

1D01

## Water Structure at the “Buried” Silica Interface Studied with Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation

Anton MYALITSIN<sup>1</sup>, Shu-hei URASHIMA<sup>1</sup>, Satoshi NIHONYANAGI<sup>1,2</sup>, Shoichi YAMAGUCHI<sup>3</sup>, Tahei TAHARA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN*

<sup>2</sup> *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics*

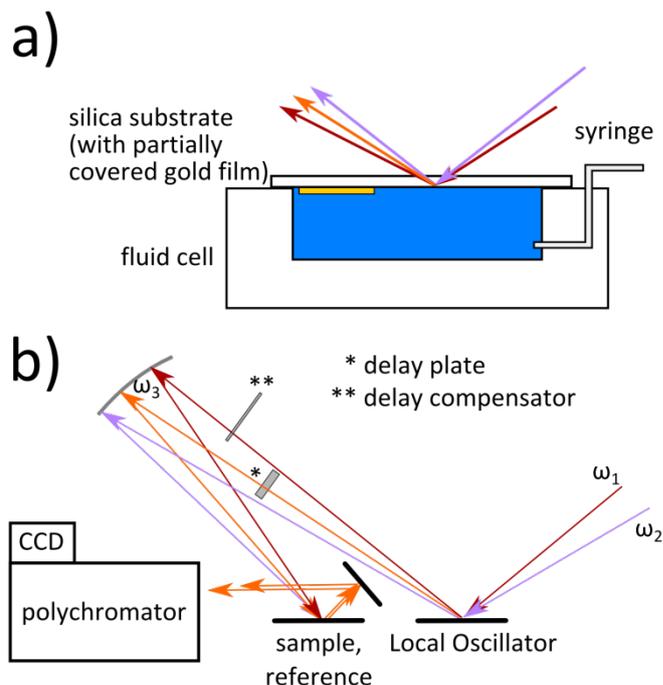
<sup>3</sup> *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University*

Heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy is a powerful tool to study the interfacial boundary between two materials. Over the last years, we have employed HD-VSFG in a variety of experiments to investigate the molecular properties at liquid surfaces exposed to the air by measuring the complex second-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(2)}$  [1]. The imaginary part of the  $\chi^{(2)}$  spectrum is directly comparable to the linear absorption spectrum in the bulk. Furthermore, the sign of the imaginary  $\chi^{(2)}$  provides information about the up/down orientation of the interfacial molecules. However, application of HD-VSFG to the buried solid/liquid interface over a wide frequency range has not been achieved so far.

In a previous study, we measured the  $\chi^{(2)}$  spectrum of silica/water interface in the CH stretch region using the CH resonance as a phase reference [2]. A 150 nm thick gold film, evaporated on a part of the fused silica substrate was used as

an intermediate reference. The phase of the silica/gold reference was determined by comparing the resonant  $\chi^{(2)}$  spectrum from the silica/ODS/air interface with the air/ODS/silica interface. However, this approach is applicable only to the CH stretch frequency region. In this study, we report a method to obtain complex  $\chi^{(2)}$  spectra from the “buried” solid/liquid interface in a wide frequency region without relying on a resonant signal.

The spectra were recorded in a home-built fluid cell (Figure 1). Water can be filled and exchanged with a syringe, without opening the cell. To

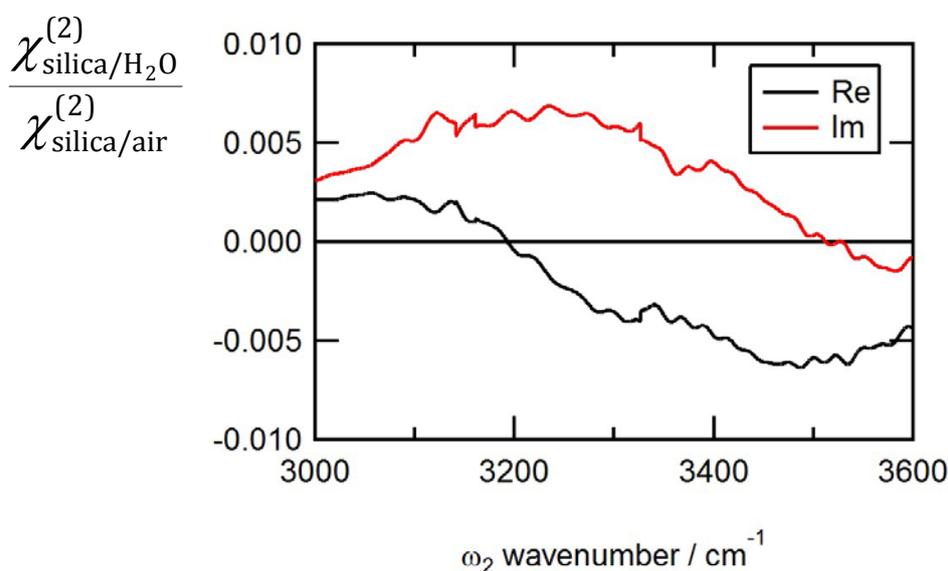


**Figure 1:** a) Schematic of the fluid cell. b) Schematic of the VSFG setup.

obtain the correct phase of the complex  $\chi^{(2)}$ , we used the nonresonant SFG signal from the “buried” silica/air interface as a reference, i.e. focusing the  $\omega_1$  and  $\omega_2$  beams at the lower surface of the silica substrate in the empty cell. To avoid the effect of OH resonance due to adsorbed water, SFG spectra of silica/air were measured in D<sub>2</sub>O saturated air. Therefore the silica/air signal is completely nonresonant and real.

To confirm the validity of the use of silica/air interface as a reference, we used perfluorohexane (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) as a sample. Since C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> shows no absorption near the OH stretch region, we can reasonably expect  $\chi^{(2)}$  of the silica/C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> interface is nonresonant. The observed  $\chi^{(2)}$  spectrum of C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> was real and constant, verifying the validity of the measurement.

As a model “buried” interface, we measured the silica/water interface. We observed a positive imaginary  $\chi^{(2)}$ , indicating an up-orientation of the water molecules (figure 2). This is consistent with a partially negatively charged silica surface.



**Figure 2: Complex  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  spectrum of the silica/water interface. This spectrum was normalized by  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  of the silica/air interface, because it is a positive real constant in the present wavenumber range. The sum-frequency  $\omega_1 + \omega_2$ , visible  $\omega_1$ , and IR  $\omega_2$  lights were S-, S-, and P-polarized, respectively.**

### References:

- [1] Nihonyanagi, S.; Mondal, J.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, *64*, 579.
- [2] Myalitsin, A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., *7<sup>th</sup> JSMS Meeting*, **2013**, (1P069).

