

1D02

油/水界面でのコンゴレッド凝集に基づいた組織学的 アミロイド凝集の簡略化モデルの作成

(東京理大薬¹, 東京理大総研²)

○和田 崇¹, 飯島 羽¹, 遅沢 周亮¹, 南 賀子¹, 島田 洋輔^{1,2}, 後藤 了^{1,2}

Creating a Simplified Model of Histological Amyloid Aggregation Based on Congo Red Aggregation at the Oil / Water Interface

(Fac. Pharm. Sci., Tokyo Univ. Sci.¹, Res. Inst. Sci. Tech., Tokyo Univ. Sci.²)

○Takashi Wada¹, Tsubasa Iijima¹, Syusuke Osozawa¹, Yoshiko Minami¹,
Yohsuke Shimada^{1,2}, Satoru Goto^{1,2}

[背景] アルツハイマー型認知症、BSE、リウマチなど 30 種類以上のアミロイド関連疾患は、タンパク質の自己組織的な凝集によりアミロイドが形成されて誘発される。アミロイド線維はタンパク質の種類や分子量によらずクロスβシートを基本とする構造をもつ。アミロイド線維の形成は物質の結晶形成に類似しており、アミロイド核の形成と伸長反応の 2 段階からなる。アミロイド線維は分子間相互作用によって強固に安定化されており、体内の細胞に凝集・沈着するとされるが、アミロイド凝集の原子レベルでの形成機構や、核形成反応の詳細は不明である。アミロイド線維と相互作用すると考えられるコンゴレッド (CR, Fig. 1) はアミロイド線維を特異的に染色し、アミロイド線維形成の阻害作用を持つとされている。また酸性水溶液中の CR 同士が凝集・会合し、リボン状ポリマーを形成すると考えられている。我々はアミロイド核形成を引き起こすタンパク質の凝集機構と CR の凝集機構に何らかの物理化学的共通性があると仮定し、溶液中の pH および全てのイオンの指標であるイオン強度 (J , Eqn. 1) を変化させ、生体内環境のモデルとして油/水界面における CR の凝集のメカニズムを解明した。これとアミロイド線維を形成するタンパク質として、多くの実験に用いられるヒトインスリン (rHI) やニワトリ卵白リゾチーム (HEWL) 溶液中の pH や J による変化を比較し、凝集機構を検討した。

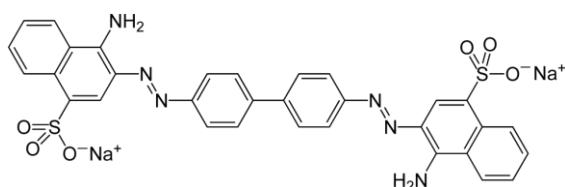


Fig. 1 CR の構造式

$$J = \frac{1}{2} \sum m z^2$$

m : イオンのモル濃度

z : イオンの価数

(1)

[実験] 様々な pH やイオン強度の緩衝液中における CR を緩衝水溶液/1 - オクタノール分配系の分配係数を測定した。イオン強度調整には NaCl 溶液を用いた。また rHI や HEWL についても同様に、pH やイオン強度を調整し、チオフラビン T (ThT) の蛍光によるアミロイド線維形成評価と、走査型顕微鏡 (SEM) により凝集機構を検討した。

[結果・考察] CRの凝集はpHやイオン強度(J)に大きく影響を受けた。pH 3.0以下では両性イオン型のCRの二量体が凝集して青色になったpH 4.0、5.0では両性イオン型とアニオン型のCRが1:1で反応して、紫色になった。pH 6.0以上ではアニオン型と水のエマルジョンが形成された (Fig. 2)。また J 増加によって凝集が促進されたのは、 $[Na^+]$ によってアニオン型のCRの負の静電的反発が弱まったためだと考えられる。以上より pHや J の条件によってCRの凝集体形成凝集を制御可能であることが示された。pH 6.0以上において $J=0.17$ 以下でのみエマルジョンが観察された点については議論の余地がある。

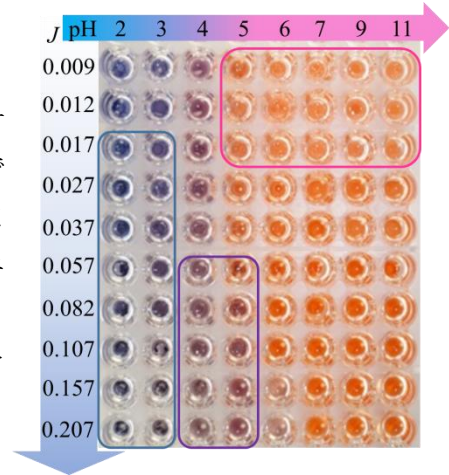


Fig. 2 各 pH, J における CR 凝集

加熱処理した rHI や HEWL 溶液においても CR 同様に pHや J が凝集に影響を与えた。pH 2.0では J 増加に比例してアミロイド線維形成がした (Fig. 3)。それに対して pH 7.0では $J=0.02$ においてアミロイド線維形成が最大となった (Fig. 4)。また SEMで観察した rHI の画像においても pH 2.0では堅いアミロイド凝集を形成した。一方、pH 7.0、 $J=0.02$ では柔らかい凝集を形成した (Fig. 5, 6)。これは pHや J を変化させたことで、それぞれのタンパク質の電荷が変化したためであると考えられる。以上より rHI や HEWL の凝集も pHや J によって影響を受け、それぞれ特異な凝集機構を有することが示唆された。これらの実験結果から CR とアミロイドにおける疎水的分子間相互作用の共通性が見出され、物質の構造や分子量の大小に関わらず、溶媒や物質の電荷が特異な凝集機構を誘導することが示唆された。

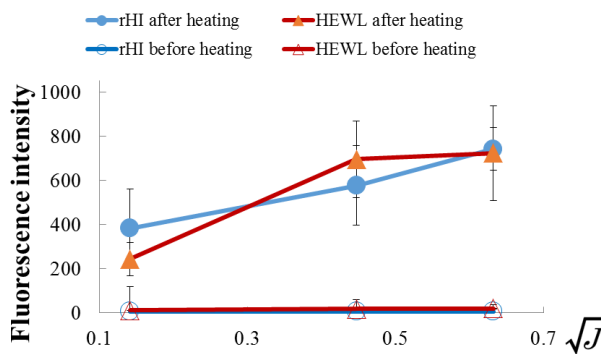


Fig. 3 pH 2.0における rHI、HEWL の ThT 蛍光強度

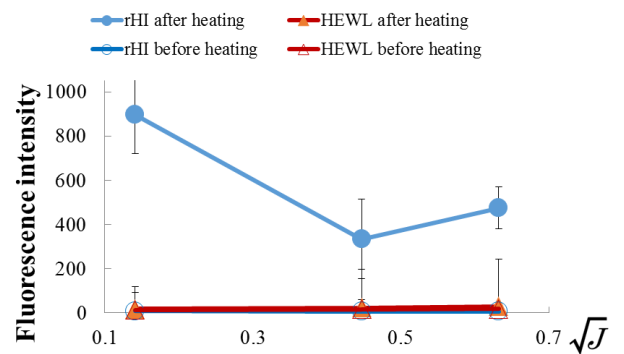


Fig. 4 pH 7.0における rHI、HEWL の ThT 蛍光強度

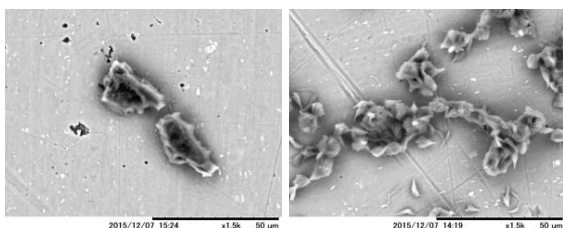


Fig. 5 pH 2.0における rHI の SEM 画像 (左 $J=0.02$ 右 $J=0.40$)

