

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13616

研究課題名(和文) シングルチャンネル・ヘテロダイン検出和周波発生分光法の開発と応用

研究課題名(英文) Development of single-channel heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and its application to interface physicochemistry

研究代表者

山口 祥一 (YAMAGUCHI, Shoichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60250239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：液体や固体の表面の振動スペクトルを選択的に測定するための新しい方法、シングルチャンネルヘテロダイン検出和周波発生(HD-SFG)分光法を開発した。この方法ではサンプルの表面からの和周波信号光と位相制御された局部発振器光との間の光干渉を利用する。シングルチャンネルHD-SFGでは干渉測定と分光測定がIRレーザーを特定の波数範囲でスキャンすることで同時に実行される。これにより既存の位相敏感和周波発生分光法に比べて測定に要する時間が大幅に短縮される。また、既存のマルチプレックスHD-SFGより約6倍優れた  $4\text{ cm}^{-1}$  という高い波数分解能を達成した。

研究成果の概要(英文)：Single-channel heterodyne-detected sum frequency generation (HD-SFG) spectroscopy for selectively measuring vibrational spectra of liquid interfaces is presented. This new methodology is based on optical interference between sum frequency signal light from a sample interface and phase-controlled local oscillator light. In single-channel HD-SFG, interferometric and spectrometric measurements are simultaneously carried out with an input IR laser scanned in a certain wavenumber range, which results in a less task than existing phase-sensitive sum frequency spectroscopy. The real and imaginary parts of second-order nonlinear optical susceptibility (  $\chi^{(2)}$  ) of interfaces are separately obtained with spectral resolution as high as  $4\text{ cm}^{-1}$  that is approximately six times better than existing multiplex HD-SFG.

研究分野：レーザー光学

キーワード：表面 界面 非線形 和周波発生

## 1. 研究開始当初の背景

液体界面は、バルクでは見られない特異的な化学反応の起こる場であり、化学の様々な分野において重要な役割を果たしている。大気環境のエアロゾル表面反応<sup>1,2</sup>、液液界面での分離化学<sup>3</sup>、固液界面の触媒反応<sup>4</sup>、生体膜の選択的物質移動<sup>5</sup>など、多様な実例をあげることができる。液体界面の化学を微視的に理解するためには、そこでの分子の構造とダイナミクスを精確に調べる方法が必要不可欠である。そのための強力な実験手法として、和周波発生 (SFG) 分光法が知られている<sup>6-8</sup>。SFG では、角周波数 $\omega_1$ の可視光と $\omega_2$ の赤外光を界面に照射して、それらの和の角周波数 $\omega_1+\omega_2$ の和周波光を検出する。和周波光の電場は、二次非線形光学感受率 ( $\chi^{(2)}$ )、入射する $\omega_1$ 光の電場、 $\omega_2$ 光の電場、の3つの量の積となる<sup>9</sup>。SFG の界面選択性は、 $\chi^{(2)}$ が界面においてのみ非ゼロ、バルクではゼロになることに由来している。和周波光は界面においてのみ発生するため、それを検出すれば自動的に界面を選択的に観測していることになる。 $\chi^{(2)}$ に含まれる情報を読み解くことによって、界面の分子の構造とダイナミクスについての知見を得ることができる。特に、赤外 $\omega_2$ 光の波数を掃引すれば、界面の分子の振動スペクトルを測定することができる。振動スペクトルは分子の“指紋”であり、どのような分子種が界面でどのように配向して周囲とどのような相互作用をしているのか、といった貴重な情報をSFGによって獲得することができる。

従来のSFGは、和周波光の強度をそのまま検出するホモダイナミック検出という方法であった。その場合、観測量は $\chi^{(2)}$ の絶対値の自乗 ( $|\chi^{(2)}|^2$ ) である。この $|\chi^{(2)}|^2$ の振動スペクトルには、主に3つの深刻な問題がある<sup>9</sup>。まず、 $|\chi^{(2)}|^2$ では複数の振動バンド間、または振動バンドと非共鳴バックグラウンドの間の干渉のためにスペクトルに歪みが生じ、バルクの振動スペクトルであるIR・ラマンスペクトルと直接比較できない。さらに、界面分子の“上下”の配向を示す $\chi^{(2)}$ の符号の情報が、 $|\chi^{(2)}|^2$ では失われる。また、 $|\chi^{(2)}|^2$ は分子密度の自乗に比例するため、(通常の分光法ではごく当たり前の) 検量線における信号と濃度の比例関係や系列測定における等吸収点が失われてしまう。