1D02

時間分解 HD-VSFG を用いた free-OH 励起による  
空気/水界面の超高速振動ダイナミクスの観測

(<sup>1</sup>理研・田原分子分光、<sup>2</sup>理研・光量子工学領域)

○井上賢一<sup>1</sup>、Prashant C. Singh<sup>1</sup>、二本柳聡史<sup>1,2</sup>、山口祥一<sup>1,2</sup>、田原太平<sup>1,2</sup>

Ultrafast vibrational dynamics at air/water interface  
with free-OH excitation using time-resolved HD-VSFG

(<sup>1</sup>Mol. Spec. Lab., RIKEN, <sup>2</sup>RAP, RIKEN) ○Ken-ichi Inoue<sup>1</sup>, Prashant C. Singh<sup>1</sup>,  
Satoshi Nihonyanagi<sup>1,2</sup>, Shoichi Yamaguchi<sup>1,2</sup>, and Tahei Tahara<sup>1,2</sup>

【序】水は分子間水素結合による水素結合ネットワークを形成するが、界面においては水素結合ネットワークが途切れるため水分子の環境はバルクと大きく異なる。その結果、バルクの水の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルには  $3400\text{ cm}^{-1}$  を中心に 1 つのバンドしか現れないのに対して、空気/水界面においてヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation; HD-VSFG) を用いて測定した OH 伸縮振動領域の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルには、2 つの正のバンドと 1 つの負のバンドが観測される<sup>1</sup>。  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルの高波数の正のバンド (中心:  $3700\text{ cm}^{-1}$ ) は最表面の水の空気側に突き出した水素結合をしていない OH 伸縮振動 (free-OH)、負のバンド (中心:  $3450\text{ cm}^{-1}$ ) はバルクとほぼ同じ強さで水素結合した OH 伸縮振動 (水素結合 OH)、低波数の正のバンド (中心:  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) は界面に特異的な強く水素結合した水のペアの OH 伸縮振動に帰属することができる。このように、空気/水界面はバルクと環境の異なる水分子の存在する不均一な系である。特に、界面とバルクの水の違いを理解する上で、界面にしか存在しない free-OH を振動励起した場合のダイナミクスは非常に興味深い。

界面選択的な振動和周波発生分光法を用いたダイナミクス測定において、複雑な過渡スペクトルを直接的に議論するにはヘテロダイン検出が不可欠である。我々のグループは、時間分解 HD-VSFG を 2 次元分光に拡張した 2 次元 HD-VSFG を用いた空気/水界面の超高速振動ダイナミクスの測定に世界に先駆けて成功している<sup>2</sup>。その結果、free-OH を含む高波数側を赤外励起した場合、遅延時間  $0.0\text{ ps}$  において、free-OH の  $v=1 \leftarrow v=0$  遷移のブリーチだけでなく、水素結合 OH、強く水素結合した OH 伸縮振動の  $v=1 \leftarrow v=0$  遷移のブリーチも観測されている。このことは、3 種類の OH 伸縮振動が強く結合していることを示唆している。しかし、この測定においては、励起赤外光はその広いバンド幅のため free-OH だけでなく水素結合 OH も同時に振動励起している。そのため、free-OH のみを選択的に振動励起した場合のダイナミクスは明らかになっていない。今回、free-OH のみを選択的に振動励起し、OH 伸縮振動領域に誘起される過渡的な変化 ( $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ ) を時間分解 HD-VSFG で測定したので報告する。

【実験】可視光（中心波長 795 nm、バンド幅 25  $\text{cm}^{-1}$ 、パルス幅 0.5 ps）と赤外光（中心波数 3600  $\text{cm}^{-1}$ 、バンド幅 300  $\text{cm}^{-1}$ 、パルス幅 0.1 ps）を y-cut quartz（厚さ 10  $\mu\text{m}$ ）と試料（ $\text{H}_2\text{O}$ 、抵抗率 18.2  $\text{M}\Omega\ \text{cm}$ ）に集光し和周波を発生させた。y-cut quartz からの和周波を局所発振（Local Oscillator; LO）光として用い、ガラス板（厚さ 2 mm）を透過させて、試料からの和周波に対して 3.5 ps 遅らせた。これらの和周波の干渉を検出することでヘテロダイン検出を行った。さらに、励起赤外光（中心波数 3740  $\text{cm}^{-1}$ 、バンド幅 100  $\text{cm}^{-1}$ 、パルス幅 0.2 ps）を試料に集光し、遅延時間を変えながら測定することで時間分解測定を行った。また、和周波光、可視光、赤外光、励起赤外光は各々 S<sup>-</sup>、S<sup>+</sup>、P<sup>-</sup>、P<sup>+</sup> 偏光とした。

【結果と考察】図 1 に、測定された時間分解 HD-VSFG スペクトルを示す。合わせて示す励起赤外光のスペクトルからわかるように、励起赤外光の中心波数を高波数側にシフトさせることでより選択的な free-OH の振動励起を実現した。遅延時間 0.0 ps においては、3720  $\text{cm}^{-1}$  を中心とする負の信号と 3560  $\text{cm}^{-1}$  を中心とする正の信号が観測された。負の信号は励起した free-OH の  $\nu=1 \leftarrow \nu=0$  遷移のブリーチに帰属できる。正の信号は、赤外励起で生成した free-OH の振動励起状態の信号（ $\nu=2 \leftarrow \nu=1$  遷移）を含むが、ブリーチに比較して著しく幅が広いので、水素結合 OH の高波数側のブリーチも寄与していると考えている。正の信号の幅は遅延時間 0.3 ps になると水素結合 OH の伸縮バンド全体に広がっており、この時点では広い振動数領域の水素結合 OH のブリーチが観測されていると考えられる。OH 伸縮振動の振動数は水素結合の強さを反映し、水素結合は弱いほど振動数が高い。今回得られたデータは、free-OH は励起直後にすべての振動数領域の水素結合 OH と強く結合しているわけではなく、励起直後には結合しているとしても高い振動数を持つ水素結合 OH のみで、これが数百フェムト秒の時間スケールで OH 伸縮振動全体へ拡散することを示唆している。

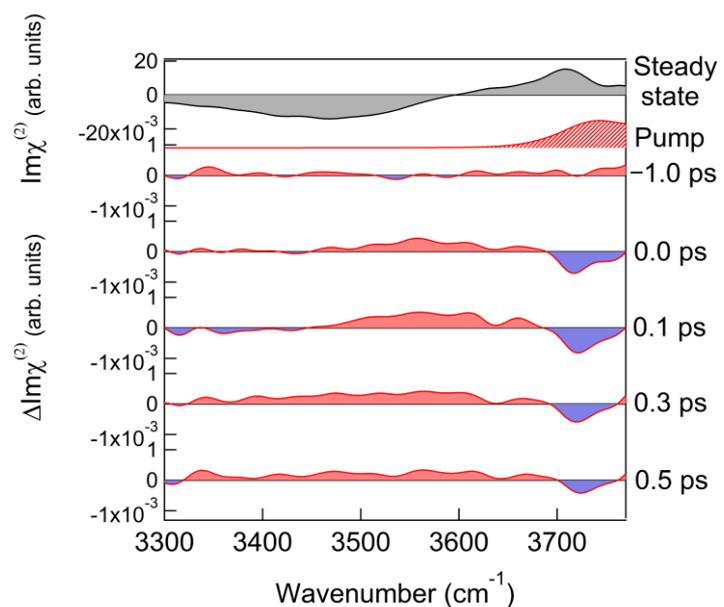


図 1: 空気/水界面における定常状態スペクトル、励起赤外光スペクトル、時間分解 HD-VSFG スペクトル(遅延時間は上から-1.0 ps, 0.0 ps, 0.1 ps, 0.3 ps, 0.5 ps)

【参考文献】 [1] S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16875 (2011). [2] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **139**, 161101 (2013).