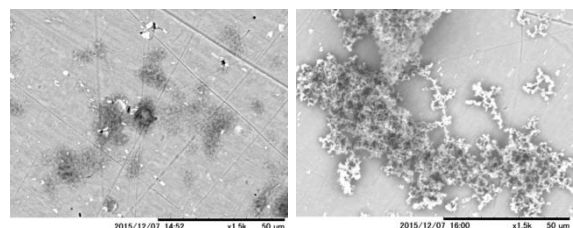


Fig. 6 pH 7.0における rHI の SEM 画像 (左 $J=0.02$ 右 $J=0.40$)

1D03

水の界面における不均一ハロゲンラジカル反応の研究

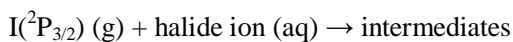
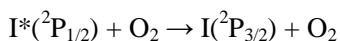
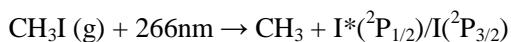
(国立環境研究所¹) 江波進一¹

Heterogeneous halogen radical reactions at the air-water interface

(National Institute for Environmental Studies¹) Shinichi Enami¹

[序] 空気-水の界面は地球大気において本質的な働きをしている。海洋は地表の7割を占め、また大気に存在するエアロゾル(浮遊粒子)の表面積をグローバルで換算すると地表の総面積の100倍以上にもなると言われており、その膨大かつ特殊な反応場で起こる反応メカニズムの分子レベルでの理解は重要である。しかし、そこで起こるラジカルが関与する不均一反応のメカニズムについてはほとんどわかっていない。これまでの研究では臭化物イオン Br^- やヨウ化物イオン I^- などのハロゲン化物イオンは水の最表面に偏在していることが実験的・理論的に示されている。本研究では新規質量分析法に光分解用レーザーを組み合わせた界面光ラジカル反応のその場計測手法¹⁻⁴を用いて、 $\text{Br}^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ とヨウ素原子 $\text{I-atom}(\text{g})$ の不均一反応の直接測定を行った。

[実験] sub-mM のハロゲン化物イオン (Br^- , I^-) を含む水のマイクロジェットをネブライザーによって作り、その垂直方向から $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2/\text{N}_2$ の混合ガスを放射する。同時に反対方向からパルスレーザー光(266nm, 8ns duration)を照射することによって、 $\text{I-atom}(\text{g})$ をその場で発生させ、空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応を起こす(図1)。



空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応が起きた後、マイクロジェットはすぐにネブライザーガスによって分解し、 μm 以下の微小液滴となり、最終的に気相にイオンを放出する。その過程でマイクロジェットの気液界面に存在するイオンが質量分析計で検出される。本手法を用いて、 $\text{Br}^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ とヨウ素原子 $\text{I-atom}(\text{g})$ の不均一反応によって気液界面に

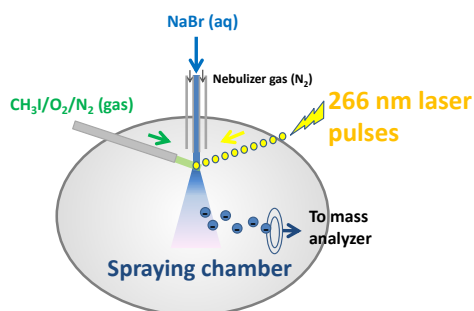


図1 Schematic diagram of experimental setup

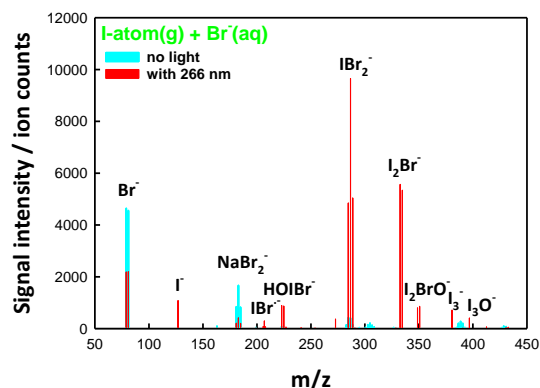


図2 Negative ion mass spectra of NaBr microjets exposed to $\text{CH}_3\text{I}(\text{g})/\text{N}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$ mixtures. Cyan: laser off. Red: 266 nm laser pulses on.

生成する中間体・生成物の検出を行った。

[結果と考察] I-atom(g) + Br⁻(aq)の不均一反応の研究の結果、I-atom は水の最表面に付着し、Br⁻と気液界面において反応し、IBr⁻ラジカルアニオン中間体(m/z = 79, 81)を生成することが直接検出によって明らかになった(図2)。生成物の信号強度の初期 I-atom(g)濃度依存性を測定し、IBr⁻は self-reaction によって

IBr₂⁻(m/z = 285, 287, 289)となることが分かった(図3)。また、これまで報告されていない I₃O_n⁻(n=1, 2)などの生成物を同定した。I(aq)と I-atom(g)の不均一反応の研究の結果では、I₂⁻ラジカルアニオン中間体(m/z = 254)が生成し、I₃⁻(m/z = 381)と I₃O_n⁻(n=1, 2)などが生成することが明らかになった。⁵ 本講演ではこれらの反応メカニズムについて議論する。

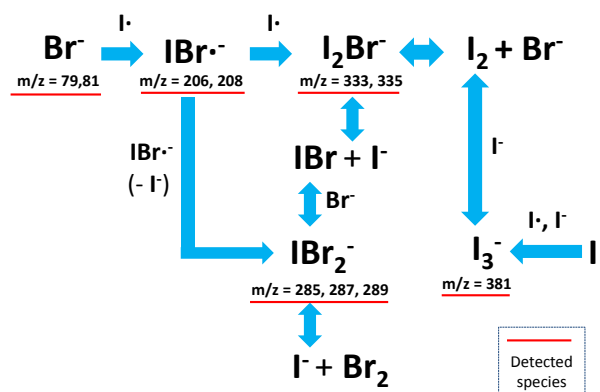


図3 Reaction mechanism on I-atom(g) + Br⁻(aq) at the air-water interface

[参考文献]

1. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., OH-Radical Specific Addition to Glutathione S-Atom at the Air-Water Interface: Relevance to the Redox Balance of the Lung Epithelial Lining Fluid. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3935-3943.
2. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., Stepwise Oxidation of Aqueous Dicarboxylic Acids by Gas-Phase OH Radicals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 527-534.
3. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., In Situ Mass Spectrometric Detection of Interfacial Intermediates in the Oxidation of RCOOH(aq) by Gas-Phase OH-Radicals. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4130-4137.
4. Enami, S.; Sakamoto, Y., OH-Radical Oxidation of Surface-Active cis-Pinonic Acid at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 3578-3587.
5. Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J., Halogen Radical Chemistry at Aqueous Interfaces. *J. Phys. Chem. A* **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b04219.

