}$ スペクトルおよびその時間変化について議論する予定である。

【参考文献】 [1] J. Peon, J. D. Hoerner, and B. Kohler, in *Liquid Dynamics* (American Chemical Society, 2002), pp. 122.

[2] 松崎維信, 二本柳聡史, 山口祥一, 永田敬, 田原太平, 第6回分子科学討論会, 東京, 2012, 2P051.

気液界面における高配向性分子ナノシートの形成過程解明

(¹阪府大ナノ科学材料セ, ²JST-さきがけ, ³ESRF)

○牧浦 理恵^{1,2}, Konovalov Oleg³

Formation study on highly-oriented molecular nanosheets assembled at air/liquid interfaces

(¹Osaka Prefecture University, ²JST-PRESTO, ³ESRF)

○Rie Makiura^{1,2}, Oleg Konovalov³

【諸言】

原子・分子スケールの厚みを有する2次元ナノシートは、その次元性に由来した特殊な電子状態など基礎物性研究の観点、および分子デバイスへの適用という応用の面で注目を集めている。これまでにグラフェンをはじめ、金属酸化物や有機ポリマーの2次元ナノシートの報告がなされており盛んに研究が行われている。一方で、有機分子が金属イオンとの配位結合を介し連結した3次元ネットワーク構造を有する配位高分子は、様々な金属イオンと有機配位子の組み合わせが可能なことから設計性や物質群としての多様性に優れ、多くの新規化合物が合成されている。しかしながら、これまでに報告されている配位高分子のほとんどが単結晶もしくは微結晶粉末状態であり、溶媒に不溶で加工が難しい。応用利用を検討する際には、サイズや形状の制御、基板上への成膜が必須である。これまでに著者らは、液面を利用して配位高分子ナノシートを形成し、それを積層することで結晶性で且つナノスケールで膜厚が制御された配位高分子薄膜の作製に成功している。今回、分子1層の厚みを有する大面積の配位高分子2次元ナノシートを得ることを目的に、気液界面におけるナノシートの形成過程を明らかにしシート作製時の種々の条件が分子の配列状態にどのような影響を及ぼすかを詳細に調べた。

【実験】

PTFE製のトラフを硝酸銅水溶液で満たした後、その表面にカルボキシル基を有する金属ポルフィリン(MTCPP)の溶液を展開した。表面圧を測定しながら液表面をバリアで圧縮することによりMTCPP-Cuナノシートを作製した。放射光X線を用いたその場X線回折(XRD)測定により($\lambda = 1.549 \text{ \AA}$, ESRF, France)、液面上に形成したナノシートの面内(in-plane)

XRD測定および反射率測定を行った(Fig. 1)。液面の振動を抑えるためにトラフを2重の

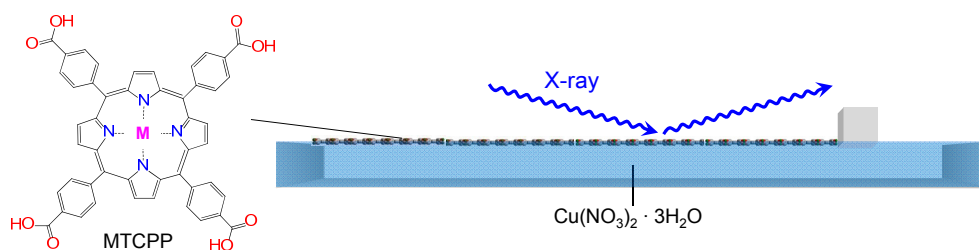


Fig. 1 Schematic image of *in-situ* XRD measurements at the air/liquid interface.

防振台の上に設置した。また、溶液の蒸発により液面変化を防ぐためトラフ全体をカプトン製のカバーで覆い水蒸気を含むヘリウムで満たし XRD 測定を行った。さらに、液面上のナノシートの形成状態を Brewster Angle Microscopy (BAM) を用いて観察した。

【結果・考察】

MTCPP を液面に展開後、表面をバリアで圧縮する過程において平均分子占有面積 (a) に対する表面圧 (π) の変化 (π -a isotherms) を測定することでナノシートの形成過程を調べた (Fig. 2a)。平均分子面積が 150 Å² 辺りから表面圧の急激な上昇が見られ、液面上で連続膜が形成されていることが示唆された。分子の配列状態に関して詳細に調べるために表面圧の異なるいくつかの点において in-plane XRD

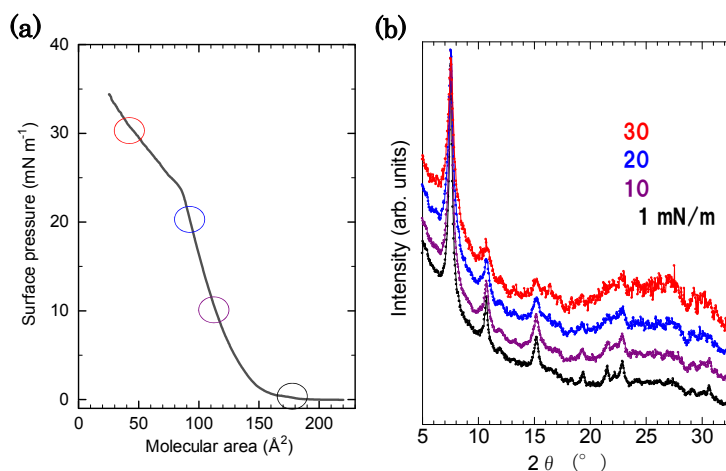


Fig. 2 Structural evolution of the MTCPP-Cu nanosheets. (a) π -A isotherm. (b) GIXRD ($\lambda=1.549$ Å) profiles with change in surface pressure.

