

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0056

研究課題名(和文)新規界面選択的偶数次非線形レーザー分光法による界面分子の化学反応の遷移状態の解明

研究課題名(英文) Transition states of interfacial chemical reactions revealed by novel interface-selective even-order nonlinear spectroscopy

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：氷Ihのバルクの結晶構造は完全に解明されている。水分子の配向には長距離秩序が存在せず、これはプロトン無秩序性と呼ばれている。果たして氷Ihの表面もバルク同様にプロトン無秩序の状態にあるのか、あるいは表面では何らかの秩序が実現しているのか、まだ明らかになっていない。我々はヘテロダイン検出和周波発生分光法を単結晶氷Ihの表面に適用し、OH伸縮領域の振動スペクトルを測定した。同様の測定はオランダのグループからも報告されたが、彼等の結果は位相が $\pi/2$ 異なり、全く相容れないものとなった。我々の結果は、水分子が水素を空気側に向けた“上向き”の配向を優勢とするプロトン秩序が表面に存在することを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Among numerous crystalline phases of ice, the Ih phase is the most stable at atmospheric pressure. It is well established that the orientations of water molecules in the bulk of ice Ih are disordered or random within the ice rules. However, the orientational order of water at surfaces of ice Ih is yet to be established. Although surface proton order of ice Ih has been investigated and suggested by some theoretical studies, no experimental evidence has been reported so far because of the lack of suitable techniques. Here we show that the surfaces of ice Ih definitely have proton order with the OH group pointing upward to the air. We applied an advanced spectroscopic technique to the ice surfaces at ca. 130 K and observed vibrational signatures of the OH stretch that directly indicate H-up orientation of water. Furthermore, we found that this surface proton order takes place irrespective of the faces of ice.

研究分野：分光物理化学

キーワード：和周波発生 ヘテロダイン検出 水 氷 表面

1. 研究開始当初の背景

界面は環境化学、生命化学、電気化学などにおいて中心的な役割を果たしており、化学反応場として極めて重要である。例えば、オゾンホールや酸性雨に関係する大気化学反応では、空気と水滴の気液界面が重要な役割を果たしていることが明らかにされつつある。また、有機半導体と金属の固固界面で形成されるショットキーバリアによる光生成電子正孔対の解離は有機太陽電池や電子写真の最も重要な初期過程である。有名な二酸化チタン(TiO_2)の光触媒反応は、 TiO_2 と水の固液界面での化学反応である。細胞内外のイオンやタンパクの輸送は、脂質二重膜による液液界面の巧妙な制御によって成り立っている。

そのような界面を選択的に観測して分子レベルの情報を得る手段として、和周波発生(SFG)分光法が利用されている。SFGの界面選択性は、二次非線形光学感受率 $\chi^{(2)}$ が界面ではノンゼロ、等方的なバルクではゼロになることに基づいている。従来のSFGの観測量は $|\chi^{(2)}|^2$ であった。現在でもほとんどのSFG測定は、 $|\chi^{(2)}|^2$ を得る従来法で行なわれている。

研究代表者の山口は、2008年に $\chi^{(2)}$ を得る新しい方法、ヘテロダイン検出和周波発生(HD-SFG)分光法を開発・報告した。 $|\chi^{(2)}|^2$ ではなく $\chi^{(2)}$ を得ることには2つの重要な意味がある。1つは、バルクの通常の分光によって得られる紫外・可視・赤外・ラマンスペクトルと直接に比較可能なのは $|\chi^{(2)}|^2$ ではなく $\chi^{(2)}$ である、ということである。もう1つは、 $\chi^{(2)}$ の正負の符号は界面の分子の“上下”の向きを表し、この符号の情報は $\chi^{(2)}$ から得られる($|\chi^{(2)}|^2$ からは得られない)、ということである。

研究代表者の山口は、 $\chi^{(2)}$ を得ることのできるHD-SFGの利点を存分に生かして、界面の分子の配向と水和構造、水界面の水素結合構造、水の表面のpHなどを研究してきた。いずれも従来の方法では不可能な研究であった。さらに現在は、基盤研究(B)で「埋もれた界面のヘテロダイン検出和周波発生の開発と応用」(課題番号 25288014)を行ない、HD-SFGの適用可能性の拡大を目指している。