イオン液体/電解質水溶液界面の電気二重層構造の直接観察と評価

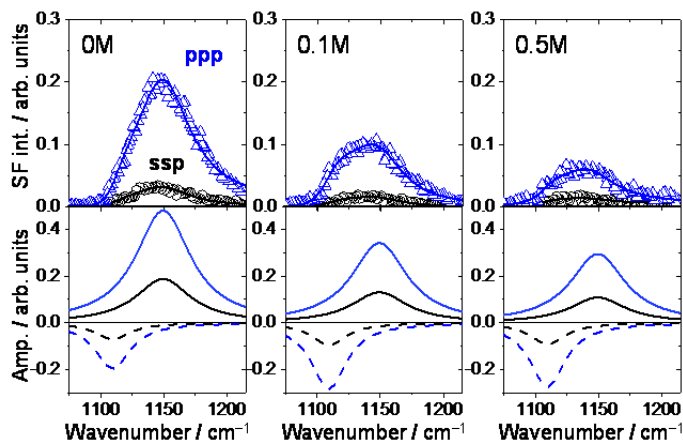
(東工大・物質理工学院¹、京大院・工²、ソガン大・物理³)大橋光浩¹、岩橋崇¹、西直哉²、KIM Doseok³、○大内幸雄¹Direct observation on the electric double layer structure of ionic liquid/electrolyte solution interfaces (Tokyo Tech.¹・Kyoto Univ.²・Sogang Univ.³) M. Ohashi¹, T. Iwahashi¹, N. Nishi², D. Kim³, and Y. Ouchi¹

【緒言】イオン液体は有機カチオンおよびアニオンからなる常温・液体相の「塩」の総称である。液体であるにも拘らず蒸気圧が極端に低いこと、カチオン・アニオンの適切な分子設計により水・アルコールなどの極性溶媒に対して相溶性・非相溶性を示すことなど、既知の分子液体とは著しく異なる物性を有するため、基礎・応用の両面から活発な研究が行われている。本講演ではイオン液体の電解質水溶液に対する非相溶性に着目し、当該界面における電気二重層構造の直接観察と、その熱力学的評価を試みたので報告する。

【実験】イオン液体には高い疎水性を有する 1-methyl-3-octylimidazolium bis (pentafluoroethanesulfonyl)amide ([C₈mim][PFSA])¹⁾を、電解質水溶液には 1-methyl-3-octylimidazolium chloride ([C₈mim]Cl)水溶液を用いた。界面の直接観測には赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG 法)を用いた²⁾。IV-SFG 法は可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を界面に入射した際に発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を観測する手法であり、観測される和周波光の強度は以下の式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2, \quad A_q \propto N_s \langle \beta_q \rangle \quad (1)$$

ここで χ_{NR} 、 ω_q 、 Γ_q はそれぞれ非線形感受率の非共鳴項、 q 番目の基準振動数、減衰定数であり、 A_q 、 N_s 、 $\langle \beta_q \rangle$ は振幅強度、界面数密度、超分極率の配向平均を表す。予め調整した[C₈mim]Cl水溶液を外部から注入し、液体セル内の水溶液濃度を0、0.01、0.1、0.5 Mと変化した際のIV-SFGスペクトル変化を評価した。測定時の偏光組み合わせはppp(sf: p偏光、vis: p偏光、IR: p偏光)およびsspを用いた。

図1 IV-SFGスペクトル：[C₈mim][PFSA]濃度依存性

【結果】図1に得られたスペクトルを、表1に(1)式によるフィッティング結果を示す。基準振動計算およびIR、Ramanスペクトルとの比較から、1149cm⁻¹のピークをSO₂対称伸縮振動(SO₂ss)、1109cm⁻¹をSNS伸縮振動と帰属した。SO₂ssピークはIR、Ramanに比して幅広であることから、H₂O分子との水素結合による不均広がりであると判断した。

【考察】 [C₈mim]Cl 水溶液が高濃度になるに従い SO₂SS ピーク強度は減少するが、振幅強度比 A_qssp/A_qppp は濃度によらず概ね一定であった。これは電解質水溶液濃度が希薄であれば、界面遷移層での [PFSA]⁻ の配向分布関数は概ね同一とみなせることを意味する。そこで(1)式から界面遷移層における [PFSA]⁻ の界面数密度 N_{[PFSA]⁻} を評価し、ref.(1)から算出した電解質水溶液側の Cl⁻ の界面過剰量 Γ_{Cl⁻} との相関を求めたところ、図 2 に示す通り、傾きがおおよそ -0.77 となる直線関係を得た。この結果は

$$\frac{dN_{[PFSA]^{-}}}{d\Gamma_{Cl^{-}}} = -0.77 \quad (2)$$

を意味し、電解質水溶液側での濃度増加に伴い Γ_{Cl⁻} が単位量増加すると、[PFSA]⁻ がイオン液体側で -0.77 だけ減少することを表している。IV-SFG 法から算出される表面数密度 N_s と表面過剰量 Γ と対比については、気体/液体表面において盛んに議論されているところだが³⁾、本系のような液体/液体界面においても有意の対応関係が存在しうる事が分かった。

そこで更に議論を進めるため、界面数密度 N_{[PFSA]⁻} と、Γ_{Cl⁻} を介して熱力学モデルから算出される Γ_{[PFSA]⁻} との相関性を検討した。即ち、式(2)

に対応する $d\Gamma_{[PFSA]^{-}}/d\Gamma_{Cl^{-}}$ をモデル計算し、実

験結果との比較を試みた。熱力学モデルには電解質水溶液側に Gouy-Chapman モデルを、イオン液体側に Oldham モデル⁴⁾を採用し、イオン液体ならびに電解質水溶液には既知のパラメータを用いた。結果を図 3 に示す。界面における Cl⁻ の特異吸着を考慮しても

$d\Gamma_{[PFSA]^{-}}/d\Gamma_{Cl^{-}}$ の値は検討した濃度範囲で大きく変動しており、(2)式のような線形関係を得ていない。イオン液体の熱力学モデルには問題点も指摘されており、詳細については当日報告する。

Position /Width	1109.4cm ⁻¹ /16.86cm ⁻¹		1149.3cm ⁻¹ /26.6cm ⁻¹	
	Conc. / M	A _{ssp}	A _{ppp}	A _{ssp}
0.00	-1.19	-3.32	4.99	12.75
0.01	-2.04	-4.82	4.21	11.17
0.10	-1.60	-4.78	3.48	9.08
0.50	-1.55	-4.64	2.89	7.83

表 1 IV-SFG スペクトルのフィッティング結果

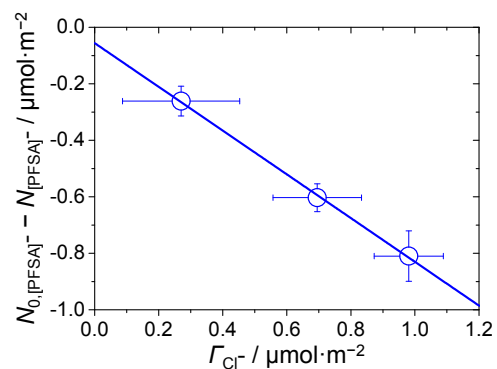


図 2 界面過剰量 Γ_{Cl⁻} と界面数密度 N_{[PFSA]⁻} の関係

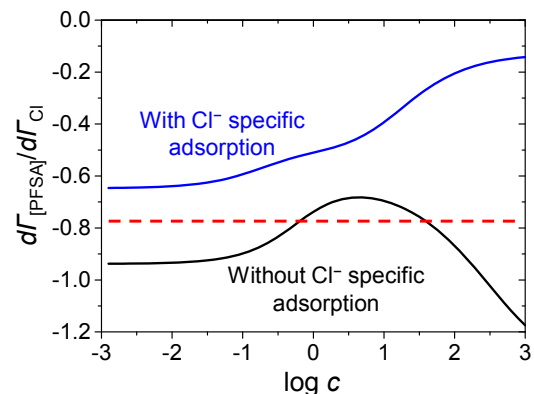


図 3 熱力学モデルから算出される $d\Gamma_{[PFSA]^{-}}/d\Gamma_{Cl^{-}}$

【参考文献】 1) T. Kakiuchi et al. *PCCP*, **6**(2004)4445. 2) T. Iwahashi et al. *PCCP*, **12**(2010)12943. 3) J. Sung et al. *JPCB*, **109**(2005)18507, T. Ishihara et al. *JPCC*, **119**(2015)9879. 4) K. Oldham, *J.Electroanal.Chem.*, **613**(2008)131.