測定を行った (Fig. 2b)。表面圧が 0 mN/m の状態においても結晶性に由来する反射ピークが観測されたことから、液面上で MTCPP と金属イオンとの間に配位結合が生じ、表面の圧縮なしに自発的に結晶性のナノシートが形成されていることが示唆された。

次に、BAM により観察した液面上のナノシートを Fig. 3 に示す。表面圧が 0 mN/m の時には分子シートのドメインが見られると同時に、ナノシートの存在しない下層液面 (黒色部) も見られる (Fig. 3a)。表面を圧縮し表面の上昇に伴いナノシートの被覆率が上がり (Fig. 3b)、5 mN/m においては下層液面は見られなかったことから液表面は全体にわたりナノシートで覆われていることが示唆された (Fig. 3c)。さらに表面を圧縮した際には、10 mN/m (Fig. 3d) および 20 mN/m (Fig. 3e) においては大きな変化が見られなかったが、30 mN/m (Fig. 3f) においては亀裂の発生が見られた。このことから、配位高分子ナノシートは分子展開直後、表面圧縮なしに形成され、表面圧縮に伴いシートドメインがより密集していくが、さらなる圧縮はシートの崩壊を導くことが示唆された。当日は、この形成過程に関する知見をもとにナノシート形成手法を改良し得られた大面積のナノシートについても報告する。

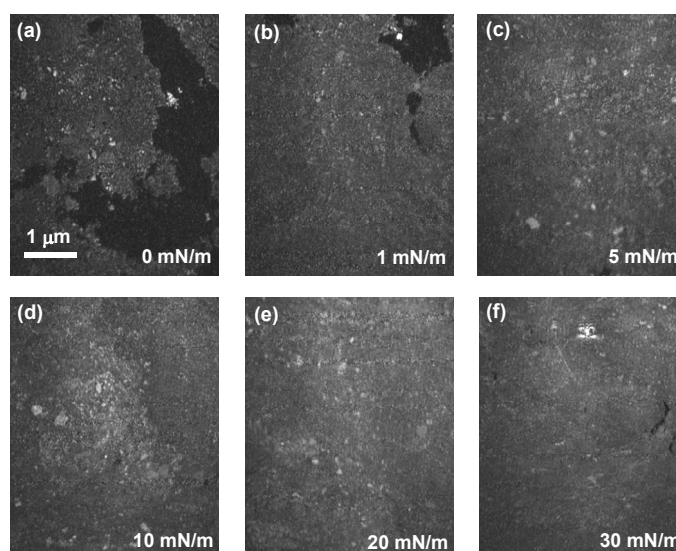


Fig. 3 Brewster angle microscopy (BAM) images of the nanosheets at the air/water interface captured during compression. (a) After spreading PdTCPP units and before surface compression at 0 mN/m, (b) at 1 mN/m, (c) at 5 mN/m, (d) at 10 mN/m, (e) at 20 mN/m and (f) at 30 mN/m.

低濃度オゾン中における脂質単分子膜の構造と安定性

(北海道大学・触媒化学研究センター) ○喬琳, 葛愛民, 大澤雅俊, 叶深

Structure and Stability Studies of Mixed Monolayers of Saturated and Unsaturated Phospholipids under Low-level Ozone

(Hokkaido University, CRC) ○Lin QIAO, Aimin GE, Masatoshi OSAWA, Shen YE

1. Introduction

Cell membranes play crucial roles in the functionality of cells such as mass transport, metabolism, information exchange, and energy conversion. The phospholipid bilayer, containing both saturated and unsaturated phospholipids, constructs the main frame structure for the cell membrane. The functionality of the membranes could be significantly affected by the stability of lipids, especially in an environment contaminated by oxidants such as ozone.^{1,2} The concentration of ozone at the earth surface of troposphere are usually few tens of *ppb*, mainly formed upon photochemical reaction of nitrogen oxide (NO_x) and violated organic compounds (VOC) with UV light.³ However, the influence of ozone on the lipid molecules have been mainly investigated in high concentration range (0.3 ~ 10 *ppm*) in the previous experiments.^{1,2} In the present study, the structure and stability of lipid monolayer with both saturated and unsaturated lipids in *low concentration* of ozone (~20 *ppb*) have been explored by π -A isotherm, atomic force microscopy (AFM) and sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy.⁴

2. Results and Discussions

The single or binary mixed monolayers of an unsaturated lipid (DOPC) and a saturated lipid (DPPC- d_{75}) were made by LB method on the water surface (22°C) in a chamber under environment control. Figure 1 shows the changes in the surface area as a function of exposure time to N_2 (0 ~ 60 min) and low-level O_3 (60 ~ 200 min) at a surface pressure of 30 mN/m. All the monolayers are stable in the nitrogen environment and show only very small decreases in the initial

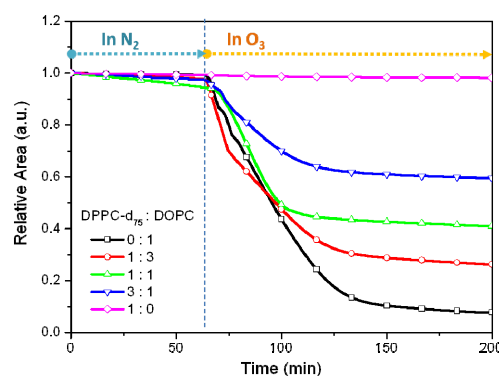


Figure 1. Stability of surface area for the DPPC- d_{75} /DOPC mixed monolayers at 30 mN/m exposed to N_2 (0~60 min) and O_3 (60~200 min).

60 min. However, when a small amount of ozone (~20 ppb) is introduced into the chamber, all the monolayers, except for the pure DPPC-d₇₅, show fast decays in the surface area, and become almost constant after a certain period (ca. 1 hr). The decrease in the surface area indicates the loss of molecules from the water surface and implies that DOPC or DOPC-contained monolayers are partially decomposed by the ozone exposure. Only a small surface area is remained for the pure DOPC monolayer. More surface area is remained with increase of DPPC-d₇₅ in the mixed monolayer after exposure to O₃. The instability of the mixed monolayer seems to be related with the amount of the unsaturated DOPC in the monolayer. The origin for this is further investigated based on AFM and SFG observations.

SFG observations demonstrated that the DPPC-d₇₅ monolayer construct a well-ordered structure and are stable in ozone. The pure DOPC monolayer showed a large amount of *gauche* defects in the monolayer and is unstable in ozone and most of the reaction products are dissolved in water to form micelle structure or evaporated into air, and only trace amount of oxidized phospholipid (oxPL) stay on the water surface (Fig. 2, upper). When the mixed monolayers were exposed to low-level ozone, DOPC molecules are also selectively oxidized but a small amount of DOPC is remained in the mixed monolayer (Fig. 2, lower), very different from the pure DOPC monolayer.⁴ It is expected that the saturated DPPC components in the mixed monolayer can partially inhibit the ozone oxidation of unsaturated DOPC molecules. The *all-trans* hydrocarbon chains of DPPC can form a well-packed monolayer and are stable to ozone oxidation. On the other hand, by mixing with DPPC molecules, the packing density and orientation ordering of DOPC are largely improved and this can partially inhibit the ozone attack on the defect sites.