2. 研究の目的

このような中で、HD-SFGにピコ秒の時間分解能を付与して、界面化学反応の遷移状態の解明へと研究を発展させていくことは非常に重要であり、また極めて自然な流れであ

る。今回の研究目的は、新しい界面選択的偶数次非線形レーザー分光法を開発して、バルクとは全く異なる界面分子の化学反応の遷移状態を解明することである。まず、HD-SFGをもとにして、新しい界面選択的偶数次非線形レーザー分光法を開発する。この方法は、これまで個別にしか実現されていなかったピコ秒の時間分解能、 1 cm^{-1} の波数分解能、埋もれた界面への適用性、といった3つの究極的な高性能を同時に有する界面分光法とする。次に、この方法を用いて、界面化学反応の中間体の構造を明らかにする。中間体は遷移状態ではないが、ピコ秒の時間分解能で中間体を同定していくことによって、遷移状態に迫っていくことができる。界面分子の最大の特徴は、特定の配向を有していることである。この分子配向は、反応中間体や遷移状態の構造にとって決定的に重要であり、それこそが界面化学反応をバルクとは全く異なるもの(界面特異的な反応)たらしめる主要因である。

3. 研究の方法

ヘテロダイン検出和周波発生(HD-SFG)分光法をもとにして、定常状態の界面に適用する新しい界面選択的偶数次非線形レーザー分光法を開発する。

HD-SFGは、2つの入射光の和の周波数を持つ光(和周波光)を位相制御して検出し、界面分子の二次非線形光学感受率($\chi^{(2)}$)の実部と虚部を分離して得る手法である。これは二次非線形分光法であるが、2つの入射光のうちの1つの強度を可変とすることによって、四次非線形光学感受率($\chi^{(4)}$)を得ることができる。 $\chi^{(4)}$ は界面分子の配向分布について $\chi^{(2)}$ よりも詳細な情報を提供する。また、2つの入射光を共に可視光とする場合の四次非線形分光は、濃厚なバルクに挟まれた界面(埋もれた界面)の振動スペクトルの測定を可能にする。

開発する新しい界面選択的偶数次非線形レーザー分光法は、 1 cm^{-1} という高い波数分解能、 $1000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の広いプローブ波数範囲、埋もれた界面への適用性を目標とする。それには、研究代表者の山口が現在基盤研究(B)で行なっている研究課題「埋もれた界面のヘテロダイン検出和周波発生の開発と応用」(平成25~27年度、課題番号25288014)において開発している方法に、さらに大幅な改良を加えることが必要である。まず、既存の光パラメトリック増幅器中に波長選択素子を増設して、中赤外光のスペクトル幅を 1 cm

にまで狭帯域化する。次に Nd:YAG レーザーの増幅器（パワーアンプ）の励起ダイオードをハイパワーのものに交換して、可視光のパワーを現在よりも一桁増大する。さらに、そのようなハイパワーにも光学素子が耐えられるように、コーティングと光学配置を改良する。以上によって、究極的な性能を有する定常状態の界面分光法を実現する。