異なる双性イオン膜/水界面における水の水素結合構造比較

(富山大院・工*, 東北大院・理**) ○寺田 大地*, 石山 達也*, 森田 明弘**

Comparison of Hydrogen Bonding Structure of Water at Different Zwitterionic Membrane/Water Interfaces

(Univ. of TOYAMA*, TOHOKU Univ.**)

○Daichi Terada*, Tatsuya Ishiyama**, Akihiro Morita**

【序】

生体膜を構成する代表的な双性イオンリン脂質分子としてホスファチジルコリン(PC)とホスファチジリエタノールアミン(PE)が挙げられる。これらのリン脂質膜に接する水構造の理解は、生体膜の安定性やイオンの膜透過現象を理解する上で重要である。一般に、界面は分子数層程度の不均質環境にあるため、そこでの分子構造をプローブする手段は限られる。近年、水界面での分子配向や水素結合構造をプローブする手法として、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法が注目されている。HD-VSFG 分光法で観測される 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の虚部の符号は界面に対する分子の方向を反映する(1)。例えば、気/水界面において $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ ($\text{Im}\chi^{(2)} < 0$)のとき、水分子は H 原子を平均的に気相側(水相側)に向けた配向をとることを意味する。実験では Mondal ら(2), Chen ら(3), Hua ら(4)により双性イオンリン脂質膜/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3300cm^{-1} で強くブロードな正のピークをもつと報告された。これは、界面での水の OH が双性イオン膜側を向けて配向していることを示している。しかし、実験だけでは詳細な界面構造を議論することができない。以前の研究(5)では、1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine (POPC)/水界面での水素結合構造を、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて解明した。今回の研究では、POPC と比べて、疎水基の長さが異なる 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine(DPPC)、頭部基が異なる 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol-3-phosphatidylethanolamine (DPPE)、そして代表的な双性イオン界面活性剤である N,N-dimethyl dodecylamine N-oxide (DDAO)の界面の水の水素結合構造を HD-VSFG スペクトルの観点から議論する。

【計算方法】

MD トラジェクトリー計算において、水、脂質分子に対してそれぞれ TIP3P, modified CHARMM36(5) モデルを用いた。シミュレーションセル中央に水 600 分子の液膜を配置し、それを挟むように脂質分子を配置した。GROMACS を用いて 30ns の平衡化を行った後、スペクトル計算プログラム Calnos を用いて、HD-VSFG スペクトルを計算した(6)。それぞれ初期構造の異なる 128 本のトラジェクトリー計算を行い、30ps のサンプリング計算から合計 $30\text{ps} \times 128 \approx 4\text{ns}$ のアンサンブル平均を行った。

【結果と考察】

図1に, Mondal ら(2), Chen ら(3), Hua ら(4) が報告した双性イオン膜/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す. 双性イオンリン脂質膜/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルには, 3300cm^{-1} に強いブロードな正のピーク, 3550cm^{-1} 付近に弱い正のピークがみられる. また, Chen らの DPPE/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは DPPC/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルよりもわずかに小さくなっていることがわかる. そして, DDAO/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは低波数側($\sim 3400\text{cm}^{-1}$)に正のピークを持ち, 高波数側($3400\text{cm}^{-1}\sim$)に負のピークがみられる. 図2に MD 計算で求めた $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す. POPC/水界面と DPPC/水界面での計算結果は実験で示された PC 膜/水界面での低波数(3300cm^{-1})の強いブロードな正のピークと高波数(3550cm^{-1})付近の弱い正のピークを再現している. また, DPPE/水界面では, Chen らの実験結果と同様に $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルが小さくなることが確認できる. これは, OHを膜側に向けた水分子が減少したためであると考えられる. また, DDAO/水界面では, $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは低波数側の正のピークと高波数側の負のピークを定性的に再現した. 発表当日は, これらの界面での水分子の配向構造, 水素結合構造と $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの詳細に関して詳しく議論する予定である.

References

- (1) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 204704.
- (2) J. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 134, 7842.
- (3) X. Chen, Z. Hua, W. Hua, H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11336-11342.
- (4) W. Hua, D. Verreault, H. Allen, *Chem. Phys. Chem.*, **2015**, 16, 3910.
- (5) T. Ishiyama, D. Terada, A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 216.
- (6) T. Ishiyama, T. Imamura, A. Morita, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8447.

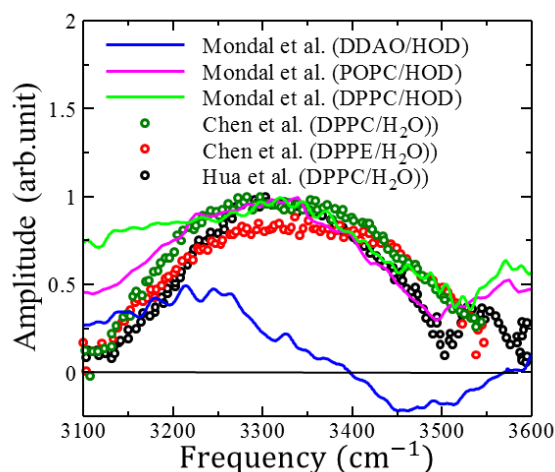


図1. Mondal *et al.* (2), Chen *et al.* (3), Hua *et al.* (4)が報告した双性イオン膜/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル

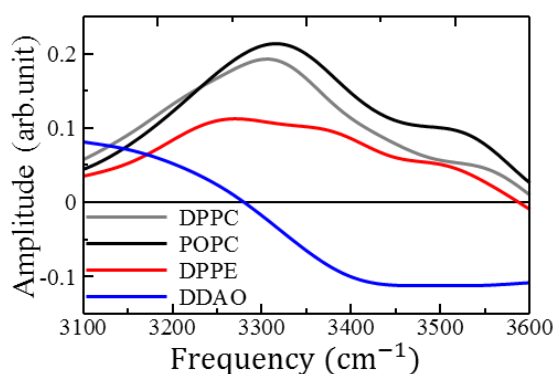


図2. 計算で求めた $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル

1D06

2次元ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いた単分子膜/水界面における水の揺らぎの超高速ダイナミクス：官能基との水素結合の効果

(¹理研・田原分子分光、²理研・光量子工学領域)

○井上賢一¹、二本柳聡史^{1,2}、田原太平^{1,2}

Ultrafast fluctuation dynamics of water at monolayer/water interfaces revealed by 2D HD-VSFG: the effect of hydrogen-bonds with the functional group

(¹Mol. Spec. Lab., RIKEN, ²RAP, RIKEN)

○Ken-ichi Inoue¹, Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, and Tahei Tahara^{1,2}

【序】官能基が水分子の構造やダイナミクスに及ぼす寄与を明らかにすることは、その官能基をもつ生体膜やタンパク質などの性質を理解する上で重要である。我々のグループは、界面選択的な超高速振動分光法である2次元ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (Two-dimensional heterodyne-detected vibrational sum frequency generation, 2D HD-VSFG) を開発し、様々な水界面のフェムト秒時間領域のダイナミクスの研究を行ってきた。特に、モデル生体膜界面である脂質/水界面では、脂質ヘッドグループの化学構造によって水分子間の水素結合ネットワークの揺らぎのダイナミクスが全く異なることを報告した[1]。図1(a) (赤) に示す正に帯電した脂質 (DPTAP) の界面では、水素結合の揺らぎは大きく、バルクの水とよく似た超高速ダイナミクスを示す。一方で、図1(a) (黒) に示す負に帯電した脂質 (DPPG) の界面では、水素結合の揺らぎは抑制されていることが明らかとなった。これらの違いは、脂質の官能基と水分子間の水素結合の有無に起因すると結論した。本研究では、官能基と水素結合の揺らぎの関係をより一般的に理解するため、カルボニル基とともにタンパク質の電荷を決定する重要な官能基であるアミノ基界面の水分子を対象とした。図1(a) (青) に示す octadecylamine (ODA) で形成した単分子膜/水界面に2D HD-VSFGを適用してアミノ基界面の水分子の超高速振動ダイナミクスの測定を行った。