## 1D03

### X線・中性子回折法を用いた制限空間内における 水-エタノール 2 成分系の分子間構造の検討

(信州大・理<sup>1</sup>, KEK 物構研<sup>2</sup>)

○吉元 政嗣<sup>1</sup>, 飯山 拓<sup>1</sup>, 牧野 浩之<sup>1</sup>, 浜崎 亜富<sup>1</sup>, 尾関 寿美男<sup>1</sup>, 大友 季哉<sup>2</sup>

### Investigation of intermolecular structure of confined binary mixture water and ethanol by XRD and ND

(Shinshu Univ.<sup>1</sup>, KEK<sup>2</sup>)

○Masatsugu Yoshimoto, Taku Iiyama, Hiroyuki Makino,  
Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Toshiya Otomo

【諸言】 2 成分系をはじめとした混合系の物性はさまざまな系で検討が行われているが、系の『大きさ』による影響は未だ十分に解明されていない。Nishi らは分子線を用いて水・エタノール混合系の分子クラスターについて検討し、エタノールが 2 mol% である時に水がエタノールのクラスターを包接している構造になっていることを明らかにした。活性炭やメソポーラスシリカなどの多孔体に含まれる制限空間内の分子間構造は、壁(細孔壁)からのポテンシャルの影響と空間的な制限により、バルク状態とは異なることが知られている。本研究では、X 線回折(XRD)を用いることで制限空間内の混合溶液中の C, O 原子に関する構造を、さらに中性子回折(ND)を用いて水素(D)原子に関する構造を測定した。ハイブリッドリバースモンテカルロ(HRMC)法を測定した構造因子( $S(Q)$ )に適用し、制限空間内の 2 成分混合系の詳細な分子間構造の検討を行った。

【実験】 XRD 測定には、 $H_2O$ (milli-Q 水)(日本メルクミリポア(株)),  $C_2H_5OH$ (99.5 wt%)(和光純薬工業試薬(株))を、ND 測定には、 $D_2O$  (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.),  $C_2D_5OD$ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)を吸着質として用い、ピッチ系活性炭素繊維 A 10(細孔径( $h$ ): 0.80 nm)(アドール(株))を吸着媒として用いた。A 10 を 383 K, < 1 mPa で前処理し、水モル分率( $\chi_{water}$ : 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.0)の混合溶液について細孔が満たされている状態のサンプルをあらかじめ調製しておき、XRD・ND 測定を行い制限空間内の分子間構造の情報を得た。XRD 測定は、RINT-Ultima III(Rigaku)で行った( $\lambda=0.710730$  Å, 積算時間: 3h, 測定温度: RT)。ND 測定実験は、J-PARC(茨城県東海村)内の物質・生命科学実験施設(MLF) BL-21(NOVA)で行った(積算時間: 3h, 測定温度: RT)。HRMC 法の分子間相互作用は、6,12-Lennard Jones potential と Coulomb force を用いた。<sup>[1]-[5]</sup>吸着系のシミュレーションでは、セル c 軸方向に Steele's 10-4-3 potential を課してシミュレーションを行った。

【結果と考察】測定した吸着状態のNDの $\chi_{\text{water}}$ の変化における構造因子:  $S(Q)$ を Fig.1 に示す。 $Q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  付近のメインピーク位置を Bragg の式を利用して  $d$  に変換し同モル分率のバルクの値と比較した(Fig. 2)。水が多い状態では、バルク状態に比べ  $d$  が大きくエタノールが多い状態では逆に小さくなっていることが分かる。これは XRD・ND どちらの結果でも同様の結果となった。 $S(Q)$ をフーリエ変換して、動径分布関数(RDF)を求めた。得られた RDF を Fig.3 に示す。吸着状態の RDF の振幅がバルク状態よりも大きいことから、バルク状態より疎密がはっきりとした分子間構造になっていることが分かる。 $S(Q)$ のピーク位置の変化に表れていたように、 $\chi_{\text{water}}$ が大きくなるとバルク状態と比較して、平均分子間距離が大きくなっていることが分かる。 $\chi_{\text{water}} = 0.3, 0.6, 0.9$  において  $r = 0.5 \text{ nm}$  付近までの局所的な分子間構造は、エタノール・水それぞれ純成分( $\chi_{\text{water}}:0, \chi_{\text{water}}: 1.0$ )の時の特徴を残していることが分かった。ND の  $S(Q)$ を基にバルク状態と吸着状態の HRMC を行った。バルク状態、吸着状態ともに実験値をよく再現していた。HRMC 法により決定した分子配置を用いて、バルク状態と制限空間内における2体分布関数: $g(r)$  を用いて分子間構造を詳細に検討する。