4. 研究成果

生体膜の構成要素である脂質の単分子膜中に、バルク水の水素結合ネットワークから断絶した水分子が存在することを、*J. Phys. Chem. C* に原著論文として報告した。脂質は水面上で図1右の模式図に示すように単分子膜を形成する。脂質親水基の“下側”の水の配向と水素結合の強さは、ヘテロダイン検出和周波発生（HD-SFG）分光によって明らかにされている。すなわち、水分子の配向は親水基の電荷と水の永久双極子モーメントとの静電相互作用によって決まる。例えば、図1下の DPTAP のように親水基が正に帯電していれば、水はプロトン（平均して）“下”に向けて配向し、図1上の DPPG のように負であれば水は“上向き”に配向する。これらは、図1の HD-SFG スペクトルの $3100 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ の水素結合 OH 伸縮振動バンドの符号から導かれる。また、そのように配向した水分子の水素結合の強さは、配向とは無関係であり、バルクの水のそれと同程度であることが、OH 伸縮振動バンドのピーク波数から結論されている。我々は、高波数領域の HD-SFG 測定を行い、親水基下側の水とは逆に配向する水を見出した。図1の HD-SFG スペクトルの 3600 cm^{-1} 付近のバンドは、正・負帯電のどちらの脂質についても、水素結合 OH バンド（ $3100 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ）と逆の符号を有している。これは、図1右の模式図に示すように、親水基“上側”に存在する脂質単分子膜中の水に帰せられる。親水基の電荷による静電場の向きがバルク水側と脂質炭化水素鎖側で逆になるため、水分子の配向も逆になる。 3600 cm^{-1} という高い波数は、水と脂質のカルボニル基、グリセロール基の酸素の間の弱い水素結合を意味することが、別に行った IR 測定から分かった。これまで、脂質単分子膜内の水分子の配向は、カルボニル基との水素結合に支配されていると考えられていた。今回の実験結果から、親水基下側の水の場合と同様に、上側の水の配向もやはり親水基の電荷の符号によって決まっていることがはっきりと示された。

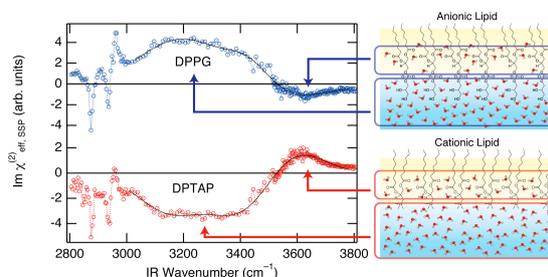


図1. 脂質（DPPG, DPTAP）／水（ H_2O ）界面の HD-SFG スペクトル（二次非線形光学感受率の虚部）。

液体の水の表面の振動スペクトルは、長い間 OH 伸縮が最も徹底的に研究され、さらに最近では HOH 変角や libration の研究も報告されている。そのような中で、フリー OH（dangling OH）伸縮バンドの低波数側 3640 cm^{-1} 付近の幅の広い小さなバンドの帰属は不明のまま残されていた。Benderskii らは、 D_2O 表面の 2680 cm^{-1} 付近のバンド（ H_2O の 3640 cm^{-1} バンドに相当）を tentative に DDA 種（水素結合を 2 つ供与し 1 つ受容している水分子）の水素結合 OH の逆対称伸縮に帰属した。今回我々は、 H_2O と同位体希釈水の表面のヘテロダイン検出和周波発生（HD-SFG）分光を行い、 3640 cm^{-1} バンドの conclusive な帰属を得た。図2(a)は H_2O 表面の HD-SFG スペクトルである。 3697 cm^{-1} のフリー OH バンドの低波数側に問題の 3640 cm^{-1} バンドが見られる。 D_2O で 3 倍希釈した表面のスペクトル(図2(b)) では、 3640 cm^{-1} バンドはほぼ消失している。フィットによって得たフリー OH の単一ピーク（図中の青実線）の面積比（希釈水／純水）は 0.49 となった。これは希釈比から期待される値 1/3 を大きく超え、一見矛盾であるが、図2(a)の 3640 cm^{-1} バンドまで含めて（緑斜線の領域の）面積比をとると 0.31 となり、希釈比と整合する。このことは、 3640 cm^{-1} バンドがフリー OH から強度を借りて現れていることを意味する。この intensity borrowing の最も自然な機構は、結合音とフリー OH の間のフェルミ共鳴である。ここで結合音とは、 $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ の水素結合 OH の伸縮と $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の低波数分子間振動の結合音である。このフェルミ共鳴は、1 つのフリー OH を有し水素結合を 1 つ供与している最表面の水分子でのみ可能なカップリングである。 3640 cm^{-1} バンドは、この結合音がフェルミ共鳴によって現れているものと帰属される。

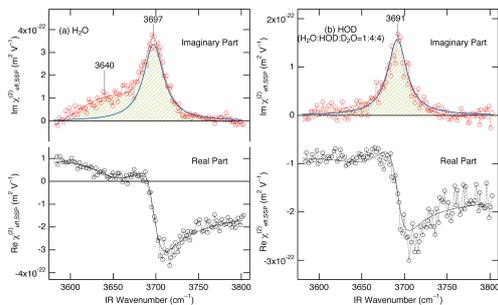


図 2. (a) 水 (H_2O) と (b) 同位体希釈水 (H_2O を D_2O で 3 倍希釈) の表面の HD-SFG スペクトル (二次非線形光学感受率の虚部 (赤丸) と実部 (黒丸)). 黒と赤の実線はグローバルフィット. 青の実線はフリー-OH に対応する単一のローレンツ関数.