【実験】試料は、ODAが空気/水界面に自発的に形成する単分子膜を用いた。アミノ基を完全に解離させるために塩酸水溶液 10mM (pH2) を用い、表面圧は 30 ± 5 mN/m に保って実験を行った。また、分子間・分子内結合の寄与を除くために同位体希釈した水 ($\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 1 : 4$) を用いた。2D HD-VSFG測定は既報のスキームを用いて行った[2]。可視光 (中心波長 795 nm、バンド幅 24 cm^{-1} 、パルス幅 0.5 ps、s-偏光) と赤外光 (中心波数 3350 cm^{-1} 、バンド幅 300 cm^{-1} 、パルス幅 0.1 ps、p-偏光) を y-cut quartz と試料に集光し和周波 (s-偏光) を発生させた。y-cut quartz からの和周波を局所発振 (Local Oscillator, LO) 光として用いてヘテロダイン検出を行った。さらに、励起赤外光 (中心波数 3100 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3500 cm^{-1} , 3600 cm^{-1} 、バンド幅 130 cm^{-1} 、パルス幅 0.2 ps、p-偏光) により OH 伸縮振動バンドを励起し、遅延時間を変えながら時間分解測定を行った。それぞれの励起波数で得た時間分解スペクトルを補完することで2D HD-VSFGスペクトルを得た。

【結果と考察】まず、図 1(b)に pH2 における ODA/HOD 界面の定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。負の符号を持つ OH 伸縮振動バンドは、水分子が正に帯電した界面を反映して水素原子をバルクの方に向けて配向していることを示している。次に、図 1(c)に遅延時間 0.0 ピコ秒の 2D HD-VSFG スペクトルを示す。中央の正のバンドは OH 伸縮振動の $\nu = 0 \rightarrow 1$ 遷移のブリーチ、低波数側の負のバンドはホットバンド ($\nu = 1 \rightarrow 2$ 遷移) に帰属される。水素結合ネットワークの揺らぎや組み替えにより起こるスペクトル拡散はブリーチの極値を結んだ直線によって評価することができる。水分子の OH 伸縮振動バンドのような不均一なバンドの場合、その直線の傾きは 1 (図中点線) から 0 (横軸に垂直) へと遅延時間とともに減少する。そのような傾きの時間変化の中で、100 フェムト秒以内に起こる超高速ダイナミクスは水素結合の揺らぎに帰属されている[3]。この水素結合の揺らぎに帰属される超高速ダイナミクスは本研究の時間分解能 (200 フェムト秒) 内に進行するため、遅延時間 0.0 ピコ秒のブリーチの傾きが水素結合の揺らぎの大きさを反映している。図 1(d)に示す ODA/HOD 界面におけるブリーチの傾きは 0.60 ± 0.04 で、DPTAP/HOD 界面 (0.29 ± 0.04) よりも大きく、DPPG/HOD 界面 (0.80 ± 0.03) よりも小さいという結果が得られた。界面の正の電荷により水分子がどちらも下向きに配向している ODA/HOD 界面と DPTAP/HOD 界面を比較すると、ODA/HOD 界面ではバルクと似たダイナミクスを示す DPTAP/HOD 界面よりも水素結合の揺らぎが抑制されていることを示している。ODA/HOD 界面と DPTAP/HOD 界面の明確な違いは、アミノ基 (ODA) は水分子と水素結合できるがコリン基 (DPTAP) は水分子と水素結合できない点である。そのため、水素結合の揺らぎには官能基と水分子の間の水素結合が寄与していることを強く支持している。

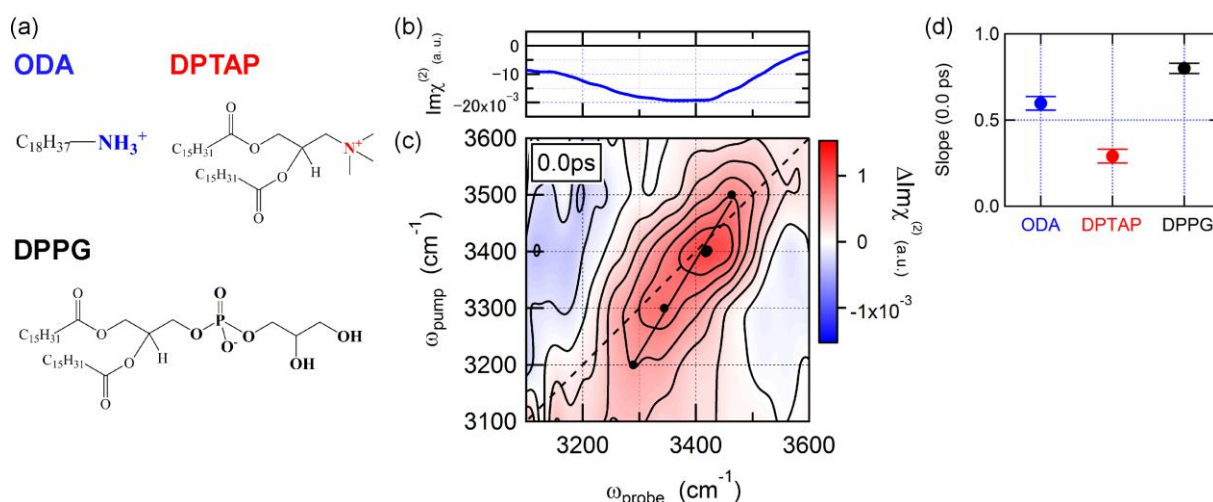


図 1: (a) (青) ODA (赤) DPTAP (黒) DPPG の化学構造式 (b) ODA/HOD 界面の定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル (pH2) (c) ODA/HOD 界面の遅延時間 0.0 ピコ秒における 2D HD-VSFG スペクトル (d) 2D HD-VSFG スペクトル (0.0 ピコ秒) で観測されたブリーチの傾き (青: ODA/HOD 界面、黒: DPPG/HOD 界面、赤: DPTAP/HOD 界面)

【参考文献】 [1] P. C. Singh, K. Inoue, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (2016). [2] K. Inoue, S. Nihonyanagi, P. C. Singh, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **142**, 212431 (2015). [3] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, *Science* **301**, 1698 (2003).

1D07

Ultrafast vibrational dynamics of water at the hydrophobic ion/water interface revealed by time-resolved heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (TR-HD-VSFG)

○AHMED, Mohammed; NIHONYANAGI, Satoshi; TAHARA, Tahei

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN; Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics)

Introduction

Water at hydrophobic interfaces plays an important role in various chemical and biological processes such as protein folding, membrane formation, enzyme–substrate binding, etc [1]. Aromatic hydrocarbons are the building blocks of many hydrophobic surfaces and interact with water through delocalized π -electrons. The interaction of π -electrons of aromatic hydrocarbons with water hydrogen is known as π -hydrogen bonding [2]. Since these π -hydrogen bonds are believed to play crucial roles in biological processes, molecular level insight into the hydrogen bond dynamics of such π -hydrogen bonded water is important for understanding those phenomena. Here we report the hydrogen bond dynamics of the interfacial π -hydrogen bonded water at the tetraphenyl borate (TPB) ion/water interface by time-resolved heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (TR-HD-VSFG) spectroscopy.

Experimental

The optical setup for TR-HD-VSFG measurements was described in detail previously [3]. Briefly, a narrow-band visible ω_1 pulse (center wavelength: 795 nm, bandwidth: 24 cm^{-1} , pulse width: 0.5 ps, *s*-polarized) and a broadband infrared ω_2 pulse (center frequency: 3450 cm^{-1} , bandwidth: 300 cm^{-1} , pulse width: 0.1 ps, *p*-polarized) were first focused into a y-cut quartz crystal and then onto the sample surface to generate sum frequency ($\omega_1 + \omega_2$, *s*-polarized). The former SFG generated from the quartz was used as a local oscillator (LO) and passed through a glass plate (2 mm) to be delayed with respect to the latter SFG generated from the sample interface. The time-resolved measurements were carried out with pump pulse (bandwidth: 100 cm^{-1} , pulse width: 0.2 ps, *p*-polarized, 20 μJ) centered at 3600 cm^{-1} for the selective excitation of high frequency region of the OH stretch mode of interfacial water.