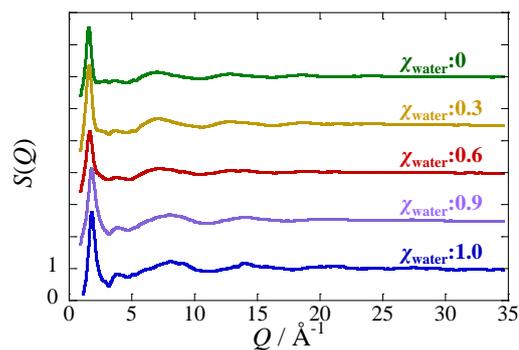


Fig.1 吸着状態の構造因子

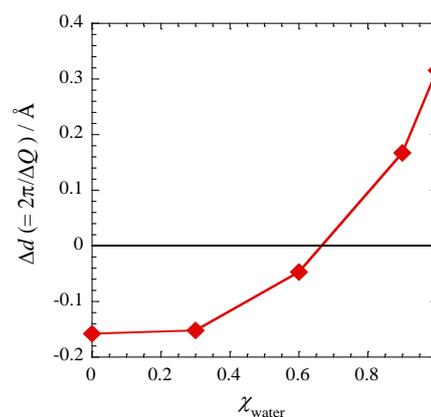


Fig.2 混合モル分率 $\chi_{\text{water}}$ の変化におけるメインピーク( $d$ )の変化

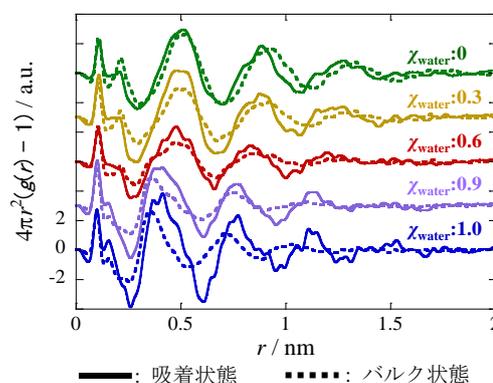


Fig.3  $\chi_{\text{water}}$  の変化における動径分布関数

- [1] Michael W. Mahoney, William L. Jorgensen *J. Chem Phys.*, Vol 112, No. 20, 2 May 2000
- [2] Marke Freindorf, Yihan Shao, Thomas R. Furlani, Jing Kong *J. Comput Chem.*, 26: 1270–1278, 2005
- [3] William L. Jorgensen *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 1276-1284
- [4] William L. Jorgensen, Jeffrey D. Madura, and Caro, J. Swenson *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6638-6646
- [5] Bin Chen, Jeffrey J. Potoff, and J. Ilja Siepmann *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3093-3104

## 1D04

### カーボンナノチューブ中の水の特異構造形成

(千葉大院・理) ○大場 友則

### Size-dependent water structure in carbon nanotubes

(Chiba Univ.) ○Tomonori Ohba

【序】 疎水性界面における水の挙動は種々の化学反応や生化学活性の発現に強く影響を及ぼす。特に疎水性ナノ空間において水は疎水性表面とは異なり比較的低い水蒸気圧で凝縮することが知られているが、その挙動は十分には明らかとなっていない。カーボンナノチューブはカーボンのみで構成された1次元の疎水性ナノ空間を有しているため、疎水性ナノ空間の水挙動を調べるのに適している。<sup>1</sup> カーボンナノチューブ中で高圧下において特異な水リング構造が発現することが分子動力学シミュレーションにより示されている。<sup>2</sup> このような中で我々は室温におけるカーボンナノチューブ中の水の特異なクラスター構造の発現や高速輸送機構の解明について報告してきた。<sup>3-5</sup> 本研究ではカーボンナノチューブのチューブ径に依存した水の集合構造について報告する。<sup>6</sup>

【実験】 本研究では4種類の直径の異なるカーボンナノチューブを用いた；HiPCO法によって合成されたカーボンナノチューブ（Unidym Inc.）、Super Growth法によって合成されたカーボンナノチューブ（Hata Group）、2種の一般的な化学蒸着法によって合成されたカーボンナノチューブ（NanoLab Inc.）。<sup>7</sup> 今後、下記実験により得られたチューブ径から1 nm-、2 nm-、3 nm-、5 nm-CNTと呼ぶ。カーボンナノチューブの平均直径を透過型電子顕微鏡観察（JEM-2100F; JEOL Co.）、77 KでのN<sub>2</sub>吸着等温線、ラマン分光（NRS-3100; JASCO Co.）測定から求めた。カーボンナノチューブを真空下で処理(< 0.1 Pa, 2 h)をおこなった後、303 Kで水蒸気をカーボンナノチューブに吸着させた。その後、カーボンナノチューブ中に導入された水のX線回折をSPRING-8にて測定をおこなった。（ $\lambda = 0.1000$  nm）また、モンテカルロ法によるカーボンナノチューブ中の水分子シミュレーションをおこなった。ここで用いたポテンシャルモデルとして水分子間にはTIP5Pモデルを水-炭素間にはLennard-Jonesポテンシャルモデルを用いた。<sup>8,9</sup>

【結果】 図1にカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像、およびカーボンナノチューブ径分布を示す。チューブ径分布は200本以上のカーボンナノチューブの内径から求めた。ここで得られたチューブ径は窒素吸着等温線から得られた平均チューブ径とも大まかに一致している。Raman散乱からはチューブ径の小さなカーボンナノチューブのみ検出することができ、1 nm-、2 nm-CNTでは2 nm以下のチューブ径に由来するピークが観察された。これらカーボンナノチューブに水を吸着させ、X線回折を測定することで吸着した水

の構造を調べることができる。水を吸着したカーボンナノチューブのX線回折パターンからカーボンナノチューブのみのX線回折パターンを差し引くことで吸着した水のX線回折パターンを得ることができる(図2参照)。第一ピークのX線回折パターンをバルクの水のX線回折パターン、および1 nmの氷を仮定したときのX線回折パターンでフィッティングすると2 nm-、3 nm-CNTでは1 nmサイズの氷のパターンに近いパターンとなり、おおよそ80%の水が氷様の構造を形成していることが示唆される。よって、カーボンナノチューブ中でクラスターを形成すると考えられる。このことは分子シミュレーションを用いた解析によっても示唆されており、2 nm-、3 nm-CNTでは水素結合数が多く、5 nm-CNTではバルクの水と同程度であり、1 nm-CNTでは水素結合数はバルクよりも少なくなった。

以上より、5 nmのカーボンナノチューブ中の水はバルクと同様の構造を形成するのに対し、2-3 nmのカーボンナノチューブ中の水は著しくクラスター形成が誘起され氷様の構造が発現する。さらに1 nmのカーボンナノチューブでは水素結合数から超臨界水と同様の構造であると推測される。これらの結果から、カーボンナノチューブのナノ空間サイズに応じた多様な水集合構造を形成していることが示唆された。

【謝辞】 SPring-8にてX線散乱測定にご助力いただいた金博士、辻博士、小原博士に厚く御礼申し上げます。

- (1) Sansom, M. S.; Biggin, P. C. *Nature* **2001**, *414*, 156-159.
- (2) Koga, K.; Gao, G. T.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. *Nature* **2001**, *412*, 802-805.
- (3) Ohba, T.; Taira, S.; Hata, K.; Kaneko, K.; Kanoh, H. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3634-3637.
- (4) Ohba, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Hata, K.; Kanoh, H. *Langmuir* **2013**, *29*, 1077-1082.
- (5) Ohba, T.; Taira, S.; Hata, K.; Kanoh, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1211-1215.
- (6) Ohba, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**.
- (7) Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. *Science* **2004**, *306*, 1362-1364.
- (8) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910-8922.
- (9) Yin, Y. F.; McEnaney, B.; Mays, T. J. *Carbon* **1998**, *36*, 1425-1432.