これらの問題を一挙に解決したのが、マルチプレックス・ヘテロダイナミック検出 (HD-) SFG<sup>6,10</sup>と位相敏感SFG<sup>7,11,12</sup>であった。これらの方法では、界面で発生した和周波光と局部発振 (LO) 光の干渉を利用して、 $\chi^{(2)}$ の実部 ( $\text{Re}\chi^{(2)}$ ) と虚部 ( $\text{Im}\chi^{(2)}$ ) を直接測定する。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ は非共鳴バックグラウンドを含まず、振動バンド間の干渉もないため、同じく光学感受率の虚部であるIR・ラマンスペクトルと直接比較可能である。また、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ の符号はそのまま界面分子の上下の配向を示す。さらに、 $\chi^{(2)}$ は分子密度に比例するため、通常の分光法と全く同様に信号と濃度の比例関係や等吸収点を認めることができる。

理化学研究所の田原グループで開発されたマルチプレックス HD-SFG<sup>6,10</sup>は、フェムト秒広帯域赤外光、ポリクロメーター、CCDカメラを利用する方法である。和周波光とLO光の干渉パターンは、周波数領域で一度にマルチチャンネル検出される。干渉測定と分光測定が共にマルチプレックスの恩恵を受けるため、非常に効率の良い測定法である。

UC Berkeley の Y. R. Shen のグループで開発された位相敏感SFG<sup>7,11,12</sup>は、ピコ秒狭帯域赤外光、モノクロメーター、光電子増倍管 (PMT) を利用す

る方法である。干渉測定は、位相変調板と呼ばれる基板を少しずつ傾けていくことによって時間領域 (実空間領域) で行われる。分光測定は、挟帯域赤外光の波数を掃引することによって行われる。干渉測定と分光測定は別々にシングルチャンネル検出により行われるため、測定点数は【干渉測定の点数】×【分光測定の点数】と膨大な数になり、マルチプレックス HD-SFG に比べてはるかに効率の悪い測定法である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、シングルチャンネル HD-SFG<sup>13</sup> という新しい方法を開発し、表面・界面の分光に応用することである。これは、ピコ秒挟帯域赤外光、モノクロメーター、PMT を利用する方法であり、その点では位相敏感SFGと同じである。違いは、今回の新方法は干渉測定を分光測定と同時に周波数領域で行うため、位相敏感SFGよりも測定の効率が良い、ということである。測定効率の点でマルチプレックス HD-SFG には及ばないものの、新方法は  $4 \text{ cm}^{-1}$  という高い波数分解能を有しており、これはマルチプレックス HD-SFG よりも6倍優れている。3. 研究の方法では、シングルチャンネル HD-SFG の装置の概要を示す。また、新方法の原理を解説する。4. 研究成果では、今回開発した装置で得られた水の表面のデータを示す。また、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の補正を行い、これまで広く信じられていた水の表面の振動スペクトルに訂正が必要であることを示す。

## 3. 研究の方法

シングルチャンネル HD-SFG の装置図を図1に示す。光源はピコ秒 Nd:YAG レーザー (EKSPILA, PL2231-50) である。その基本波 (波長 1064 nm, パルス幅 28 ps, 繰り返し 50 Hz) の一部は、第二高調波発生ユニット (EKSPILA, SFGH500-2H) によって波長 532 nm に変換される。この 532 nm の光の一部によって光パラメトリック増幅器 (EKSPILA, PG501-DFG1) を励起して、そのアイドラー出力と基本波の差周波発生によって波長可変の挟帯域赤外光を用意する。532 nm の光の残りを $\omega_1$ 光、挟帯域赤外光を $\omega_2$ 光とする。