Results and Discussion

Figure 1A shows the $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum of the TPB ion/water interface in the OH stretch frequency region. The sign of the $\text{Im}\chi^{(2)}$ of the OH stretch band of the TPB/ HOD-D₂O interface is positive, indicating that the water has the hydrogen (H-) up orientation at the anionic TPB interface. Moreover, $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum of the OH stretch band is wider than other negatively charged interfaces and shows significant intensity around 3600 cm^{-1} , which is possibly due to existence of weak π -hydrogen bonds between phenyl rings of TPB and interfacial water. In order to further explore the nature of OH vibrations of water appearing at 3600 cm^{-1} , we carried out TR-HD-VSFG measurements for the OH stretch region at TPB/ HOD-D₂O interface with 3600 cm^{-1} excitation to selectively probe the dynamics of water hidden in this region.

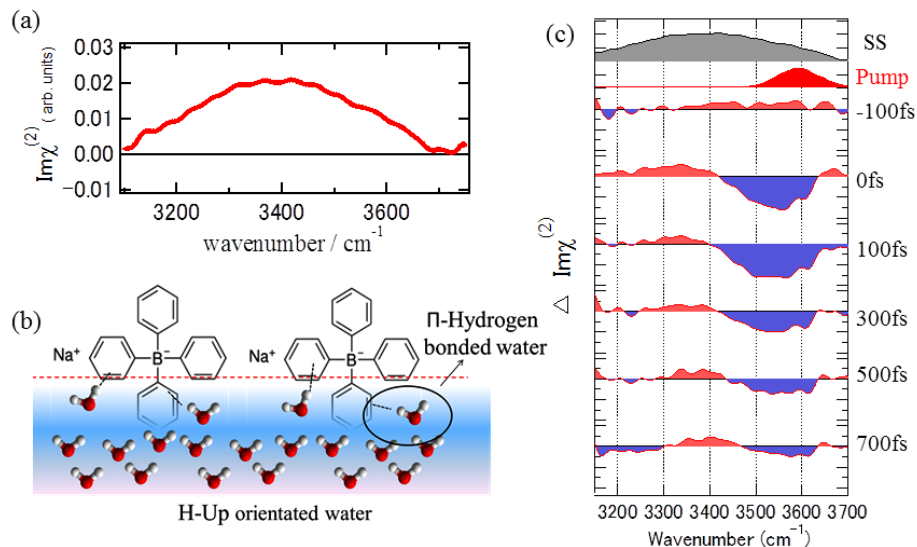


Figure 1. (a) Steady-state $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the TPB/ HOD-D₂O interfaces in the OH stretch region. (b) Schematic of the TPB/water interface. (c) TR-HD-VSFG spectra with 3600 cm⁻¹ excitation. Steady-state (SS) and pump spectra are also shown at the top.

Figure 1C shows time-resolved $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra at different time delays. The $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum at 0 fs shows a narrow negative bleach (spectral hole) centered around 3550 cm⁻¹ accompanied by positive hot band centered around 3325 cm⁻¹. One important observation from the data in Figure 1C is that the band width of the spectral hole remains almost constant up to 700 fs. At the later time scales (≥ 300 fs), the intensity of negative bleach at 3550 cm⁻¹ decreases and lower frequency region becomes negative due to bleach recovery and subsequent thermalization process: the pump energy absorbed by the water is converted to the thermal energy, which increases local temperature and weakens the H-bond and causes blue shift of the OH stretch band. The constant band width of the spectral hole up to longer delay times suggest very slow/ negligible spectral diffusion (loss of ω_{pump} excitation memory) of high frequency OH stretch vibrations. This observation implies that water hidden in the high frequency OH stretch region (presumably π -hydrogen bonded water) is energetically isolated from the remaining H-up orientated H-bonded water molecules and interconversion between these two configurations is very slow or negligible. These results are quite different from other lipid-water interfaces.

References

1. Ball, P; Chem. Rev., 2008, 108 (1), 74.
2. S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard III and G. A. Blake; Science, 1992, 257, 942.
3. Ken-ichi Inoue, Satoshi Nihonyanagi, Prashant C. Singh, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara; J. Chem. Phys., 2015, 142, 212431.

Potential-Dependent Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy as In Situ Probe of Electronic Structure at Electrode/Electrolyte Interface

(National Institute for Materials Science*) ○ Shuo Yang*, Hidenori Noguchi*, Kohei Uosaki*

In order to understand the mechanism and improve the efficiency of interfacial processes in electrochemical reactions, it is essential to obtain in situ information on the geometric structure of the electrode surface, molecular structures of reactant, product, intermediate and solvent at electrode/electrolyte interface, and electronic structure of the interface.

Although many useful techniques applicable to electrode/electrolyte interfaces have been developed in last thirty years, in situ techniques to probe the electronic structure at electrochemical interface are still limited because of the presence of electrolyte solution, in which it is impossible to use techniques with electron probes, which are most powerful for determining electronic structure in ultrahigh vacuum (UHV).

Recently, Somorjai et al. reported an interesting technique, IR/visible double resonance sum frequency generation (DR-SFG) spectroscopy, which is developed based on traditional SFG spectroscopy.^[1] SFG is particular noted for its high surface-sensitivity, in which sum frequency signal at $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ is generated by overlapping IR and visible beams with frequencies of ω_1 and ω_2 on the surface, as shown in Figure 1(a). A vibrational SFG spectrum is obtained by tuning only IR wavelength over vibrational transition energies at the interface (Figure 1(b)), which reveals the molecular structures of surface chemicals. With tuning both IR and visible wavelengths, when IR is resonant with the vibrational state and SFG is resonant with the electronic state of surface species, doubly resonant enhancement of SFG signal, i.e. DR-SFG effect, takes place, as shown in Figure 1(c). Thus, DR-SFG spectroscopy allows a simultaneous probing for vibrational and electronic transitions at the interface. This technique has been successfully used to elucidate interfacial electronic structure in UHV condition.^[1] It should be a promising technique to probe the electronic structure of electrochemical interface, because it is a photon input-photon output technique. Figure 2 shows a broadband femtosecond SFG laser system employed for our DR-SFG measurements,

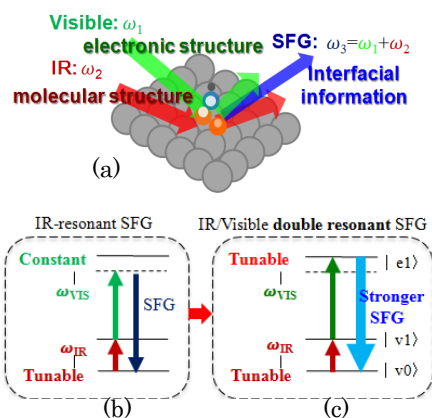


Figure 1. (a) Experimental schematic of SFG spectroscopy. Energetic excitation diagram for (b) SFG and (c) DR-SFG process.

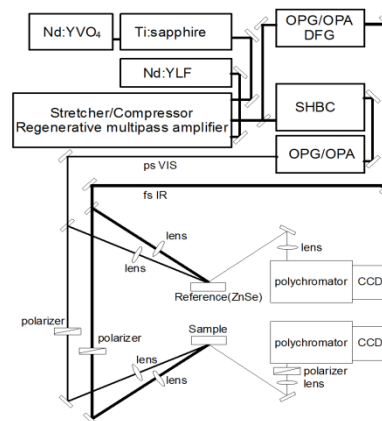


Figure 2. Block diagram of the broadband femtosecond SFG laser system used for DR-SFG measurements.

in which the fluctuation of SFG intensity due to laser intensity fluctuation was removed by introducing a reference CCD detector.