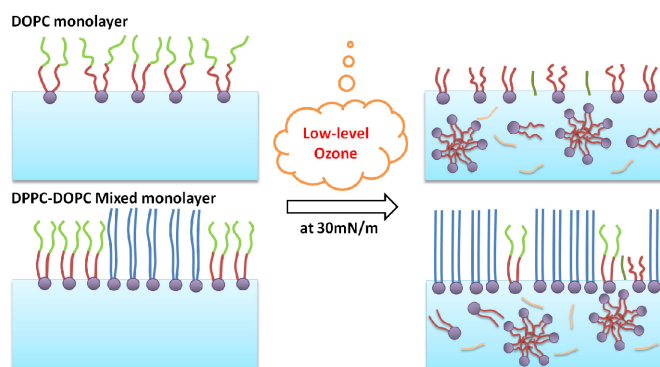


Figure 2. The schematic models for DOPC monolayer (upper) and DPPC-DOPC mixed monolayer (lower) on a water surface before (left) and after (right) exposure to a low-level ozone.

Detailed results and discussion will be given in the presentation.

References:

1. Wadia, Y.; Tobias, D.; Stafford, R.; Finlayson-Pitts, B., *Langmuir*, **2000**, *16*, 9321
2. Thompson, K.; Jones, S.; Rennie, A.; King, M.; Ward, A.; Hughes, B.; Lucas, C.; Campbell, R.; Hughes, A.; *Langmuir*, **2013**, *29*, 4594.
3. B. J. Finlayson-Pitts and J. N. P. Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego, 2000
4. Qiao, L.; Ge, A.; Osawa, M.; Ye, S. submitted to *Phys. Chem. Chem. Phys.*

水、氷の表面構造と和周波スペクトルの 分子動力学計算：電荷移動の効果について

(東北大院・理) ○石山達也, 高橋英明, 森田明弘

【序】

表面敏感な実験として和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法が広く用いられている. SFG 分光法は, 2 次の非線形光学過程を利用することにより, 原理的にバルクのような反転対称性を有する領域において禁制, 界面のような反転対称性が破れている領域のみ許容となる. 最近では, 実験により界面における 2 次感受率の強度スペクトル $|\chi|^2$ のみならず χ そのものを検出することが可能となった. SFG 分光法によって氷表面の $|\chi|^2$ スペクトルが最初に報告されたのは 2001 年の事であるが, 水表面のシグナルと比べて氷表面では水素結合に起因する非常に強い振動スペクトルピークがあらわれることが報告された [図 1(a)]. 一方, 水表面では $|\chi|^2$ スペクトルのみならず χ スペクトルも既に報告されている [図 1(b)]. χ の虚部の符号は遷移双極子モーメントの符号を直接反映するために, 界面における分子配向の情報を有する. 図 1(b) の $\text{Im}[\chi]$ をみると, 低波数側に正の符号をもつピークがみられるが, この帰属については様々な議論がある. 今回, 我々は古典分子動力学シミュレーションと QM/MM 計算をカップルさせることにより, これら氷, 水表面に特有の振動スペクトルピークを再現することに成功したのでその結果について報告する.

【計算方法】

MD トラジェクトリ計算部分には, 我々が以前水表面構造の計算並びに SFG 計算用に開発した振動かつ分極水モデル [3] を用いた. 1120 個の H_2O 分子を含んだ大きさ $31.44 \text{ \AA} \times 31.11 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ のシミュレーションセルを準備し, 厚さ約 34 \AA ほどの氷 Ih の構造 (あるいは水) を作成した. 氷の初期の H の位置決定に対して, Bernal-Fowler ice rule に従い確率的に disorder された H を置く方法を用いた. その他シミュレーションの詳細は文献 [3] を参照されたい.

χ の計算は, 森田-Hynes [15] による時間相関関数の方法

$$\chi = (i\omega_{IR}/k_B T) \int_0^\infty \exp(i\omega_{IR}t) \langle \mathbf{A}(t) \mathbf{M}(0) \rangle$$

に従った. ここで, $\mathbf{A}(t)$ と $\mathbf{M}(t)$ は時刻 t での系の分極率と双極子モーメントであり, それらの時間発展を MD シミュレーションによって計算する. 我々はこれまで, \mathbf{A} や \mathbf{M} を

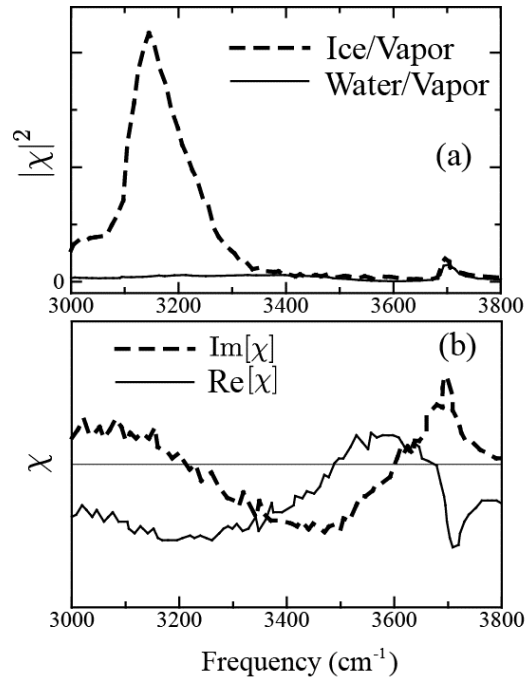


図 1: (a) 実験による $|\chi|^2$ スペクトル [1]. (b) 実験による気/水界面での χ スペクトル [2].

