

平成 22 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19205005

研究課題名（和文）新規な非線形分光計測による新しい界面分子科学の開拓

研究課題名（英文）Exploring new molecular science at interfaces by novel nonlinear spectroscopy

研究代表者

田原 太平 (Tahara Tahei)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・主任研究員

研究者番号：60217164

研究成果の概要（和文）：

われわれが独自に開発した電子和周波発生(ESFG)分光をベースに、さらにフェムト秒時間分解 ESFG(TR-ESFG)分光、振動数領域の 4 次のラマン分光 ($\chi^{(4)}$ ラマン分光)、ヘテロダイン検出 ESFG (HD-ESFG)分光、ヘテロダイン検出振動和周波 (HD-VSFG) 分光など、一群の新しい界面選択的非線形分光を開発した。これらを用いて水界面の基本的問題を研究し空気/水界面の実効的極性、タンパクの表面変性、界面における超高速緩和現象、水界面特有の水素結合、表面荷電の変化による水分子の配向の逆転現象などを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

On the basis of our original ESFG spectroscopy, we have developed a group of new interface-selective nonlinear electronic and vibrational spectroscopies such as time-resolved ESFG (TR-ESFG), 4th-order nonlinear Raman ($\chi^{(4)}$ Raman), heterodyne-detected ESFG (HD-ESFG) and heterodyne-detected VSFG (HD-VSFG). Using these new methods, we studied fundamental problems of water interfaces. We clarified the effective polarity, surface denaturation of a protein, ultrafast dynamics of dye molecule, novel hydrogen bonding at the water interfaces, and observed flip-flop of water molecules at the charged water interfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	17,400,000	5,220,000	2,2620,000
2008 年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2009 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
年度			
年度			
総計	36,900,000	11,070,000	47,970,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 ・物理化学

キーワード：非線形分光、界面、フェムト秒、超高速分光、電子スペクトル、振動スペクトル、先端分光計測

1. 研究開始当初の背景

チタンサファイアレーザーの発明を契機

とした短パルスレーザーの飛躍的發展によって、分子科学研究は飛躍的に進んだ。特に溶液をはじめとする凝縮相の分子ダイナミクス研究において

は、10 フェムト秒に至る高い時間分解能を用いて極めて精緻で多様な実験ができるようになった。近年ではアト秒パルスの発生と観測が報告され注目されているが、これは本質的に軟X線領域の実験であることを考えると、可視・紫外光による価電子励起、あるいは熱励起による通常の意味での化学過程の分光学的研究の時間分解能向上はほぼその限界に達したと言える。したがって、これまで単純分子系の研究によって蓄積された知識と技術をいかに新しい問題の解明に向けるかが重要である。そのターゲットの一つは生体系を頂点とする高次構造を有する複雑系（あるいは不均一系）の理解と制御であると考えられる。

界面、特に液体界面は最も基本的な不均一系であるが、そこにおける分子現象の理解は、溶液などバルクにおける分子の理解に比べて著しく遅れている。しかしながら、実は液体界面の分子現象はきわめて広い領域で重要な役割を果たしており、その研究の重要性は溶液の研究に比しても勝るとも劣らない。例えば、環境科学で重要なエアロゾルの化学の本質は微小液滴界面の化学であるし、電気化学の中心である電極反応は固液界面の問題である。また、化学工業の重要なプロセスである抽出の分子論的理解には液液界面における分子の振る舞いを理解することが必須であり、さらには多くの重要な生体反応は生体膜という界面で進行する。純粋理学的な興味から言っても、普遍的に存在する最も基本的な不均一場である液体界面における分子の挙動の解明が本質的な問題であることは明かである。

液体界面に対する分光学的研究は、1980年代はじめの Y. R. Shen の2次の非線形分光の研究に始まる。2次（一般的には偶数次）の非線形分極は反転対称性が破れた領域のみに生じるため、2次の非線形分光は本質的に界面選択的である。この原理に基づいて、Shen らはパルスレーザー光を界面に照射し、その波長を変化させて二倍波強度を測定することで、界面分子の電子スペクトルが測定できることを示した（SHG法）。この研究の意義はきわめて高いが、SHG法では波長を変えながら一点一点で信号を測定しなければならないため質の高い電子スペクトルを測定することはできない。一方、振動分光に関しても Shen らは赤外光と可視光を界面に同時に照射して和周波強度を測定することで、界面分子の振動スペクトルが測定できることを示した（VSFG法）。VSFG法は現時点でも液体界面分子の振動スペクトルを測定できるほとんど唯一の方法であって、広く用いられている。しかし、VSFG法では赤外光を用いるために赤外光を吸収する媒質にはさまれた液液、固液などの界面（これらを“埋もれた界面”と呼ぶ）を研究することは難しい。