In the present study, the DR-SFG technique combined with electrochemical method was applied to probe the electronic structure of CO adsorbed on various Pt electrode surfaces, including Pt(111), polycrystalline Pt and Pt thin layers modified Au substrates, in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte solution by using visible light of different energies, since CO/Pt interface is the simplest and most studied model system for fundamental studies of many important electrochemical reactions.^[2,3] Figure 3 shows potential-dependent SFG spectra of Pt(111) electrode with pre-adsorbed CO in a CO free Ar saturated 0.5 M H₂SO₄ solution using 550 nm as a visible light. In Figure 3, a SFG peak due to C-O stretching of CO adsorbed on Pt atop site is observed at around 2060 cm⁻¹. Both wavenumber and intensity of the SFG peak depend on potential. Anomalous intensity increase of the SFG peak is observed prior to anodic CO oxidation. The SFG peak intensity is also dependent on the energy of visible light. The potential, at which the anomalous SFG peak is observed, is found to be shifted negatively as the energy of the incident visible light decreases, as shown in Figure 4(a). The peak potential and visible light energy are linearly related with the slope of 1 eV/V, showing that the origin of the anomalous increase of SFG intensity at CO/Pt(111) electrode interface is due to a surface electronic resonance, in which the energy of visible and/or SF light becomes equal to the energy of interfacial electronic transition from the Fermi level of Pt(111), which is tuned by the electrode potential, to the 5σ_a antibonding state of adsorbed CO, as shown in Figure 4(b). Furthermore, in order to well understand the relationship between interfacial electronic structure and catalytic activity of the electrode, the effect of substrate on the electronic structure of CO/Pt was also discussed.

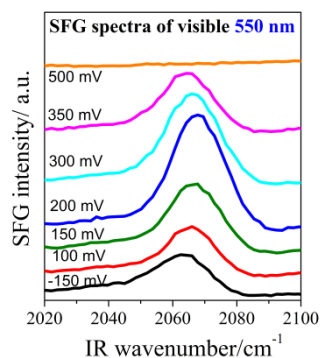


Figure 3. Potential-dependent SFG spectra of CO/Pt(111) in a CO free Ar saturated 0.5 M H₂SO₄ using 560 nm visible light.

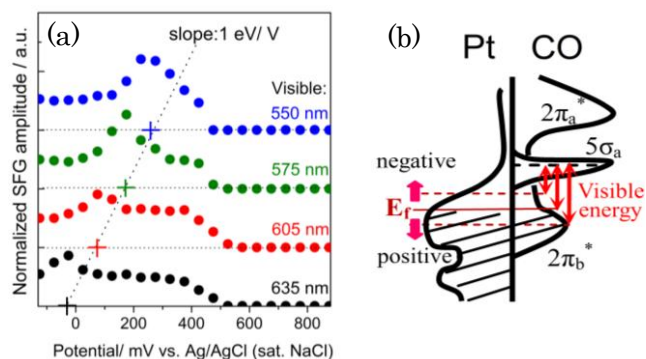


Figure 4. (a) The normalized SFG peak amplitude of atop CO band as a function of potential obtained using various visible energy. (b) A model of electronic structure of CO/Pt(111) interface.

The present work demonstrates a new possibility of the potential-dependent DR-SFG spectroscopy to probe the interfacial electronic structure, which is difficult to be determined in electrochemical environment.

References

- [1]. K. C. Chou, S. Westerberg, Y. R. Shen, P. N. Ross, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. B*, 69: 153413 (2004).
- [2]. T. Iwasita, *J. Braz. Chem. Soc.*, 13: 401–409 (2002).
- [3]. L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, J. A. Dumesic, and M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C*, 112: 4608–4617 (2008).

1D09

和周波発生振動分光による結晶氷表面の水素結合構造の解明

(京大院・理¹, 富山大院・理工², 東北大院・理³, 京大・ESICB⁴)

○杉本 敏樹¹, 大槻 友志¹, 石山 達也², 森田 明弘^{3,4}, 渡邊 一也¹, 松本 吉泰¹

Unveiling hydrogen-bond structure of crystalline ice surface with sum-frequency-generation vibrational spectroscopy

Graduate School of Science, Kyoto University¹

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama²

Graduate School of Science, Tohoku University³

Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University⁴

○Toshiki Sugimoto¹, Yuji Otsuki¹, Tatsuya Ishiyama², Akihiko Morita^{3,4}, Kazuya Watanabe¹, and Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】 結晶氷は水分子が凝集した固体であり、我々に最も身近な物質の一つである。その最表面、及び表面直下の水素結合構造を明らかにするべく、和周波発生分光法(SFG)を用いて氷表面の研究がなされてきた[1-3]。これまでは、H₂O氷表面に対してホモダイナミック検出SFGが適用され、二次非線形感受率の強度スペクトル($|\chi^{(2)}|^2$)が報告されてきた。しかし、H₂O氷には水分子の強い分子内・分子間結合が内在しており、水素結合したOH伸縮振動の振動励起状態は励起子を形成して非局在化している[4-6]。そのため、OH伸縮振動バンドは複数のピークから成るブロードな形状を示す。 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルにおいては複数のピーク由来の $\chi^{(2)}$ の実部と虚部が複雑に干渉しており、振動応答を直接反映した $\chi^{(2)}$ の虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)スペクトルの抽出は実質的に不可能である。そのため、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルに基づいたピークの帰属については今なお統一的な見解が示されておらず、氷表面直下の水素結合構造も未解明である。そこで我々は、OH伸縮振動励起状態が局在化している同位体希釈HDO氷に対して $\chi^{(2)}$ の位相敏感なヘテロダイナミック検出SFGを適用し、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの測定を行った。さらに、MDシミュレーションとQM/MM計算を用いて氷表面直下の水素結合構造と $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを調べた。

【実験】 実験は、ベース圧力 $\sim 2 \times 10^{-8}$ Paの超高真空下で行った。145 KのRh(111)単結晶表面上に同位体希釈水蒸気を蒸着し、単結晶氷 Ih(0001)を成長

させた。同軸の赤外光(波長 $\sim 3\ \mu\text{m}$, パルス幅 150 fs, p 偏光)と可視光(波長 $\sim 800\ \text{nm}$, パルス幅 2 ps, p 偏光)を氷表面に集光し、SFG 光をヘテロダイン検出した [7]。

【結果】 図1 に、同位体希釈氷において水素結合したOH伸縮振動の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。低波数側に正の、高波数側に負のピークが観られる。一般に、水素結合が強いほどOH伸縮振動数はレッドシフトする。正のピークは表面側を向いたOHに、負のピークはバルク内を向いたOHに由来する。この結果から、氷表面直下の水素結合ネットワークにおいては、表面側を向いたOHの方が、バルク内を向いたOHよりも強い水素結合を形成していることが明らかになった。講演では、MDシミュレーションとQM/MM計算の結果も交えて、氷表面直下の水素結合構造について議論する。

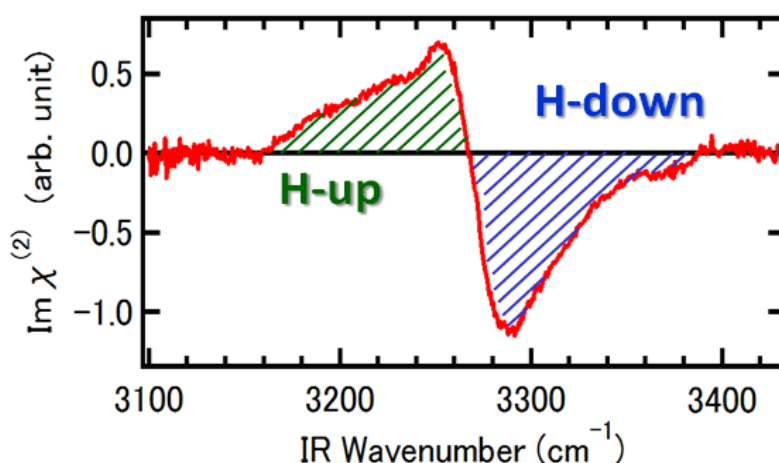


Figure 1 | $\text{Im}\chi_{zzz}^{(2)}$ spectrum for the hydrogen bonded local OH stretch vibration of HDO molecules at ice Ih(0001) surface. Positive and negative bands in the spectrum are derived from the OH bonds pointing toward surface and bulk, respectively.