$\omega_1$ 光と $\omega_2$ 光は図1のミラーM1を通過後ほぼ同軸に近い位置関係で伝播する。両者の時間関係は並進ステージの光学遅延路によって調整される。 $\omega_1$ 光と $\omega_2$ 光は回転ステージにマウントされたyカット水晶 (厚さ 10  $\mu\text{m}$ ) に集光されて、LO光として使われる和周波光を発生する。図1のガラス基板G1 (厚さ 5  $\mu\text{m}$ ) は並進ステージによって $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , LO光の光路に挿入/排出される。 $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , LO光はサンプル界面またはレファレンスのzカット左水晶 (フルウチ化学) の表面に集光される。zカット左水晶の正のx軸方向は圧電測定によって既に決められており、その方向を図1の実験室座標系のX軸方向と一致させる。このときzカット左水晶の有効 $\chi^{(2)}$ は正となる<sup>14</sup>。 $\omega_1$ 光と $\omega_2$ 光のサンプル界面への入射角はそれぞれ 57.5°と 56.6°である。サンプル界面とzカット左水晶の表面の高さは、変位センサー (キーエンス, SI-F10) と鉛直並進ステージによって 1  $\mu\text{m}$  以内の精度で一致させる。サンプル界面 (またはzカット左水晶の表面) で発生する和周波光とLO光は同軸上を伝播し、モノクロメーター (Princeton Instruments, SP-2155) で分光されて、PMT (浜松ホトニクス, R11568) によって検出される。PMTの出力は電流プリアンプ (エヌエフ回路設計ブロック, LI-76) によって増幅され、16ビットAD変換器 (National Instruments, NI USB-6341) を経由してパソコンに取り込まれる。

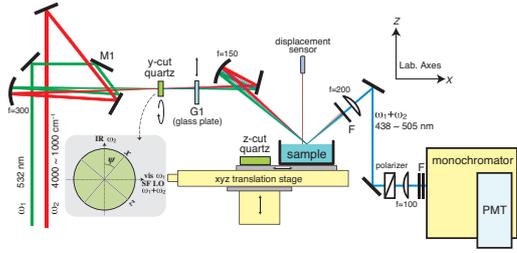


図 1. シングルチャンネル HD-SFG の装置図.

光パラメトリック増幅器、モノクロメーター、変位センサー、AD 変換器、全てのステージは、WaveMetrics のソフトウェア IGOR Pro によって制御される。

$\omega_2$  光の波数較正は、本装置によって測定したポリスチレンフィルムおよび水蒸気の IR スペクトルを FTIR (PerkinElmer, System 2000) によるそれらと比較することによって行った。本装置の  $\omega_2$  光の光路上にポリスチレンフィルムを置いて z カット左水晶のホモダイン検出 SFG スペクトル ( $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトル) を測定し、それをフィルムなしの  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルで規格化することにより、フィルムの IR 透過率スペクトルを得た。また、本装置を窒素パージしない場合の z カット左水晶の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを、窒素パージした場合のそれで規格化することにより、水蒸気の IR 透過率スペクトルを得た。FTIR のスペクトルとの比較によって、正確度  $1 \text{ cm}^{-1}$  以内で  $\omega_2$  光の波数を較正した。

本装置の波数分解能は、図 2 に示す水蒸気の IR スペクトルの比較によって評価した。本装置によるスペクトル (図 2c, 波数較正済み) は、波数分解能を  $4 \text{ cm}^{-1}$  に設定した FTIR のスペクトル (図 2b) とほぼ同一であり、 $2 \text{ cm}^{-1}$  に設定した FTIR のスペクトル (図 2a) よりも明らかに分解が悪い。すなわち、本装置の波数分解能はおおよそ  $4 \text{ cm}^{-1}$  であると言える。このことは、 $\omega_2$  光のバンド幅がおおよそ  $4 \text{ cm}^{-1}$  であることを意味している。

その他の実験条件は以下の通りである。超純水 (抵抗率  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , TOC (total organic carbon)  $4 \text{ ppb}$  以下) を  $\text{H}_2\text{O}$  として用いた。 $\text{D}_2\text{O}$  (NMR grade, 純度 99.9%) は和光純薬から購入した。濃硫酸と超純水で洗浄したペトリ皿 (内径  $33 \text{ mm}$ , 容積  $12 \text{ cm}^3$ ) に  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  を保持した。図 1 に示す装置全体を窒素パージして酸素濃度を 3% 以下とした。パージには窒素発生器 (エス・ティ・ジャパン, STJ-0185) の供給する純度 99.0% の窒素を用いた。全ての実験を  $295 \text{ K}$  で行った。サンプル界面での反射に際して和周波光,  $\omega_1$  光,  $\omega_2$  光は S 偏光, S 偏光, P 偏光とした (SSP と略す)。サンプル界面での  $\omega_1$  光と  $\omega_2$  光のパルスエネルギーはそれぞれ  $0.2 \text{ mJ}$ ,  $0.02 \text{ mJ}$  とした。サンプル界面での  $\omega_1$  光と  $\omega_2$  光の光束直径はおおよそ  $0.1 \text{ mm}$  とした。