氷には現在 17 の結晶多形が知られており、発見された順番に I, II, III, IV, ... の番号が付されている. 身近に存在する氷は大気圧下で最安定な六方晶の I_h (ワンエッチまたはイチエッチと読む. 添字 h は hexagonal から.) である. 氷 I_h のバルクの結晶構造は各種回折実験によって完全に解明されている. 酸素原子は六方晶の格子点に配置され、水素原子は 2 つの酸素原子の間に 1 つずつ、 H_2O が形成されるという制約の範囲内でランダムに配置される. (この制約は ice rule と呼ばれている.) そのため水分子の配向には長距離秩序が存在せず、これはプロトン無秩序性と呼ばれている. 果たして氷 I_h の表面もバルク同様にプロトン無秩序の状態にあるのか、あるいは表面では何らかの秩序が実現しているのか、まだ明らかになっていない. 秩序化の過程では、ice rule から逸脱した結晶欠陥を一時的にでも生成する必要があるが、表面は欠陥を生じやすい環境であるから、バルクにはない局所的なプロトン秩序を表面に期待することが可能であると我々は考えている. 今回我々は、分子の配向に敏感なヘテロダイナミクス検出和周波発生 (HD-SFG) 分光法を単結晶氷 I_h の表面に適用し、OH 伸縮領域の振動スペクトルを測定した. 同様の測定はオランダのグループからも報告されたが、彼らの結果は位相が $\pi/2$ 異なり、全く相容れないものとなった (図 3 参照). 我々の結果は、水分子が水素を空気側に向けた“上向き”の配向を優勢とするプロトン秩序が表面に存在することを示唆している. 彼らの結果は、(彼らはそう解釈していないが) バルクにプロトン秩序が存在することを意味している. 今後、我々は同位体希釈氷の測定などによってスペクトルの信頼性を向上させ、氷表面の構造とダイナミクスの研究をさらに前進させる予定である.