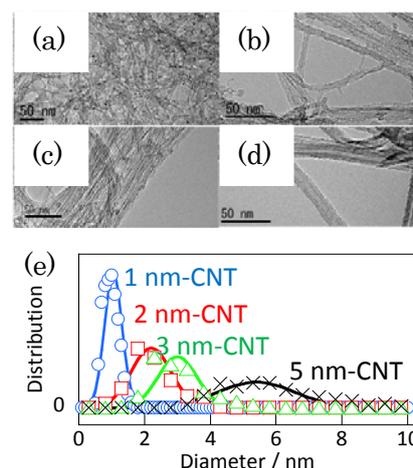


図1 カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像(a-d)と直径分布(e)

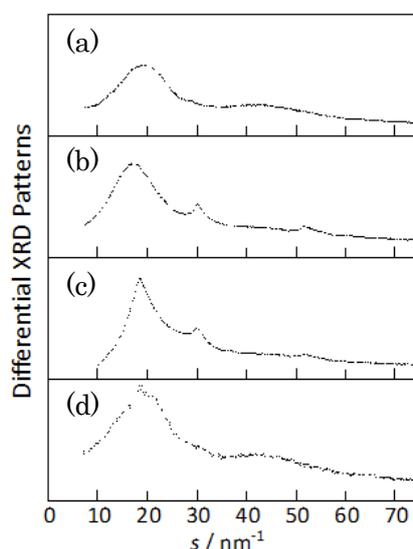


図2 カーボンナノチューブ中の水のX線回折差パターン (a) 1 nm-CNT、(b) 2 nm-CNT、(c) 3 nm-CNT、(d) 5 nm-CNT

1D05

## 低濃度のオゾンに曝露する不飽和リン脂質分子単分子膜の構造研究

(北海道大学・触媒化学研究センター) ○喬琳, 大澤雅俊, 叶深

### Structural Characterization of the Unsaturated Phospholipid Monolayers Exposed to Low-level Ozone

(Catalysis Research Center, Hokkaido University) ○Lin QIAO, Masatoshi OSAWA, Shen YE

#### 1. Introduction

Ozone ( $O_3$ ) is a universal pollutant in the troposphere and mainly produced via photochemical reaction of nitrogen oxide ( $NO_x$ ) and violated organic compounds (VOC) by irradiation of ultraviolet (UV) light.<sup>1</sup> The concentration of  $O_3$  in the ambient is typically a few tens of ppb.<sup>1</sup> Elevated levels of  $O_3$  may become a reason to induce some diseases to the living body, such as cancer, atherosclerosis, and Parkinson's disease. Because of its high oxidation activity,  $O_3$  has been regarded as a potential danger to the cell which is the basic functional unit of all known living organisms. Cell membrane, surrounding the living cells, plays crucial roles in the functionality of the cell. The cell membrane normally contains both saturated and unsaturated lipids, which show different stability to oxidants such as  $O_3$ . However, the influence of  $O_3$  on the lipid molecules have been mainly investigated in high concentration range (0.3 ~ 10 ppm), much higher than the level in the environment.<sup>2,3</sup> In the present study, the concentration of  $O_3$  is controlled to a level close to that in normal ambient (~20 ppb). The structure and stability of model cell membranes, lipid monolayers containing single or binary components of saturated lipid and unsaturated lipids, were studied by  $\pi$ -A isotherm, atomic force microscope (AFM) and sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy.<sup>4</sup>

#### 2. Results and Discussions

A saturated lipid, dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC), and two unsaturated lipids, 1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphochol (POPC) and 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC), have been studied in the work. The single or binary mixed monolayers of DPPC, POPC and DOPC were prepared 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  $O_3$  (60~400 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 60 min. However, when a small amount of  $O_3$  (~20 ppb) is introduced into the

chamber, the monolayers of unsaturated lipids, POPC and DOPC, become unstable in different ways. DOPC monolayer shows fast decays in the surface area and almost constant after a certain period (ca. 1hr). The decrease of the surface area indicates the loss of molecules from the water surface and implies that DOPC monolayer is partially decomposed by O<sub>3</sub> and left trace amount of residuals on the water surface.<sup>4</sup> On the other hand, POPC monolayer shows a fast increase first and then a slow decay in the surface area. It implies that unlike DOPC, most of POPC oxidation products still remain on the water surface after the O<sub>3</sub> exposure. The different behaviors suggest that the two lipids have different oxidation mechanisms and stabilities in the low level of O<sub>3</sub> environment. It was also found that as DOPC is mixed with saturated lipid of DPPC in the monolayer, DOPC is selectively oxidized while its oxidation partially prohibited by the existence of DPPC.<sup>4</sup>

Morphology and structure of the monolayers were further characterized by AFM and SFG measurements, respectively. SFG observations demonstrated that most of the oxidative products from DOPC were dissolved in subphase and only a trace amount of oxidized lipid (oxPL-DOPC) remained to stay on the water surface.<sup>4</sup> These results were consistent with those observed in Figure 1. In the case of POPC, after the C=C moieties in the unsaturated chain are attacked by O<sub>3</sub>, the oxidized residues (oxPL-POPC) still keep to stay on the subphase surface (see Figure 2).

Detailed results and discussion will be given in the presentation.

## References:

1. Finlayson-Pitts. B. J., Jr. Pitts. J. N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego, **2000**.
2. Wadia, Y.; Tobias, D.; Stafford, R.; Finlayson-Pitts, B., *Langmuir*, **2000**, *16*, 9321.
3. Thompson, K.; Jones, S.; Rennie, A.; King, M.; Ward, A.; Hughes, B.; Lucas, C.; Campbell, R.; Hughes, A.; *Langmuir*, **2013**, *29*, 4594.
4. Qiao, L.; Ge, A.; Osawa, M.; Ye, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *41*, 17775.

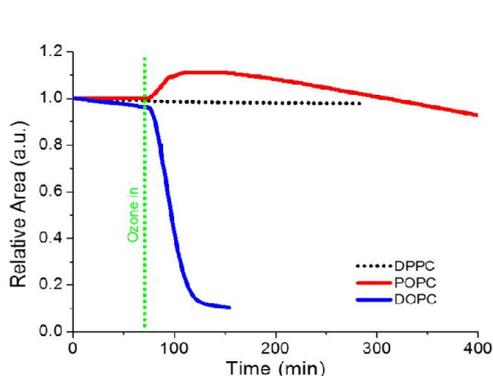


Figure 1. Stability of surface area for the DPPC, POPC and DOPC monolayers at 30 mN/m exposed to N<sub>2</sub> (0~60 min) and O<sub>3</sub> (60~400 min).

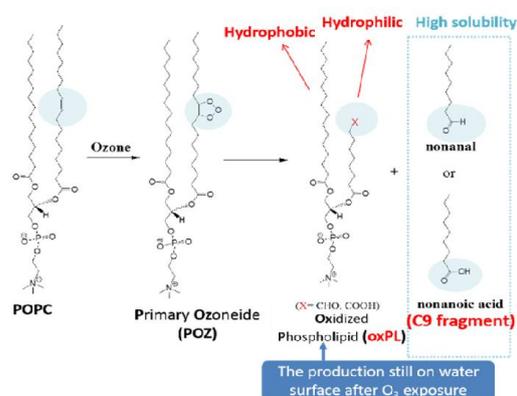


Figure 2. Possible oxidation mechanism of POPC by O<sub>3</sub>.