われわれは数年間の試行錯誤の後、界面分子の電子スペクトルを飛躍的に高い精度で測定できる分光計測法、マルチブレックス電子和周波（ESFG）法を開発した（Yamaguchi and Tahara, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19079(2004)）。この方法では、単色のフェムト秒パルス(ω_1 光)とフェムト秒白色光(ω_2 光)を照射することによって異なる波長の和周波を発生させ、界面分子の電子スペクトルを一度に測定する。このESFG法によって、溶液中の分子の吸収スペクトルに匹敵する質の高い界面分子の電子スペクトルが測定できるようになった。さらに、 ω_1 、 ω_2 光のエネルギー差を分子振動のエネルギーに合わせて ω_1 光強度を上げると、4次の光学過程が観測できることも発見した（Yamaguchi and Tahara, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24211(2005)）。これらの研究によって、われわれは、これまで超高速分光の研究によって培ってきた短パルスレーザー技術を駆使することによって独自の界面選択的非線形分光計測法を開発することができ、またそれらによって新しい界面分子科学を開拓できることを確信した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、われわれが開発した独自の界面選択的非線形分光計測法を用いて、液体界面に対する分子科学研究を推進することである。また、これによって、3年間の研究期間内に、

- (1) 液体界面分子に対する電子スペクトル分光計測、振動スペクトル分光計測を刷新し、
- (2) 液体界面の分光学的研究を溶液中分子に対する研究のレベルに一気に引き上げ、
- (3) 気液界面のみならず、液液、固液などの埋もれた界面や生体系モデル界面の研究に挑戦することを目指した。

3. 研究の方法

フェムト秒モードロックチタンサファイアレーザー、再生増幅器、および再生増幅器の出力で励起される光パラメトリック増幅器(OPA)からなるレーザーシステムを光源として製作した装置群を用いて研究を行った。

界面分子の電子スペクトルを測定するESFG分光は、再生増幅器あるいはOPAから得られる比較的帯域の狭いフェムト秒パルスを ω_1 光に、再生増幅器の出力を水に集光して得た白色光パルスを広帯域の ω_2 光として、その両者を試料界面に同時に照射して発生する和周波信号を分光器とCCDでマルチチャンネル検出することで実現した。ESFGのヘテロダイン検出では、さらに、試料界面で反射される ω_2 、 ω_1 光をGaAs表面に再集光して和周波を発生させ、これを試料からの信号と同軸上に分光器に導いて干渉させることで実現した（図1）。

界面分子の振動スペクトル測定は、 ω_1 光をフィルターで狭帯域化し、エネルギー幅の狭いピ

コ秒パルスに変換して行った。振動数領域の4次のラマン分光は ω_1 光の狭帯域化以外は基本的にはホモダイン検出のESFG分光と同様の実験配置で行った。VSFG分光のヘテロダイン検出は、ESFGのヘテロダイン測定的光学配置を基本に、 ω_2 をOPAによって発生させた広帯域の赤外パルスに変更するとともに、狭帯域の ω_1 パルスをさらにフィルターによって数十 cm^{-1} までバンド幅を狭くして実現した。

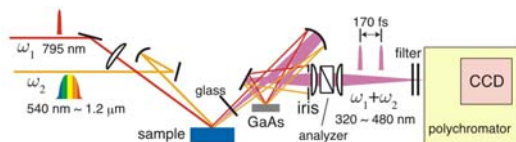


図1. ヘテロダイン検出電子和周波分光の装置

4. 研究成果

本研究が始める前にすでに開発を行っていた、ESFG分光法を用いるだけでなく、本研究期間内にさらに新しいいくつもの界面選択的非線形分光計測法を開発した。また、それらを液体界面（主として空気/水界面）に応用して、これまで観測されることのできなかった新しい界面現象を次々と観測することに成功した。以下に代表的な研究成果について述べる。

(1) 界面選択的電子スペクトル測定のための新しい非線形分光法の開発とその応用

① 電子和周波発生(ESFG)分光法を用いて、空気/水界面のクマリン分子の電子スペクトルをこれまでにない高い質で測定した。クマリン分子は電子遷移の波長（色）が周囲の極性によって鋭敏にかわる、いわゆる溶媒和発色を示す分子として知られている。空気/水界面のクマリンのESFGスペクトルは、水と空気の間接的な極性を示すピーク波長を示した。これは界面においてクマリン分子の半分が無極性の空気に、残りの半分が極性の高い水に囲まれている描像と直感的に一致するが、この“半溶媒和”状態の描像を分子動力学計算によって確かめた（図2）。さらに精密なESFGスペクトル測定によって初めて可能となった界面の極性指標値 E_T^N の見積もりを5つのクマリン誘導体について行った。その結果、空気/水界面は単純に水と空気の平均の極性($E_T^N=0.5$)を示すのではなく、プローブであるクマリン分子の構造の違いを反映して異なる極性指標値を示すことがわかった。これは、分子によって同じ空気/水界面において実効的に異なる極性を感じていることを示している。偏光SHG測定を行うことによって、分子が空気/水界面感じて