電子状態計算に基づいてモデリングすることにより χ を計算していたが、その方法だと氷の強いピークが再現されないことがわかった。そこで、 A や M を電子状態計算によって on-the-fly で求める方法(QM/MM 法)を試したところ、氷のピークや水の低波数側の振る舞いが実験とコンシステントに再現されることが分かった。QM/MM 計算は、次の 3

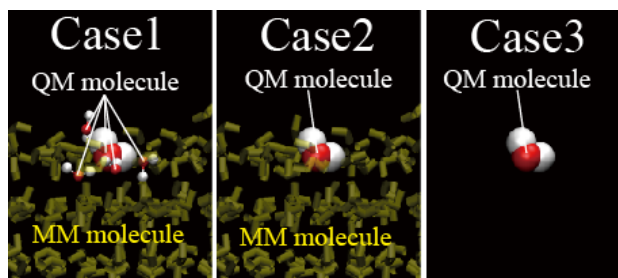


図 1: 氷表面での QM/MM 計算の 3つの計算スキーム

パターンを試した。まず、Case1 として氷(水)表面での任意の水分子を選び、その第一溶媒和殻までの水分子を QM 分子として扱い、電子状態計算の対象とする。それ以外の分子は MM 分子とする(図 2 左)。Case2 として、表面での任意の一分子を QM 分子とし、それ以外の分子を MM 分子とする(図 2 中央)。Case3 では Case2 と同様に表面での任意の一分子を QM 分子とするが MM 分子を考慮しない(図 2 右)。ここで、Case1 のみ分子間電荷移動が許される。Case2 と Case3 の違いは、Case2 では溶媒分子による電子分極の効果が入っているが Case3 は入っていない点にある。ただし Case1 から Case3 では、分子振動に伴い双極子や分極率が揺らぐ効果(ここでは分子内電荷移動による効果と表現する)は共通に含まれている。

【結果】

図 3 に SFG スペクトルの計算結果を示す。図 3(a)から、Case1 のみ氷の強いピークが再現されていることがわかる。更に、図 3(b)では、Case1 の場合に水の低波数側の部分が正のピークをもつことがわかる。Case1 では分子間電荷移動が許される計算となっており、これら表面スペクトルの説明には電荷移動の効果を検討することが不可欠であることがわかる。発表では、さらに表面構造とスペクトルとの関係についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Q. Du et al., *Phys. Rev. Lett.*, 70, 2313 (1993). X. Wei and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4799 (2001).
- [2] V. Ostroverkhov et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100, 096102, (2008)
- [3] T. Ishiyama et al., *Phys. Rev. B*, 86, 035408 (2012). *ibid*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 3001, (2012).

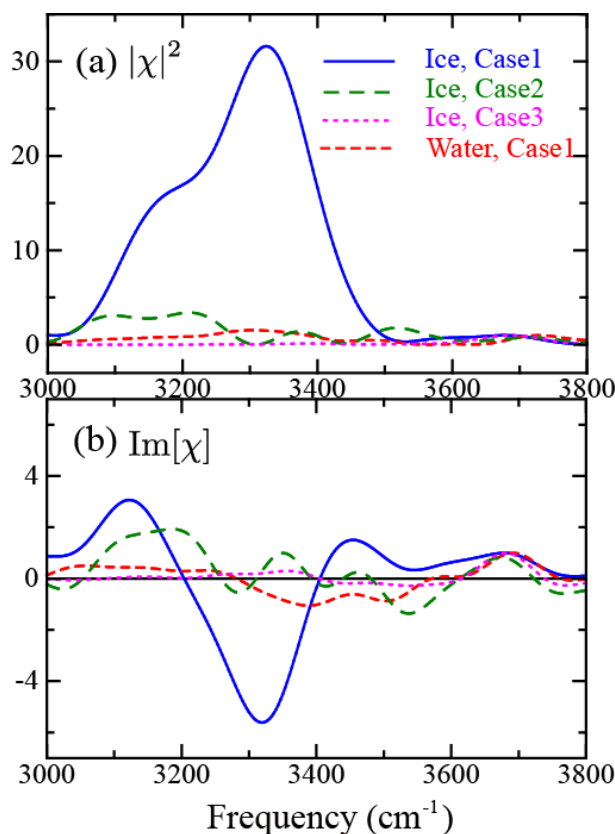


図 3: SFG スペクトルの計算結果。スペクトルはそれぞれの dangling ピーク強度($\sim 3700\text{cm}^{-1}$)で規格化されている。

ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と

界面水分子の構造とダイナミクスの解明

(理研 田原分子分光研究室) 二本柳聡史

Development of heterodyne-detected VSFG spectroscopy and elucidation of structure and dynamics of interfacial water

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) S. Nihonyanagi

【序】

界面の物理的・化学的性質を理解することは、基礎・応用を問わず広範な分野において大変重要である。我々は、従来法とは異なる新しい界面選択的非線形分光法の開発を行い、それを用いて最も基本的な液体界面である水界面の配向と水素結合構造について新しい知見を得た。さらにこの測定法を時間分解測定に拡張し、水界面におけるフェムト秒領域のダイナミクス測定に成功した。講演では我々の水界面に関する研究成果をまとめて報告する。

【ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発】

二次的非線形光学効果には“反転対象性が破れている領域でのみ生じる”という原理的な性質があり、このため、二次非線形分光は選択的に界面分子のスペクトルを測定できるという特長がある。特に、界面の振動スペクトルを得ることができる振動和周波発生 (VSFG) 分光法は界面の研究に広く用いられている。しかしながら、従来の VSFG 分光法では界面で発生する非線形信号光の強度をそのまま測定するため、得られる情報は二次的非線形感受率の二乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) であった。すなわち、分子本来の情報である $\chi^{(2)}$ 自身の情報は得ることはできず、これが大きな問題になっていた。例えば、 $\chi^{(2)}$ の符号には界面での分子の上向き/下向き配向が直接反映されるが、この情報は $|\chi^{(2)}|^2$ を測定する従来法では失われてしまう。また、自乗によって現われる異なる信号間の干渉は大きくスペクトルを歪ませ、これによって多くの誤った解釈が生まれていた。我々は、これらの問題を一挙に解決する新しい方法、すなわち信号光の電場の強度と位相を測定できる HD-VSFG 分光法を開発した(図 1 上部)¹。この方法では、帯域の広いフェムト秒赤外パルスを用いて界面から和周波光を一度に生じさせ、これと参照光とを位相を制御しながら干渉させる。これによって一度に広い振動数領域で信号電場の強度と位相を検出し、界面分子の $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトル測定を実現した。