#### 4. 研究成果

レファレンスの z カット左水晶表面について、 $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$  で  $\Delta I_R$  と  $\Delta I'_R$  を測定した結果を図 3a に示す。 $\Delta I_R$  と  $\Delta I'_R$  は、それぞれ  $\phi_1 + \phi_2 - \phi_{\text{LO}}$  と  $\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{\text{LO}}$  の  $\omega_2$  依存性によって振動波形を示している。この  $\omega_2$  依存性は主に窒素の屈折率分散によるものである。 $\Delta I_R$  と  $\Delta I'_R$  の位相のずれは挿入したガラス基板 (G1) による。 $\Delta I_R$  と  $\Delta I'_R$  の  $\omega_2$  依存性は、屈折率分散だけでなく  $|E_2|^2$ , すなわち  $\omega_2$  光のパルスエネルギーの  $\omega_2$  依存性にも由

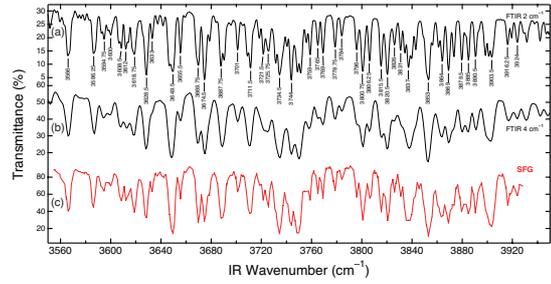


図 2. 水蒸気の IR 透過率スペクトル. (a) と (b) は FTIR によって測定したもので、それぞれ分解能を  $2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4 \text{ cm}^{-1}$  に設定した。(c) はシングルチャンネル HD-SFG 装置を用いて測定したものである。

来する。 $|E_2|^2$  の  $\omega_2$  依存性は、LO 光なしで z カット左水晶表面の和周波光強度  $\chi_R^2 |E_1 E_2|^2$  を測定することで簡単に決定できる。 $(\psi = 90^\circ$  とすることで LO 光なしとなる。)  $\Delta I_R$  と  $\Delta I'_R$  を  $\chi_R^2 |E_1 E_2|^2$  で規格化した結果を図 3b に示す。 $\phi_1 + \phi_2 - \phi_{\text{LO}}$  (および  $\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{\text{LO}}$ ) の  $\omega_2$  依存性は一次関数でよく近似できるので、図 3b のデータは正弦関数  $\sin(a\omega_2 + b)$  でフィット可能である。フィットのパラメータ  $a$  と  $b$  が決まれば、位相を  $90^\circ$  ずらした曲線  $\sin(a\omega_2 + b + \pi/2)$  を描くことができる (図には示していない)。以上から複素数  $D$  を求めることができる。すなわち、 $D$  は実験データとそのフィッティング解析によって決定される。 $D'$  も同じようにして得ることができる。

水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の表面について、 $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$  で  $\Delta I_S$  と  $\Delta I'_S$  を測定した結果を図 4a に示す。これらのデータには、窒素の屈折率分散による振動波形に、水の OH 伸縮振動の共鳴による信号が重なっている。図 4b は、ここまでの実験データから式(16)に従って計算した  $\text{H}_2\text{O}$  の表面の  $\text{Re}\chi_S$  と  $\text{Im}\chi_S$  である。同様にして得た重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) の表面の  $\text{Re}\chi_S$  と  $\text{Im}\chi_S$  も同じ図中に示す。

$\text{D}_2\text{O}$  は  $2800 \text{ cm}^{-1}$  よりも高波数では振動非共鳴である<sup>17</sup>。従って、今回測定した波数領域において、 $\text{D}_2\text{O}$  の表面の有効  $\chi^{(2)}$  ( $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ ) は負の実定数でなければならない<sup>14</sup>。図 4b の  $\text{D}_2\text{O}$  の表面の  $\text{Re}\chi_S$  と  $\text{Im}\chi_S$  はほぼそれを満たしているが、完全ではな