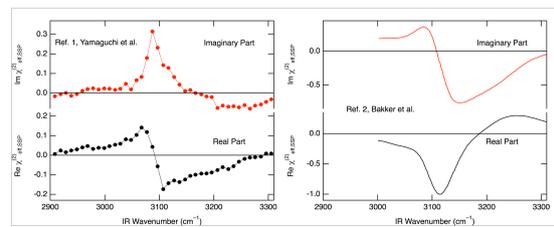


図 3. 単結晶氷 I_h の基底面の HD-SFG スペクトル. 左は今回の我々のデータ (130 K), 右はオランダのグループのデータ (150 K). 我々のデータに虚数単位 i をかける (複素平面上で反時計回りに $\pi/2$ だけ回転する) と、彼らのデータにほぼ一致する.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- [1] Yuki Nojima, Yudai Suzuki, Misato Takahashi, and Shoichi Yamaguchi, "Proton Order toward the Surface of Ice I_h Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (2017) 5031-5034. (査読有)
- [2] Ken-ichi Inoue, Prashant Chandra Singh, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Cooperative Hydrogen-Bond Dynamics at a Zwitterionic Lipid/Water Interface Revealed by 2D HD-VSFG Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (2017) 5160-5165. (査読有)
- [3] Yuki Nojima, Yudai Suzuki, Misato Takahashi, and Shoichi Yamaguchi, "Proton Order toward the Surface of Ice I_h Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (2017) 5031-5034. (査読有)
- [4] Takuhiro Otsu and Shoichi Yamaguchi, "Development of standing evanescent-wave fluorescence correlation spectroscopy and its application to the lateral diffusion of lipids in a supported lipid bilayer", *J. Chem. Phys.* **147** (2017) 041101. (査読有)
- [5] Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Ultrafast dynamics at water in-terfaces studied by vibrational sum-frequency generation spectroscopy", *Chem. Rev.* **117** (2017) 10665-10693. (査読有)
- [6] 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. (査読有)
- [7] Yuki Nojima, Yudai Suzuki, and Shoichi Yamaguchi, "Weakly Hydrogen-Bonded Water In-side Charged Lipid Monolayer Observed with Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 2173-2180. (査読有)
- [8] 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. (査読有)
- [9] Prashant Chandra Singh, Ken-ichi Inoue, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Femtosecond Hydrogen-Bond Dynamics of Bulk-like and Bound Water at Positively and Negatively Charged Lipid Interfaces Revealed by 2D HD-VSFG Spectroscopy", *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 10621-10625. (査読有)
- [10] Achintya Kundu, Tatsuya Ishiyama, Mohammed Ahmed, Shogo Tanaka, Ken-ichi Inoue, Satoshi Nihonyanagi, Hiromi Sawai, Shoichi Yamaguchi, Akihiro Morita, and Tahei Tahara, "Bend Vibration of Surface Water Investigated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation and Theoretical Study:

- Dominant Role of Quadrupole", *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (2016) 2597-2601. (査読有)
- [11] Korenobu Matsuzaki, Ryoji Kusaka, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Takashi Nagata, and Tahei Tahara, "Partially Hydrated Electrons at the Air/Water Interface Observed by UV-Excited Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 7551-7557. (査読有)
- [12] Anton Myalitsin, Shu-hei Urashima, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Water Structure at the Buried Silica/Aqueous Interface Studied by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation", *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 9357-9363. (査読有)
- [13] Ken-ichi Inoue, Tatsuya Ishiyama, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Akihiro Morita, and Tahei Tahara, "Efficient Spectral Diffusion at the Air/Water Interface Revealed by Femtosecond Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (2016) 1811-1815. (査読有)
- [14] Satoshi Nihonyanagi, Ryoji Kusaka, Ken-ichi Inoue, Aniruddha Adhikari, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Accurate determination of complex $\chi^{(2)}$ spectrum of the air/water interface", *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 124707 (4 pages). (査読有)
- [15] Sudip Kumar Mondal, Ken-ichi Inoue, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "Anomalous Effective Polarity of an Air/Liquid-Mixture Interface: A Heterodyne-Detected Electronic and Vibrational Sum Frequency Generation Study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 23720-23723. (査読有)
- [16] Shoichi Yamaguchi, "Development of single-channel heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and its application to the water/vapor interface", *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 034202 (7 pages). (査読有)
- [17] Shoichi Yamaguchi and Tahei Tahara, "Development of Electronic Sum Frequency Generation Spectroscopies and their Application to Liquid Interfaces", *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 14815-14828. (査読有)
- [18] Ken-ichi Inoue, Satoshi Nihonyanagi, Prashant Chandra Singh, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara, "2D Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Study on Ultrafast Vibrational Dynamics of H₂O and HOD Water at Charged Interfaces", *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 212431 (12 pages). (査読有)

〔学会発表〕 (計 6 件)

- [1] "Surface vibrational spectra of water and ice", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, *Telluride workshop "Nonlinear Optics at Interfaces"*, June 2018, Telluride, Colorado, USA. (招待講演)
- [2] "Surface vibrational spectra of water and ice", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, *14th Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2018)*, January 2018, Mumbai, India. (招待講演)
- [3] "Surface vibrational spectra of water and ice", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, *International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics"*, July 2017, Himeji, Hyogo. (招待講演)
- [4] "Aqueous Interfaces Probed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, *9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, June 2017, Victoria, Canada. (招待講演)
- [5] "Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy of Aqueous Interfaces", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, *253rd ACS National Meeting*,

- April 2017, San Francisco, California, USA. (招待講演)
- [6] "Single-Channel Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy for Liquid Interfaces", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi, *Pacificchem 2015*, December 2015, Honolulu, Hawaii. (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口祥一 (YAMAGUCHI, Shoichi)
 埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：60250239