【参考文献】

- [1] X. Wei et al et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554 (2001).
- [2] H. Groenzin et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 214502 (2007).
- [3] I. L. Barnett et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 6039 (2011).
- [4] T. Ishiyama et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3001 (2012).
- [5] T. Ishiyama et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 14–18 (2014).
- [6] Q. Wan et al., *Phys. Rev. Lett.* **115**, 246404 (2015).
- [7] T. Sugimoto et al., *Nature Phys.* (2016) [DOI: 10.1038/nphys3820].

1D10

ヘテロダイン検出和周波発生分光による脂質単分子膜内部にある 弱く水素結合した水の観測

(埼玉大院・理工) ○野嶋優妃, 鈴木雄大, 山口祥一

Weakly hydrogen-bonded water inside lipid monolayer observed with heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy

(Saitama Univ.) ○Yuki Nojima, Yudai Suzuki, Shoichi Yamaguchi

【序】生体膜界面では光合成や物質輸送などの重要な過程が進行する。生体膜は水に囲まれているので、それらの過程の進行は膜界面の水の影響を受ける。中でも、脂質膜内部にある水は膜界面で進行する過程に大きな影響を与えると考えられているが、そのような水の構造やダイナミクスはまだ十分に理解されていない。これまでに和周波発生(SFG)分光法によって、脂質単分子膜界面における水分子の構造が調べられてきたが¹⁻³⁾、それらは脂質親水基近傍の水を観測しており、脂質単分子膜内部の水を実験的に観測した例はまだ限られている³⁻⁴⁾。本研究では、脂質単分子膜/水界面の水の構造を、ヘテロダイン検出 SFG 分光法を用いて調べ、脂質単分子膜内部の水の構造を明らかにした。

【実験】親水基に正電荷をもつ脂質(DPTAP)、負電荷をもつ脂質(DPPG)、正電荷と負電荷の両方をもつ脂質(DPPC)の三種類をそれぞれクロロホルム、またはクロロホルム/メタノール混合液に溶かし、試料溶液を調製した(図1)。その溶液を超純水表面に滴下することで、脂質単分子膜を作成した。試料界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルを、シングルチャンネルヘテロダイン検出 SFG 分光計を用いて測定した⁵⁾。この分光計は約 4 cm^{-1} とこれまでに報告されていたものより高い波数分解能を有する。光学系を窒素パージし、酸素濃度が3.9%以下の雰囲気下で測定を行った。OH伸縮の波数領域で振動非共鳴である重水を測定し、 $\chi^{(2)}$ の複素位相のレファレンスとした。偏光配置は、和周波光をS偏光、可視光をS偏光、赤外光をP偏光とした。

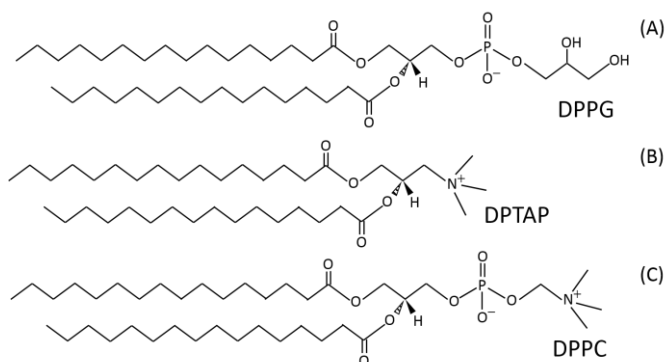


図1：測定に用いたリン脂質の構造式。

【結果と考察】脂質単分子膜/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを図2に示す。CH伸縮のバンドが、 2875 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} , 2962 cm^{-1} に観測された。CH伸縮バンドは三種類の脂質界面についてほぼ同じ形をしており、脂質炭化水素鎖の構造が親水基の構造によらないことを示している。 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ には水素結合した水の対称伸縮振動のバンドが観測された。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル

の符号は分子の配向と対応しており，DPPG 界面における正の OH バンドは水分子の配向が平均して水素原子を上に向けている状態(H-up orientation)であることを，DPTAP 界面の負のバンドは水分子の配向が平均して水素原子を下に向けている状態(H-down orientation)であることを表わしている(図 3). 過去の報告と同様に，親水基の下のバルク水側にある水素結合した水の配向は親水基の電荷によって反転した³⁾. DPPC 界面での正の OH バンドは H-up orientation の水分子に対応しており，先行研究と一致している¹⁾.

3500 ~ 3800 cm^{-1} には今回新たにバンドが観測された. DPPG 界面では負，DPTAP 界面では正の幅の広いバンドが観測され，DPPC 界面ではバンドは観測されなかった. これらのバンドの符号は 3000 ~ 3500 cm^{-1} の水素結合 OH のバンドと逆である. この結果は，3500 ~ 3800 cm^{-1} のバンドが親水基の下の水と逆の配向をとる水に由来することを意味している. そのような配向をとる水分子は，親水基より上側の脂質膜内部に分布すると考えられる(図 3). これは親水基の電荷の作る静電場の向きが親水基の上下で逆になることと整合している. また，これらのバンドはフリー-OH よりは幅が広く，3000 ~ 3500 cm^{-1} の水素結合 OH のバンドよりも高波数側にあることから，脂質膜内部にある水は弱く水素結合していると予想される. 有機溶媒中の孤立した水分子の FT-IR スペクトルから，膜内部の水は脂質疎水部のカルボニル基やエステル部位の酸素原子と水素結合していると推測される. DPPC 界面で 3500 ~ 3800 cm^{-1} の領域にバンドが観測されなかったのは，DPPC が電氣的に中性なため膜内部の水が特定の配向をとらないからであると考えられる. これまで脂質親水基の電荷より下側にある，水素結合した水の配向が脂質の電荷によって決まることがわかっていたが，本研究の結果から脂質膜内部にある水の配向も脂質の電荷によって決まることが明らかになった.

【参考文献】 [1] J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 10656. [2] X. Chen, W. Hua, Z. Huang, H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 11336. [3] J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 7842. [4] G. Ma, X. Chen, H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 14053. [5] S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 034202.

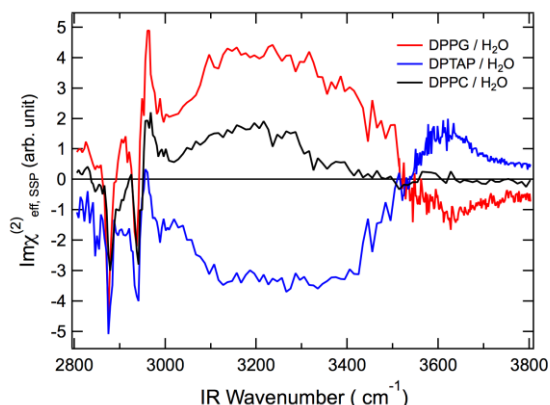


図 2 脂質単分子膜/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル.

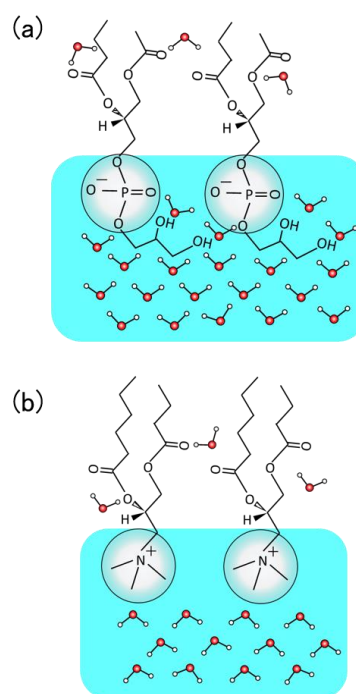


図 3 (a) DPPG 界面 (b) DPTAP 界面における水分子の概略図.