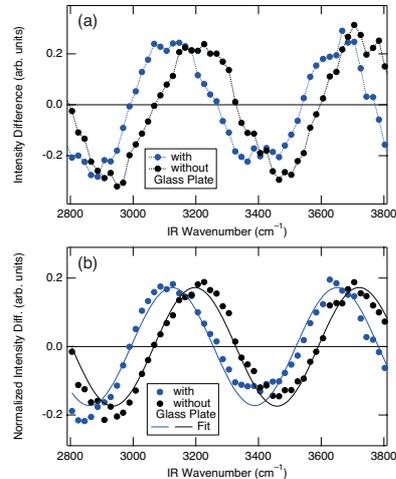


図 3. (a) レファレンスの z カット水晶表面の、 $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$  での  $\Delta I_S$  (黒丸) と  $\Delta I'_S$  (青丸) の実験データ。(b)  $\chi_R^2 |E_1 E_2|^2$  で規格化した  $\Delta I_S$  .

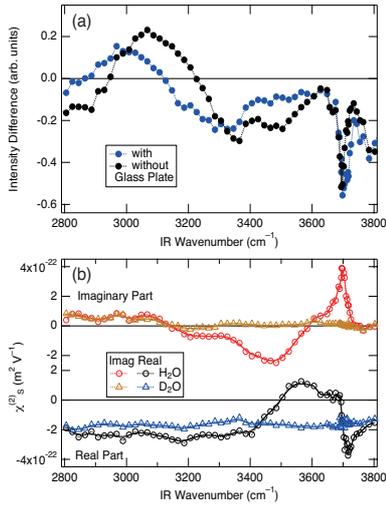


図 4. (a) H<sub>2</sub>O 表面の、 $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$ での  $\Delta I_s$  (黒丸) と  $\Delta I_s'$  (青丸) の実験データ。点線は単にデータ点を結んでいる。(b) 水表面の  $\chi_s$  スペクトル。

い。特に 2800 ~ 3120 cm<sup>-1</sup>では  $\text{Im}\chi_s$  ははっきりと正の値を取っている。このように  $\text{Im}\chi_s$  がゼロからわずかにずれている理由は 2 つ考えられる。まず、図 3b のデータのフィッティング解析は完璧ではないため、 $D$  と  $D'$  の複素位相には誤差があるはずである。また、レファレンスの  $\epsilon$  カット左水晶の表面またはバルクに不純物があれば、それによって生じる共鳴が生じ、 $\chi_R$  が実数でなくなり小さな虚部を持つ可能性がある。これら 2 つの理由は D<sub>2</sub>O の性質とは無関係なので、D<sub>2</sub>O の表面の  $\text{Im}\chi_s$  のゼロからのずれは系統誤差とみなすことができる。そして、この系統誤差は H<sub>2</sub>O の表面のデータにも同様に寄与しているはずである。これを取り除くためには、つぎのような複素位相補正を行えば良い。すなわち、D<sub>2</sub>O の表面の  $\chi_s$  の複素位相を  $\pi$  にするような位相シフトを、H<sub>2</sub>O の表面の  $\chi_s$  に施す。(複素位相  $\pi$  は負の実数を意味し、非共鳴な  $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  に対応する。)

以上のような複素位相補正を行って得られた H<sub>2</sub>O の表面の  $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  を図 5 に示す。 $\text{Im}\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  スペクトルは、3697 cm<sup>-1</sup> に鋭い正のバンド、3480 cm<sup>-1</sup> 付近に幅の広い負のバンドを示している。 $\text{Re}\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  スペクトルは、負の実定数の非共鳴バックグラウンドに加えて、虚部に対応する分散型のバンドを示している。3697 cm<sup>-1</sup> のバンドは空気側に H を突き出したフリー OH の伸縮に帰属される<sup>12, 18, 19</sup>。3480 cm<sup>-1</sup> のバンドは、水素結合した水の OH 伸縮に帰属され、負の振幅は水が平均してバルク液体側に H を向けていることを意味している<sup>12, 19</sup>。