## Molecular dynamics analysis of organic solvent interface and nonlinear spectroscopy in relation to batteries

(Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Department of Chemistry, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)

○ Lin Wang<sup>1,2</sup>, Qiling Peng<sup>3</sup>, Shen Ye<sup>3</sup>, and Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

### [Introduction]

Lithium ion (Li-ion) batteries are widely used as power storage device for many applications in the past decades due to their high energy density and long cycle life. Many experimental and theoretical studies have been investigated in order to improve the performance of the batteries. Among these studies, the electrode-electrolyte interface structure has attracted more attention in recent years. During the ion transport through the interface, solvation/desolvation process directly influences the performance of Li-ion batteries. However, the detailed mechanism of solvation/desolvation and electrode-electrolyte interface structure are still largely unknown due to a scarcity of surface sensitive technique.

Recently, sum frequency generation (SFG) spectroscopy has been shown to be a powerful tool

to investigate various interface structures. It also provided unique opportunities to understand the electrode-electrolyte interface structure in a molecular level.<sup>[1-2]</sup> Ye and coworkers<sup>[1]</sup> reported SFG study of adlayer of propylene carbonate (PC) solvent on the surface of LiCoO<sub>2</sub> to investigate the electrode-electrolyte interfaces structure in batteries. There results, as illustrated in Fig 1,

suggested that two kinds of adsorption PC species with opposite orientations

are observed according to the C=O stretching region of SFG spectroscopy. In order to explain this special feature of SFG and give a detail understanding of interface structure, theoretical investigation is

desperately needed. By combining both experimental and theoretical investigation, a complete feature of electrode-electrolyte interface structure will be obtained.

desperately needed. By combining both experimental and theoretical investigation, a complete feature of electrode-electrolyte interface structure will be obtained. In this work, we take PC, which is one of the typical organic solvent in batteries, as example and calculate the structure and SFG in PC vapor-liquid interface using molecular dynamics simulation. The aim of this work is to propose a general model of PC molecule and validate it by calculating PC vapor-liquid interface structure and SFG. This work will give a

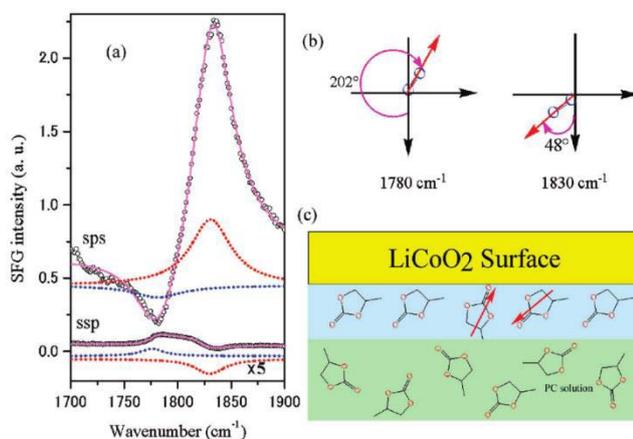


Fig 1. (a) sps- and ssp-SFG spectra (circles) of LiCoO<sub>2</sub> surface in contact with PC. (b) Two possible orientation structures for C=O group of PC observed at 1780 and 1830 cm<sup>-1</sup>. (c) Schematic illustration of PC adsorption<sup>[1]</sup>

theoretical understanding of organic solvent interfaces and generate reliable model and method for future application in electrode-electrolyte interfaces.

### [Model and Method]

In order to investigate vibration spectra of PC, a flexible and polarizable model is required for the target molecules. Flexible model is described by nature internal coordinate, while polarizable model is described by charge response kernel (CRK) theory. CRK calculation has already been implemented into Gaussian09 program, which is readily to be applied to various systems. Force constants of intra-molecule potential are derived by fitting to the molecular hessian in quantum mechanics (QM) calculation. Partial charge and CRK are also calculated using QM at B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory. All parameters are nonempirically formulated and thus the accuracy of the model is directly guaranteed by that of the underlying electronic structure calculation.

### [Results and Discussion]

First, bulk simulations are carried out to validate the presented PC model. The calculate bulk properties, such as density, heat of vaporization, surface tension, are in good agreement with experimental results.

In order to examine the intra-molecular potential, we calculated IR spectra in the bulk phase and compared with experimental data, as illustrated in Fig 2. The calculated results show good agreement with experimental data, especially for C=O stretching part around  $1800\text{ cm}^{-1}$ . By implementing Morse potential to describe C=O stretching, we successfully reproduced the red-shift of C=O peak from gas phase ( $\sim 1880\text{ cm}^{-1}$ ) to condense phase ( $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ).

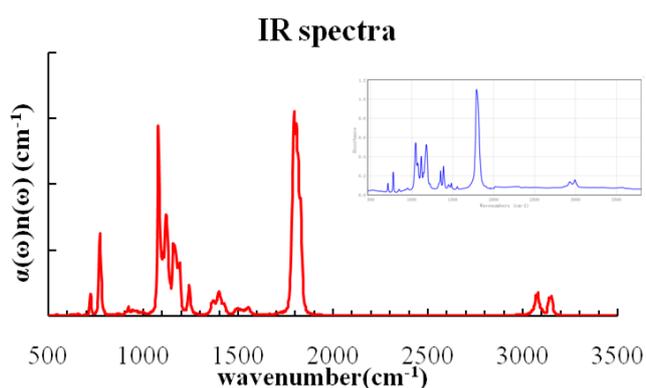


Fig 2. Calculated IR spectrum of PC liquid. Inset is experimental result<sup>[3]</sup>.

The model is readily implemented into the interface calculation. By analyzing the orientational structure at the interface, it has been found that the random distribution of C=O directions break on the vapor-liquid interface. Detailed analysis of the SFG spectra, including the phase information, will be discussed in relation to the orientational structure at the interface.

### [References]

- [1] H. Liu, Y. Tong, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20531–20534
- [2] L. Yu, H. Liu, Y. Wang, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5753–5756
- [3] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, June 2005, <http://webbook.nist.gov>.