【水界面の極性配向と水素結合構造】

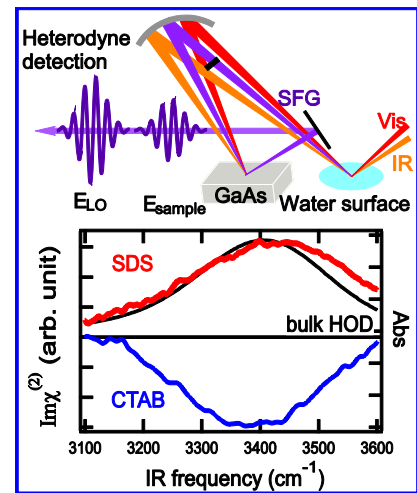


図 1 HD-VSFG 測定 of 光学配置の概要 (上)。界面活性剤により帯電した水表面の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 (下)。赤線は負に帯電した界面、青線は正に帯電した界面に対応する。黒線はバルク水の吸収スペクトル。いずれの実験も重水で希釈した軽水(HOD)を用いて行った。

開発した HD-VSFG 分光法を、種々の水界面の基本問題に適用して、きわめて本質的な知見を得た。第一に $\chi^{(2)}$ の符号情報を活用して、帯電した水界面において、水分子は界面が正に帯電している場合には酸素分子を上向きに、負に帯電しているときは水素原子を上向きにと、界面電荷の正負によって反転することを実験的に証明した(図 1 下部)。これは古くから知られている水のフリップフロップモデルの正当性を分光学的に初めて直接証明した研究である。第二に、 $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルが赤外吸収スペクトルと直接比較可能であることを利用して、帯電した水界面の水の水素結合状態はバルクの液体状態に非常に近いことを示した²。さらに純水と空気の界面については、実験による $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルと理論計算による $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルを比較することによって、界面水平方向において非常に強い水素結合で結ばれた水のペアが存在することを示した³。これらの水界面においては、従来法による研究によって、四面体構造を持つ水素結合構造、いわゆる“氷的な水”が存在すると言われていたが、我々は明確なデータによってこの考えが誤っていることを示した。

【水界面におけるフェムト秒領域の振動ダイナミクス測定】

以上は水界面の静的な構造に関する研究であるが、これを光励起と組み合わせることによって、界面の動的性質に関する情報を得ることができる。 $|\chi^{(2)}|^2$ を測定する従来法においてもいくつかの先進的な研究グループから時間分解測定の報告があるが、干渉によるスペクトル歪みなどによって界面のダイナミクスを明快に理解することができないため、液体界面の超高速ダイナミクスの研究はほとんど未開拓である。我々は、HD-VSFG 法と赤外光励起を組み合わせることで時間分解 HD-VSFG 法を実現し、世界で初めて界面の水の振動励起状態のフェムト秒領域の時間変化を $\chi^{(2)}$ スペクトルの時間変化として観測することに成功した⁴。この結果、水界面に存在する異なる強度の水素結合構造がフェムト秒領域で相互変換している様子が初めて直接的に観測された。さらに、励起赤外波数依存性を測定することによって、図 2 に示すような水の 2 次元 HD-VSFG 測定を世界で初めて実現した⁵。

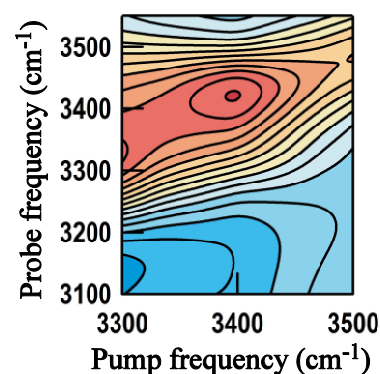


図 2 界面活性剤により正に帯電した水表面の遅延時間 0 における 2D-HD-VSFG スペクトル。赤が正の変化、青が負の変化を表す。

【謝辞】本研究は全て理化学研究所田原分子分光研究室において行われました。共同研究者である田原太平主任研究員、山口祥一専任研究員、J. A. Mondal 博士、P. C. Singh 博士に感謝します。

References ;

- (1) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867.
- (3) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (4) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 758.
- (5) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706.

3B19

気液界面における長距離イオン-イオン相互作用

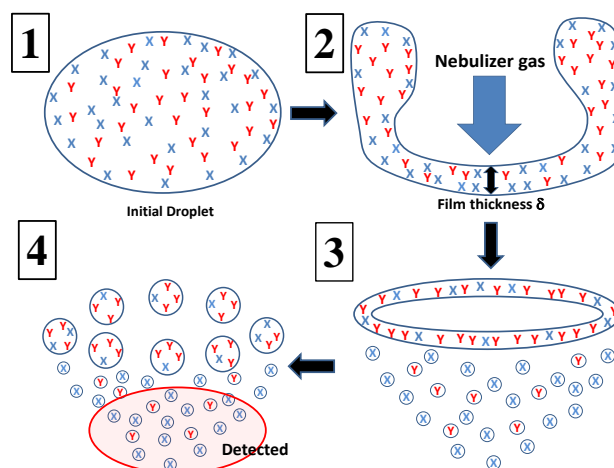
(京大・白眉¹, 京大・生存研², JST・さきがけ³) 江波進一^{1,2,3}

Long-range specific ion-ion interactions at the gas-liquid interfaces

(The Hakubi Center, Kyoto Univ.¹, RISH, Kyoto Univ.², PRESTO, JST³) Shinichi Enami^{1,2,3}

[序] 水の界面に存在するイオンは、生体内でのタンパク質の構造変化や大気中での液滴の反応性の変化など、そのイオン特有の効果をもたらす。このような効果はホフマイスター効果として知られているが、そのメカニズムはよくわかっていない(1)。その原理の解明が進んでこなかったのには、大きく二つの理由があると考えられる。一つは、ホフマイスター効果は水の界面（水-タンパク質など）におけるイオンの挙動に由来するにもかかわらず、水の界面に存在するイオンを選択的に検出する手法がなかったためである。もう一つは装置の感度の問題から、静電相互作用が無視できるような低濃度(10^{-5} M 以下)での実験を行うことができなかったためである。

[実験] エレクトロスプレーの原理と液滴の分裂過程を利用した新しい質量分析法を用いて、低濃度(10^{-7} ~ 10^{-4} M)の電解質を含む液滴の気液界面におけるイオン間相互作用の研究を行った。本手法は気液界面厚さ約 1 nm 以下に存在するイオンを測定することができる。液滴の分裂過程の模式図を図 1 に示す。ネブライザーガスによって初期液滴の中心部分がフィルム状になり、そこにバルクよりも気液界面を好むイオンが選択的に集



まる。フィルムの厚さはネブライザーガスの速度によって制御することができる。フィルムは 1 μm 以下のサイズの微小液滴に分

図 1 Schematic illustration of a droplet breakup mechanism. In our experiments we sample the ions contained in the sub-micrometer-sized droplets generated from the center of the ‘film’, which are detected *in situ* by online electrospray mass spectrometry.