3697 cm<sup>-1</sup> のバンドの半値全幅は 28 cm<sup>-1</sup> である。これは、ホモダイナミック検出 SFG による過去の結果<sup>18</sup> とよく一致している。装置関数 (4 cm<sup>-1</sup>) を除くと、3697 cm<sup>-1</sup> のバンドの固有の幅は 24 cm<sup>-1</sup> となる。マルチプレックス HD-SFG や位相敏感 SFG による過去の  $\text{Im}\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  の報告<sup>12, 19, 21</sup> と比較すると、今回の 3697 cm<sup>-1</sup> のバンドの半値全幅は明らかに狭く、本装置が最高の波数分解能を有することがわかる。

3120 cm<sup>-1</sup> よりも低波数の領域では、H<sub>2</sub>O の表面の  $\text{Im}\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  は実験誤差の範囲内でゼロである。今回のデータは、2800 ~ 3120 cm<sup>-1</sup> にはバンドが無いことを示している。これは、Y. R. Shen らの実験結果<sup>12, 20, 21</sup> と相容れない。彼らの水表面の  $\text{Im}\chi_s^{(2)}$

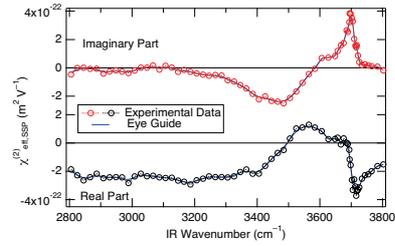


図 5. H<sub>2</sub>O 表面の  $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$  スペクトル (複素位相補正済み)。赤と黒の白抜きマーカーはそれぞれ虚部と実部の実験データで、点線は単にデータ点を結んでいる。実線は Eye Guide である。

ペクトルには、3000 ~ 3240 cm<sup>-1</sup> にはっきりとした正のバンドがあり、その振幅は 3500 cm<sup>-1</sup> の水素結合 OH の負のバンドのおよそ半分である。彼らは、この正のバンドを強い水素結合を有する“氷”構造に帰属した。(この考え方は、水の表面・界面に氷のような構造が存在するという主張の代表的なものである。) 今回の実験結果と、彼らのそれが一致しない理由は正確にはわからないが、以下の 2 点から今回の実験結果が正しいと考えている。まず、彼らはこれまでに振動非共鳴な表面・界面の  $\text{Im}\chi_s^{(2)}$  スペクトルを示したことがない。すなわち、図 4b の D<sub>2</sub>O の表面の  $\chi_s$  のスペクトルに相当するものを報告していない。このことは、複素位相の点で今回の実験結果の方がより信頼性が高いことを意味する。特に、図 4b の H<sub>2</sub>O 表面の  $\text{Im}\chi_s$  スペクトルには、2800 ~ 3120 cm<sup>-1</sup> に“正のバンド”が見られるものの、複素位相補正後の図 5 ではそれが無くなっていることに注意したい。彼らの位相敏感 SFG 測定には、今回の複素位相補正に相当する手順が含まれていない可能性がある。もう 1 点は、彼らの報告したオクタデシルトリクロロシラン (OTS) 単分子膜の末端メチル基の全対称 CH 伸縮振動バンドは 2800 ~ 3000 cm<sup>-1</sup> の領域で正の振幅を示しているが<sup>23</sup>、これは他のグループの報告と逆符号 (180° の位相ずれ) である、ということである。田原らが報告した界面活性剤および脂質の単分子膜<sup>10, 24, 25</sup>、M. Bonn らの測定した脂質単分子膜<sup>26</sup>、森田らが理論計算したメタノール表面<sup>27</sup>、D. Hore が報告した OTS 単分子膜<sup>28</sup> の全てについて、末端メチル基の全対称 CH 伸縮は負のバンドを示している。このことは、当該波数領域における Y. R. Shen らのグループの  $\chi_s^{(2)}$  複素位相の信頼性に疑問符を付けるかもしれない。