## ヘテロダイン検出キラル振動和周波発生分光法

(筑波大院・数理物質) ○奥野将成、石橋孝章

Heterodyne-detected chiral vibrational sum frequency generation spectroscopy  
(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

○Masanari Okuno and Taka-aki Ishibashi

【序】新たなキラル物質の振動分光法として、近年キラル振動和周波発生分光法 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) が大きな注目を集めている。キラル分子を検出・分析する振動分光法として、振動円二色性 (VCD) およびラマン光学活性 (ROA) があり、たんぱく質などの生体分子の 3 次元的構造に関する情報を得るために広く用いられている。しかし VCD や ROA は、電気四重極子遷移および磁気双極子遷移を用いた分光法であるため、信号強度が極めて小さいという問題がある。また、右回りと左回り円偏光を試料に照射した際の微小な信号の差を検出するために、微小なキラル信号は大きなアキラル信号に容易に埋没してしまう。一方、キラル VSFG 分光法は電気双極子遷移に基づく手法であるため、大きな信号強度が得られる。また、特定の偏光配置を用いることによってキラル信号のみを選択的に検出することが可能である。このようにキラル VSFG 分光法は高い検出感度を持ち、これまで単分子膜のキラリティーの検出が報告されている[1]。本研究では近年開発されたヘテロダイン検出 VSFG をキラル VSFG 分光法に拡張し、従来法では得られなかった分子のキラリティーに関する情報を得ることに成功した[2]。

【原理と実験】SFG は反転対称性が破れた系から発生するため、系が光学活性である場合にも VSFG 信号を得ることができる。キラル VSFG における重要な性質は、キラル信号を与える二次非線形感受率 $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ の符号 (位相) がエナンチオマー同士、すなわち右手系・左手系のキラル分子で反転することである。信号のヘテロダイン検出を行うことによって、VSFG 信号電場の位相を知ることができ、 $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ の位相を決定することができる。これは、ヘテロダイン検出によってエナンチオマー同士を区別できることを意味している。

図 1 に本研究で開発したヘテロダイン検出キラル VSFG 分光装置の装置図を示す。本研究では局部発振器 (Local Oscillator: LO) として y-cut 水晶板から発生した SFG 信号を用いた。y-cut 水晶は異方性を持つため、キラル信号を測定する偏光配置においても LO として十分な SFG 信号を発生させることができる。

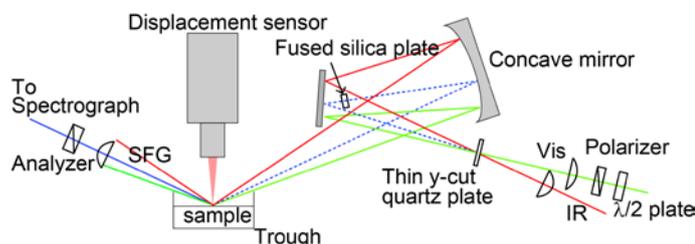


図 1 ヘテロダイン検出キラル VSFG 分光装置の装置図

【結果と考察】開発した装置の評価のため、R-, S-リモネンおよびラセミ体を測定した。図 2

にアキラルな信号を与える SSP (左から VSGF 信号, 可視光, 赤外光の偏光を表す) および PPP 偏光配置で測定して得られた虚部スペクトルを示す。CH 伸縮振動に由来する振動バンドが観測されている。R-, S-リモネンおよびラセミ体から得られたスペクトルが、よく一致していることがわかる。

次に図 3 にキラルな信号を与える PSP 偏光配置で測定して得られた二次非線形感受率の虚部および実部を示す。虚部から明らかのように、ラセミ体からはほとんど信号が検出されていないのに対し、R-, S-リモネンからは明確な振動共鳴信号が検出されている。またそれらの信号は符号が逆転しており、分子のキラリティーを反映している。さらに、PSP スペクトルは SSP および PPP スペクトルと形状が全く異なっており、PSP スペクトルが、アキラル信号の「漏れ」でなく、キラル信号であることを示している。このように、キラル VSGF 信号をヘテロダイン検出することで  $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$  スペクトルを位相を含めて決定し、エナンチオマーを区別することに成功した。なお、測定データを感受率スペクトルに変換する際に、キラル信号の由来が界面かバルク相かということについての情報が必要である。これは、電気双極子近似ではバルク相に由来する SFG 信号電場と界面に由来する SFG 信号電場の位相が  $\pi/2$  異なるからである。本研究ではキラル信号がバルク相に由来するという仮定に基づいて解析を行い、図 3 の結果を得た。

得られた虚部を見ると、振動共鳴に由来するバンドが観測されており、実部には分散形のスペクトルが得られたことから、先の仮定が正しいことが示された。すなわち、反射配置でリモネンから得られたキラル VSGF 信号は、界面ではなくバルク相に由来する、ということが見出された。これは信号電場の絶対値二乗を観測する従来法では得られない情報であり、本研究で初めて得られた情報である。さらに、ヘテロダイン検出を行うことによって検出感度の大幅な向上に成功した。従来のホモダイン法では反射配置、非電子共鳴条件下でリモネンからのキラル信号を得ることは非常に困難であった[3]。本研究では同様の条件で、十分な信号/ノイズ比を持ったキラル VSGF スペクトルが観測されている。これは、適切な強度の LO によって微弱なキラル VSGF 信号が増幅された結果である。

#### 【参考文献】

- [1] M. A. Belkin and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 213907 (2003).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, DOI: 10.1021/jz501158r.
- [3] M. A. Belkin, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4474-4477 (2000).

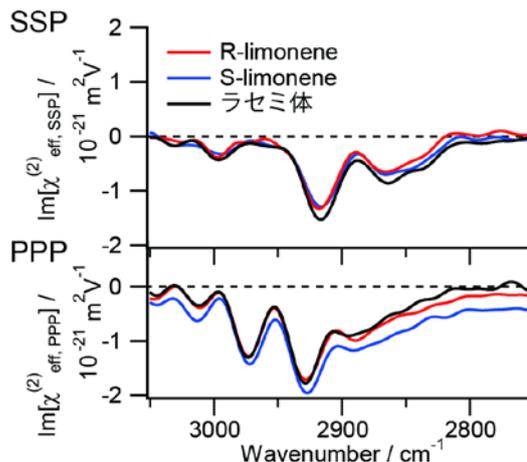


図 2 SSP (上) および PPP 配置 (下) で得られた虚部スペクトル

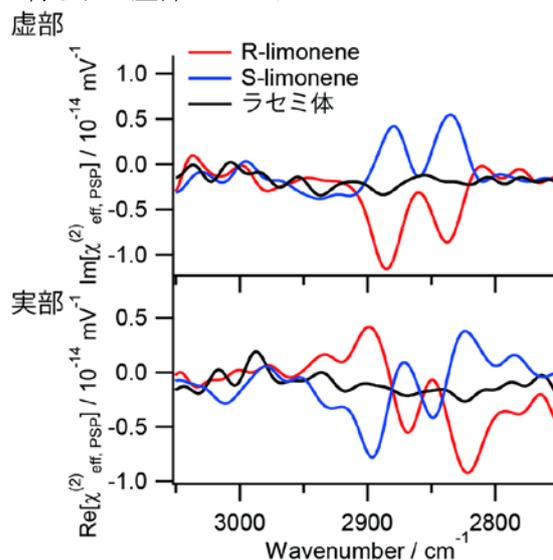


図 3 PSP 偏光配置で得られた二次非線形感受率の虚部 (上) および実部 (下)

(理研・田原分子分光、理研・光量子工学領域)

○田原太平

**Development and Application of New Interface-Selective Nonlinear Spectroscopy**

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, and

Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP))