裂し、そこに存在するイオンが最終的に質量分析法で検出される。その結果、ヨウ化物イオン(I⁻)などの気液界面に多く存在するイオン(例: 図 1 中の X)はマスペクトルに強い信号として現れる。1 μM の(NaI+NaBr)混合液滴の気液界面における I⁻ と Br⁻ の存在比が第三の

イオン(ClO_4^- , NO_3^-)の添加 (濃度 $0.1 \mu\text{M} \sim 20 \mu\text{M}$) によってどのように変化するかを調べた。また水、メタノール、アセトニトリル、イソプロピルアルコールの4種の溶媒効果を調べた。

[結果と考察] イオン-イオン相互作用は直接的な静電相互作用が無視できる $10 \mu\text{M}$ 以下

でも起こり、また I^- は ClO_4^- によって、 Br^- は NO_3^- によってそれぞれ選択的に相互作用をすることが明らかになった (図2)。この結果は、気液界面においてイオンは特定の深さの層にそれぞれ選択的に偏って存在し、また平均イオン間距離が 100 nm 以上離れたイオン間でも相互作用しうることを示唆している(2, 3)。また空気/メタノール界面では空気/水界面での挙動とほぼ一致したのに対して、空気/アセトニトリル界面と空気/イソプロピルアルコール界面では長距離イオン間相互作用は起こらないことが明らか

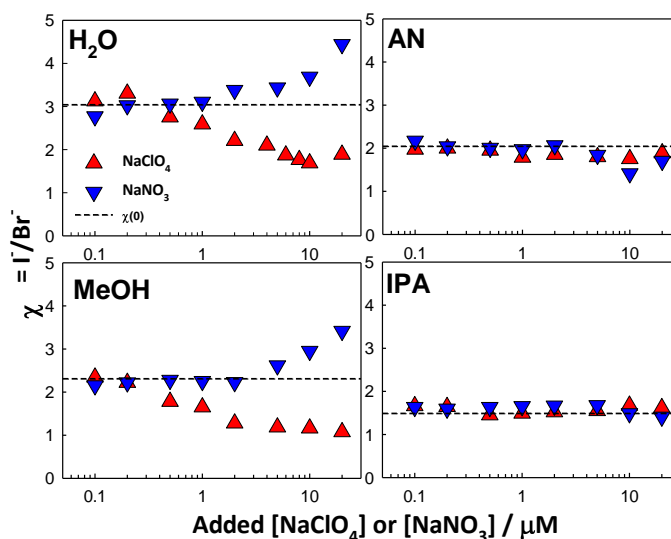


図2 Semi-logarithmic plots of the ratio of mass spectral signal intensities $\chi = \text{I}/\text{Br}^-$ in films of ($1 \mu\text{M NaI} + 1 \mu\text{M NaBr}$) solutions in H_2O , methanol (MeOH), acetonitrile (AN) or 2-propanol (IPA) as a function of added NaClO_4 or NaNO_3 concentration. Dashed lines correspond to values of $\chi(0)$.

になった。イソプロピルアルコールはそのイソプロピル基のためにローカルな水素結合ネットワークしか持たないことが知られている。これらの結果から、長距離イオン間相互作用は液体界面の水素結合ネットワークを介して起こることが初めて示唆された(4)。

[参考文献]

1. Parsons DF, Bostrom M, Lo Nostro P, & Ninham BW (2011) Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(27):12352-12367.
2. Enami S, Mishra H, Hoffmann MR, & Colussi AJ (2012) Hofmeister effects in micromolar electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* 136, 154707(5 pages)(15).
3. Enami S & Colussi AJ (2013) Long-range Hofmeister effects of anionic and cationic amphiphiles. *J. Phys. Chem. B* 117(20):6276-6281.
4. Enami S & Colussi AJ (2013) Long-range specific ion-ion interactions in hydrogen-bonded liquid films. *J. Chem. Phys.* 138, 184706(6 pages)(18).

水／両性イオン脂質界面の

第一原理 MD シミュレーション

(マックスプランクポリマー研究所*、マインツ大・理**)

○大戸達彦*・Marialore Sulpizi**・Mischa Bonn*・永田勇樹*

序

水／両性イオン脂質界面において最近ヘテロダイン和周波分光 (HD-SFG) スペクトルの測定が行われ、ホスホコリン、アミノオキシドいずれのヘッドグループを持つ脂質／水界面においてもアニオン・カチオンそれぞれの周囲で水分子は正反対の配向を持っていることが示唆された[1]。ホスホコリン脂質／水界面に対して古典分子動力学 (MD) 法による HD-SFG 信号のシミュレーションが行われているが[2]、イオンの周囲の水という観点での解析は行われていない。第一原理分子動力学 (MD) 法は力場パラメータを決める必要がなく、幅広い応用可能性を持っているが、現実的に可能なシミュレーション時間からは十分に収束した SFG 信号を得ることが難しいという問題がある[3]。本研究では、SFG 信号に対応した表面選択的な速度・速度自動相関関数を導出し、数十 ps 程度の trajectories から収束した SFG 信号を得られることを確認した。この手法を用いて二種類の水／両性イオン脂質界面の HD-SFG 信号を計算し、解析を行うことで、両性イオン脂質のヘッドグループの構造によって界面付近の水分子の配向が大きく異なることを示す。