田原らのグループ (本稿の筆者を含む) が過去に報告した水表面の  $\text{Im}\chi_s^{(2)}$  スペクトルにも、3000 ~ 3140 cm<sup>-1</sup> に小さな正のバンドが存在するが、そのマルチプレックス HD-SFG 測定においては D<sub>2</sub>O による複素位相補正は行われていなかった<sup>19</sup>。ごく最近、彼らは本稿と同じ複素位相補正を含む再測定を行い、かつて報告した 3000 ~ 3140 cm<sup>-1</sup> の正のバンドはアーティファクトであったことを確認した<sup>29</sup>。再測定の結果は、今回の結果 (図 5) と一致し、2800 ~ 3120 cm<sup>-1</sup> には実験誤差の範囲内でバンドが無いことが結論された。

以上、シングルチャンネル HD-SFG の装置、実験方法、原理、それに実際に測定した水表面のスペクトルを示した。この方法で利用するピコ秒レーザーは、SFG 分光装置の光源として世界で最も普及している。依然としてほとんどの研究グループはホモダイナミック検出にとどまっているが、今回の

方法を用いてヘテロサイン検出へアップグレードするグループが増えることが期待される。

引用文献

1. C. E. Kolb, L. R. Williams, J. T. Jayne and D. R. Worsnop, *Chem. Rev.* **111**, PR76 (2011).
2. U. Pöschl and M. Shiraiwa, *Chem. Rev.* **115**, 4440 (2015).
3. H. Watarai, S. Tsukahara, H. Nagatani and A. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1471 (2003).
4. A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*. (John Wiley & Sons, New York, 1997).
5. G. T. Barnes and I. R. Gentle, *Interfacial Science: An Introduction*. (Oxford University Press, New York, 2005).
6. S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013).
7. Y. R. Shen and V. Ostroverkhov, *Chem. Rev.* **106**, 1140 (2006).
8. C. D. Bain, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 1281 (1995).
9. S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. C* **119**, 14815 (2015).
10. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
11. Y. R. Shen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **64**, 129 (2013).
12. N. Ji, V. Ostroverkhov, C. S. Tian and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096102 (2008).
13. S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **143**, 034202 (2015).
14. S. Yamaguchi, K. Shiratori, A. Morita and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **134**, 184705 (2011).
15. X. Wei, S. C. Hong, X. Zhuang, T. Goto and Y. R. Shen, *Phys. Rev. E* **62**, 5160 (2000).
16. N. Bloembergen and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **128**, 606 (1962).
17. J. E. Bertie, M. K. Ahmed and H. H. Eysel, *J. Phys. Chem.* **93**, 2210 (1989).
18. X. Wei and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4799 (2001).
19. S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T.-k. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16875 (2011).
20. C. Tian, N. Ji, G. A. Waychunas and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13033 (2008).
21. C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2790 (2009).
22. I. V. Stiopkin, C. Weeraman, P. A. Pieniazek, F. Y. Shalhout, J. L. Skinner and A. V. Benderskii, *Nature (London)* **474**, 192 (2011).
23. N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10056 (2007).
24. J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10656 (2010).
25. J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7842 (2012).
26. R. E. Pool, J. Versluis, E. H. G. Backus and M. Bonn, *J. Phys. Chem. B* **115**, 15362 (2011).
27. T. Ishiyama, V. V. Sokolov and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **134**, 024510 (2011).
28. P. A. Covert, W. R. FitzGerald and D. K. Hore, *J. Chem. Phys.* **137**, 014201 (2012).
29. S. Nihonyanagi, R. Kusaka, K. Inoue, A. Adhikari, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* in press.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

[1] Yuki Nojima, Yudai Suzuki, and Shoichi Yamaguchi, "Weakly Hydrogen-Bonded Water Inside

Charged Lipid Monolayer Observed with Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 2173-2180.

10.1021/acs.jpcc.6b09229

[2] Yudai Suzuki, Yuki Nojima, and Shoichi Yamaguchi, "Vibrational Coupling at the Topmost Surface of Water Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (2017) 1396-1401.

10.1021/acs.jpcclett.7b00312

[3] Shoichi Yamaguchi, "Comment on 'Phase reference in phase-sensitive sum-frequency vibrational spectroscopy' [J. Chem. Phys. 144, 244711 (2016)]", *J. Chem. Phys.* **145** (2016) 167101.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4965437>

[学会発表] (計 1 件)

[1] "Molecular Structure of Liquid Interfaces Probed by Sum Frequency Generation Spectroscopy", *Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, 2nd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols*, 2016年11月12日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市).

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 祥一 (YAMAGUCHI, Shoichi)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号 : 60250239