Tahei Tahara

2つの異なる相が会う界面はバルクと異なる様々な分子現象が進行する場であり、界面の静的・動的性質を分子科学的に理解することは重要である。中でも液体界面の基礎的理解は、電気化学、大気化学、環境科学など多くの分野の知的基盤として重要であるが、溶液中の分子の理解に比べると未だ著しく劣っている。この大きな理由の一つはナノメートルオーダーの液体界面の分子をバルクの分子と区別して計測する方法論が限られていることにある。偶数次の非線形分光は双極子近似の基で反転対称性の無い領域でのみ信号を生じるため界面選択的である。非線形分光による界面の研究は1980年代に Y. R. Shen とその共同研究者によって開始され、電子スペクトル測定には二倍波発生 (SHG) 法が、振動スペクトル測定には振動和周波発生法 (VSFG) 法が、界面研究の強力な手段として広く使われるようになった。しかし、われわれが界面研究を始めた2000年初頭には技術的に飽和し、停滞した感があった。

我々は、①液体界面の現象は重要であるにもかかわらず未解明の基本的問題が多い、②界面分光は溶液の分光に比較すると未発達で得られる情報が乏しい、逆を言うと伸びる余地が多くある、と考へ、2004年頃に非線形分光による液体界面研究を開始した。そして、それまで溶液の超高速分光の研究で培ってきた分光技術を界面分光へ応用することで一群の新しい非線形分光計測法を開発し、それらを用いて液体界面の基本的な分子現象の研究を行ってきた[1,2,3]。

**マルチプレックス電子和周波発生分光法およびその発展測定**

我々が研究を開始した時点で VSFG 法を用いた界面の振動スペクトル研究は数多く行われていたが、電子スペクトルによる研究は少なかったため、まず電子スペクトルによる界面研究から始めた。当時用いられていた SHG 法では狭帯域のパルス光の波長を掃引しながら界面で発生する二倍波の強度を測定することで界面分子の電子スペクトル測定を行う。しかしこの方法では測定に長い時間を要し、また質の低いスペクトルしか得られない。そこで、フェムト秒の狭帯域パルスとフェムト秒白色光を同時に試料界面に照射することで和周波発生を広い波長領域で行い、これを分光器とマルチチャンネル検出器で一度に測定する方法を考案し、電子和周波発生 (ESFG) 法と名付けた。この ESFG 法によって S/N の高い界面選択的な電子スペクトルを短い測定時間で得ることが可能になった。ESFG 法によって、例えば、空気/水界面での溶媒和発色を定量的に測定し、界面の溶質分子はその配向の違いによって水との相互作用が異なり、このため同じ水表面にありながら実効的に異なる極性を感じていることを明らかにした。さらに、ESFG 法による時間分解測定、4次非線形分光による振動スペクトル測定を実現した。

**ヘテロダイン検出電子和周波発生分光法とヘテロダイン検出振動和周波発生分光法**

ESFG 法によって、VSFG による振動スペクトル測定同様、界面分子の電子スペクトルを良い

S/N で得られるようになった。しかしながら、界面からの非線形分光信号の強度をそのまま検出するこれらの方法では、界面分子の性質を表す二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ ではなく、その自乗 $|\chi^{(2)}|^2$ のスペクトルが得られるに過ぎない。分子の遷移エネルギーを正しく議論するためには、 $\chi^{(2)}$ そのもの、特にその虚部 ( $\text{Im}\chi^{(2)}$ ) のスペクトルを測定する必要がある。 $\chi^{(2)}$ の測定は、界面で発生する信号光の電場の振幅と位相を、参照光との干渉を利用して検出することで行うことができる。このヘテロダイン検出と呼ばれる測定は狭帯域光を用いては行われていたが、それまでほとんど利用されていなかった。われわれはフェムト秒の広帯域光を用い、信号光と参照光を同軸状に発生させる光学配置を採用することで高い位相安定性を実現して、ヘテロダイン検出をまず ESFG 測定について次に VSFG 測定について行った。これによって、紫外可視吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルと直接比較出来る界面選択的な電子スペクトルと振動スペクトルの測定が可能となった。そして前者を用いて、水表面の pH の定量的な検討や非共鳴バックグラウンドの起因の解明を行い、また後者によって帯電界面の水の配向の観測、帯電界面および空気/水界面の水の構造の解明、生体膜モデルの脂質/水界面の水の構造の議論など、液体界面の基本現象についての新しい知見を得た。このヘテロダイン検出による ESFG 法 (HD-ESFG 法) と VSFG 法 (HD-VSFG 法) は従来法に比べると技術的に高度であるが、分光学的にはより本質的な量を測定している。われわれの開発した方法は現在世界的に広がりつつあり、今後の標準的な方法になると考えている。

#### フェムト秒時間分解測定への拡張

HD-ESFG 法と HD-VSFG 法の開発によって、 $\chi^{(2)}$ 、特に  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルが測定できるようになったが、これは時間分解測定にとっても大変大きな意味を持つ。時間分解測定では、光励起によって誘起される分光信号の変化を光励起とスペクトル測定との遅延時間を変化させながら測定する。従来の SHG 法、VSFG 法を用いても時間分解測定は行われていたが、これによって観測される量は  $|\chi^{(2)}|^2$  の変化、すなわち  $\Delta|\chi^{(2)}|^2 = 2\text{Re}\{\chi^{(2)} \Delta\chi^{(2)*}\} + |\Delta\chi^{(2)}|^2$  であって、このスペクトルを正しく解釈することはきわめて困難である。これに対しヘテロダイン検出を用いた時間分解測定では  $\chi^{(2)}$  の変化 ( $\Delta\chi^{(2)}$ ) そのものを観測でき、その虚部 ( $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ ) は時間分解吸収スペクトル ( $\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$ ) と直接比較することが出来る。

そこで我々はヘテロダイン検出による定常スペクトル測定を実現してすぐ時間分解測定を目指す研究へ進み、水表面における HD-VSFG の時間分解測定を実現した。まず、赤外光による振動励起によってフェムト秒振動ダイナミクスを観測することで、帯電した水表面の OH 伸縮振動バンドの不均一性とスペクトル拡散を観測し、また空気/水界面の3つの異なる OH 伸縮振動の強い結合を示すデータを得た。また紫外光による電子励起を組み合わせることで、水のイオン化によって水表面に電子を放出させ、水表面に過渡的に生じる水和電子を観測することに成功した。これらは溶液中で行われている最先端の超高速分光と同水準の実験であり、われわれの開発した新しい非線形分光法によって、少なくとも空気/液体界面については界面分光のレベルが溶液の分光のそれと同等になったことを意味している。

講演では、これらの方法論の開発とその利用によって得られた結果について総括するとともに、今後の展開の可能性について議論する。

[1] Yamaguchi and Tahara, *Laser Photon. Rev.* **2**, 74 (2008). [2] Nihonyanagi et al. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013). [3] 田原太平、界面選択的非線形分光法、界面の分子科学 (日本化学会編)、化学同人(2011).