表面選択的な速度・速度自動相関関数

SFG の応答関数は、系の双極子モーメント M と分極 A の相関関数から次のように求められる。

$$R_{abc}^{\text{SFG}}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt e^{-i\alpha t} \langle \dot{M}_c(0) A_{ab}(t) \rangle \quad (1)$$

M と A はすべての OH 結合の双極子モーメントと分極の総和で表す事ができる。これらは OH 結合の距離 r^{OH} で書き表すことができ、(1)式は表面選択的な速度・速度自動相関関数と、結合長変位に伴う双極子モーメント・分極の変化分、 μ' ・ α' (これらは半経験的に求める) に分割することができ、

$$R_{aac}^{\text{SFG}}(\omega) = \frac{\mu'_{\text{str}}(\omega)\alpha'(\omega)}{i\alpha k_B T} \int_0^\infty dt e^{-i\alpha t} \Phi_{aac}^{\text{ssVVAf}}(t), \quad \Phi_{aac}^{\text{ssVVAf}}(t) = \sum_{i'} \left\langle \dot{r}_{ci'}^{\text{OH}}(0) \frac{\vec{r}_{i'}^{\text{OH}}(t) \cdot \vec{r}_{i'}^{\text{OH}}(t)}{|\vec{r}_{i'}^{\text{OH}}(t)|} \right\rangle \quad (2)$$

と書ける。等方的な媒質はこの相関関数に寄与しない。

MD シミュレーション

ホスホコリン (DMPC) とアミノオキシド (DTAO) 脂質と水の界面について、CP2K プログラム [4] を用いて第一原理 MD シミュレーションを行った。界面に平行な方向には周期境界条件を課し、ユニットセル中の分子の数は図に示した通りである。それぞれ 15ps の平衡化後の 35ps のトラジェクトリーを用い、HD-SFG 信号を計算した。OH 伸縮振動領域の信号の符号は DMPC/水では全域で正、DTAO/水では 3500cm^{-1} 付近に負のピークが見られ、実験結果 [1] とよく一致している。この負の信号はカチオン周りの水から来るものであり、DMPC/水の HD-SFG 信号における 3500cm^{-1} 付近のディップもそれによって説明されると考えられている。しかし、DMPC/水においてカチオンの周囲の水のみから HD-SFG 信号を計算しても、負の信号が得られることはなく、全スペクトルは $3200, 3400, 3600\text{cm}^{-1}$ のすべて正のピークの足し合わせとなっている。一方、DTAO/水界面においては、明確に負の信号を出す水が存在する。発表当日は、これら二つの界面での水の配向決定の要因について、イオン周りの水の動径分布関数の解析などと共に論じる。

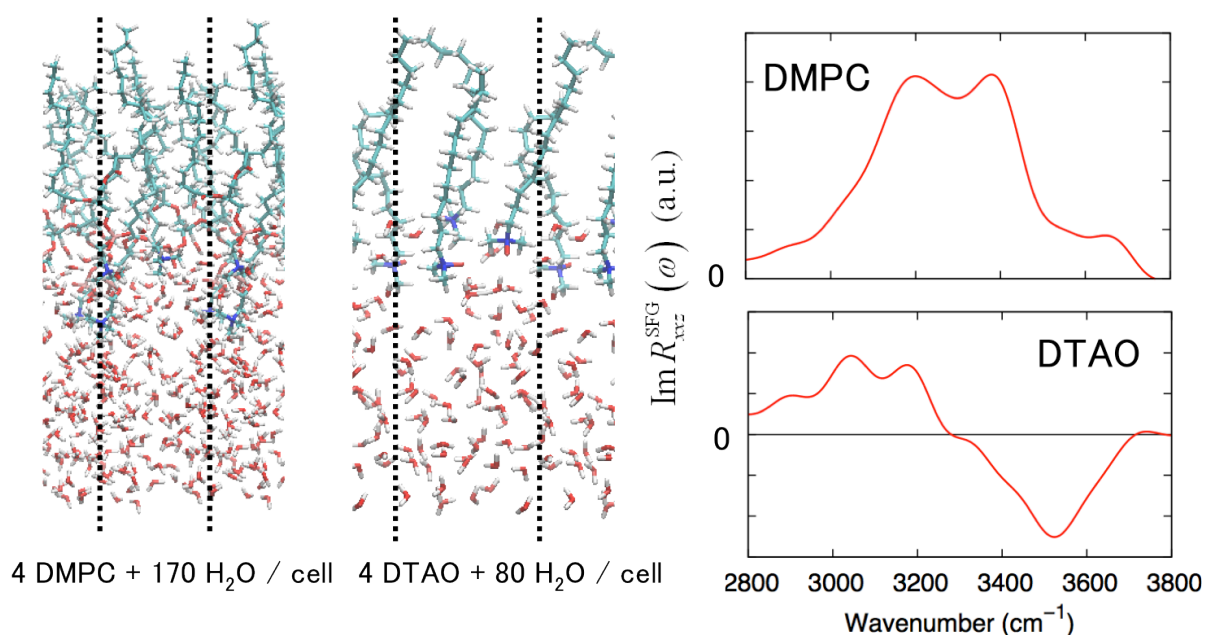


図 (左) シミュレーションに用いた系のスナップショット。点線はセル境界を示す。(右) 計算による HD-SFG 信号。

参考文献

- [1] J.A. Mondal, T. Tahara, et al., JACS **134**, 7482 (2012)
- [2] Y. Nagata and S. Mukamel, JACS **132**, 6434 (2010)
- [3] M. Sulpizi, M. Salanne, M. Sprik and M-P. Gaigeot, JPC Lett **4**,83 (2013)
- [4] J. VandeVondele et al., Comp. Phys. Comm. **167**, 103(2005)

物質界面における光励起反応のモデル

(元豊橋技術科学大学) 西 和久

Model of the photo-excited reaction at material interfaces

(Toyohashi University of Technology) Kazuhisa Nishi

物質界面での光励起反応は、界面化学における基礎研究からも、その技術的応用の観点からも大変興味深い化学反応である。界面はそれを構成するバルクと異なる性質を示すことから様々な新しい機能、デバイスを創出する源となってきた。しかし、界面での光励起反応のメカニズムは、その原子構造や電子状態が複雑なため完全に解明されるには至っていない。本報告では、光励起反応と電子移動過程を組み合わせた界面モデルを構成し色素増感太陽電池などに組み込まれている代表的な界面に適用する。

対象とする界面系は、図1に示すような5つの項から成るハミルトニアンでモデル化される。 H_0 は自由電子の運動エネルギー、 H_{ph} は電子の光励起、 H_{int} は電子間相互作用や不純物との散乱、 H_{tr} は界面を移動する過程、 H_M は電子を運ぶために往復運動するシャトル分子をそれぞれ表す。このシャトル分子の項は、電子の光励起と連動しているので光照射が無い場合、ハミルトニアンで考慮すべき項は H_0 、 H_{int} 、 H_{tr} である。ところが系は熱平衡状態では界面を通過する電子は、マクロなレベルでは平均化され電流には寄与しない。光照射されると電子は高エネルギー準位に励起され電子間相互作用や不純物散乱の下で様々

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{ph} + \mathbf{H}_{tr} + \mathbf{H}_{int} + \mathbf{H}_M.$$

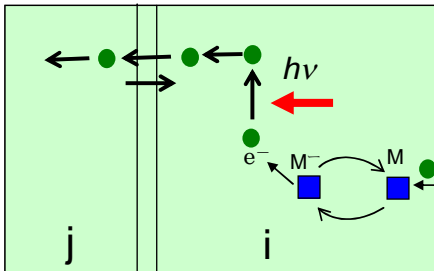
$$H_0 = \sum_i E_i c_i^+ c_i + \sum_j E_j c_j^+ c_j \text{ (Eigen energy)}$$

$$H_{ph} = \sum_{i,i'} F(t) c_i^+ c_i + H.c. \text{ (Photo-excited term)}$$

$$H_{tr} = \sum_{ij} \Delta_{ij} c_i^+ c_j + H.c. \text{ (Transfer crossing term)}$$

$$H_{int} = V \sum c_i^+ c_i^+ c_i c_i + V_{imp} \sum c_i^+ c_i + H.c. \text{ (Interaction)}$$

$$H_M = \sum T_{iM} c_i^+ D_M^+ D_{M-} + H.c. \text{ (Molecular term)}$$



Interface

l, j : bulk
● : electron
■ : shuttle molecular
← : photon

図1. 界面のモデルハミルトニアン

な方向に移動する。また、シャトル分子の運動も誘起される。光励起電子は、物質内で移動する過程でエネルギーを失うが界面付近に到達できた電子は界面を通過する可能性が生じる。こうして系のダイナミクスはモデルハミルトニアンについての運動方程式を解くことにより評価される。始めにハミルトニアンを密度行列表示に変換し、密度行列についてのハイゼンベルク運動方程式を以下に設定する。

$$i\dot{\rho}_m = [\rho_m, H], \quad \rho_m = |m\rangle\langle m|. \quad (1)$$

さらに系全体の緩和、散逸過程を考慮した次のマスター方程式を導出する。

$$\langle \dot{\rho}_m \rangle + \sum_n \gamma_{nm}(x) \langle \rho_m \rangle = \sum_n \gamma_{nm}(x) \langle \rho_n \rangle. \quad (2)$$

ただし、シャトル分子の運動は分子動力学的方程式で評価する。

$$\eta \frac{dx}{dt} = -\frac{dU(x)}{dx} + \xi(t), \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\eta T \delta(t-t'). \quad (3)$$

具体的な物理量を計算するにはハミルトニアンの各項に密度行列を掛けた量の Trace を求めることに帰着する。各項について見れば光励起強度は光電子相互作用で決まる吸収係数と入射光子数の変数として求まる。界面を電子が通過する電子強度は吸収係数とバルク内での電子の平均自由行程に依存して決定される。シャトル分子は古典力学的運動方程式で表され、それにより往復運動の周期が決まる。また、この周期に応じて電子が界面に供給されるのでこの値は界面を通過する電子強度にも影響を与える。

本モデルの応用として次世代太陽電池として期待されている色素増感太陽電池の例を取り上げそのモデリング及びエネルギー変換効率の評価式を導出する。図2に界面を主とした色素増感太陽電池と本モデルとの対応を示す。界面を挟むバルクは酸化チタンと色素増感剤が埋め込まれた電解質であり、シャトル分子としてヨウ素などのレドックスが用いられている。光が透明電極(ITO)を通して入射し、レドックスから電子を供給されながら色素増感剤の電子が光励起され、界面を通過して電流が発生する。本モデルの計算方式を用いて光入射強度、光電流を算出しエネルギー変換効率を導出した。

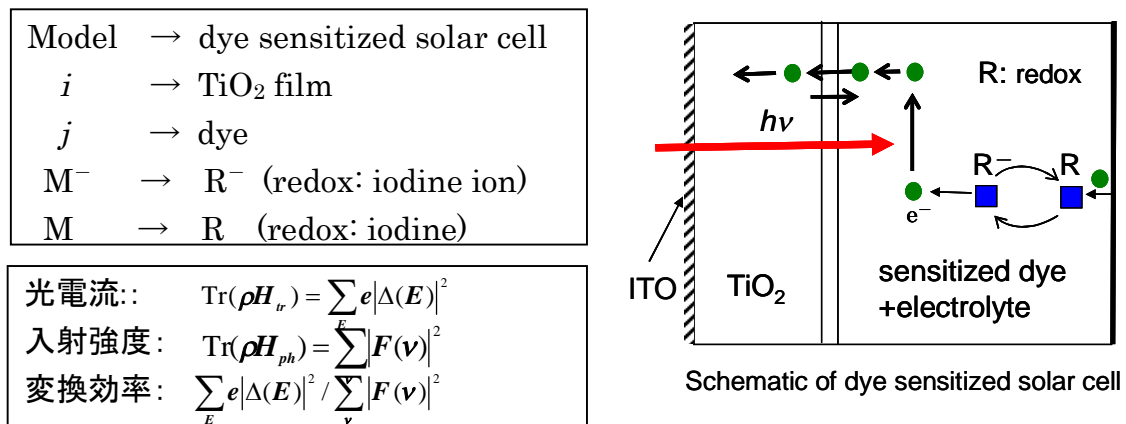


図2. 色素増感太陽電池の界面モデル