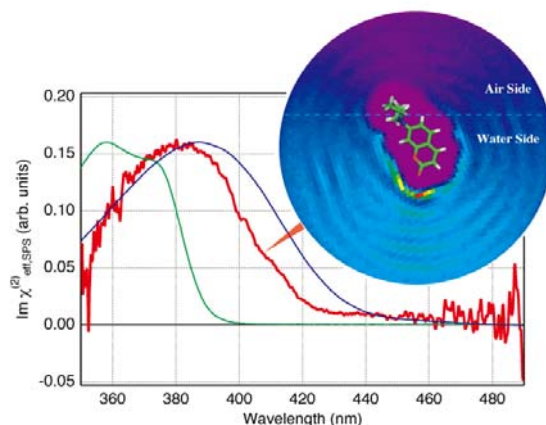


図2. 空気/水界面のクマリン色素の電子スペクトル（赤）とMD計算による“半溶媒和”の描像。

いる実行的な極性と、分子の界面における配向角に相関があることがわかった。これによって、界面においては分子の配向の違いによって水と分子の相互作用の大きさに違いが表れ、これを反映して分子が感じる実行的な極性が変化することがわかった。

② タンパク質は界面にあると変性する、いわゆるタンパクの表面変性という現象が知られている。この表面変性したタンパクが実際にはどのような状態にあるかを調べるために、ESFG法を用いて空気/水界面にあるタンパク質シトクロムcの電子スペクトルを測定した。シトクロムcのSoretバンドのピーク波長は、タンパク質の構造を鋭敏に反映することが知られている。空気/水界面のシトクロムcのESFGスペクトルは非常にバンド幅が広く、native状態と変性状態のスペクトルを重ね合わせたような形状を示した。これによって、気液界面では、折り畳まれたnativeな構造と変性してほどけた構造をもつシトクロムcが混在していることが示唆された。

③ ESFG法とポンププローブ法を組み合わせることによって、液体界面の超高速ダイナミクスを研究するための新しい手法、時間分解ESFG(TR-ESFG)法を開発した。これを用いて、空気/水の界面にあるローダミン800(R800)の二量体の光化学/物理ダイナミクスを調べた。光励起によってR800は電子励起状態の単量体と電子基底状態の単量体に解離するが、その時定数は、溶液中に比べて空気/水界面では著しく短くなっていることがわかった。また解離によって生成した単量体の電子励起状態の失活にも界面特有の過程があることが観測された。さらに、TR-ESFG分光を用いてマラカイトグリーンの空気/水界面での超高速緩和過程を調べた。この分子の緩和ダイナミクスは、溶媒の粘度で大きく変化することが知られている。測定の結果、水/空気界面でのこの分

子の緩和過程は水中にそれに比べて顕著に遅く進行した。このことは、界面の粘性が実行的に高いことを意味すると考えられるが、同時にバルクと界面の環境の違いによって分子のポテンシャル曲面が変化した可能性も考慮しなければならないことがわかった。

④われわれが開発した ESFG 法によって、界面分子の電子スペクトルをこれまでになく精度で測定することができるようになったが、この方法では新しい波長に発生する信号光の強度をそのまま測定するため（ホモダイナミック検出）、二次的非線形感受率の自乗 $|\chi^{(2)}|^2$ のスペクトルを観測しており、分光信号に含まれる分子の情報、すなわち $\chi^{(2)}$ そのものは測定できていない。そこで、光学配置をタンデムに拡張し、試料より発する ESFG 光を GaAs から発する和周波光を混合することによって ESFG のヘテロダイナミック検出 (HD-ESFG) を実現した。この HD-ESFG 法の開発によって、約 100 nm というきわめて広い波長範囲で一度に $\chi^{(2)}$ スペクトルの実部と虚部を完全測定が可能になった。ヘテロダイナミック測定には多くの利点があるが、その一つは $\chi^{(2)}$ の符号の測定できることであり、これによって界面分子の絶対配向の情報を得ることができる。開発した HD-ESFG を用いて空気/ガラス界面の *p*-ニトロアニリン (PNA) と *N,N'*-ジエチル-*p*-ニトロアニリン (DEPNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトル測定を行ったところ、この 2 つの分子では $\chi^{(2)}$ の虚部のスペクトルが逆の符号をもって現れることがわかった。これによって、PNA と DEPNA のように似た構造をもつ分子でも、ファインな化学修飾によって界面における分子配向が逆転することが分光的に直接的に示された。

(2) 界面選択的振動スペクトル測定のための新しい非線形分光法の開発とその応用

① 表面・界面の新しい振動スペクトル測定法として、ヘテロダイナミック検出の振動数領域四次非線形ラマン ($\chi^{(4)}$ Raman) 分光法を開発した。これを用いて空気/水界面および石英ガラス/水界面のローダミン 800 (R800) 色素の $\chi^{(4)}$ Raman スペクトルを測定した。100 – 2800 cm^{-1} の広い波数範囲にわたって質の高い振動スペクトルを得ることが出来たが、このような広い範囲で界面分子の振動スペクトルを測定することは従来法では不可能である。R800 の $\chi^{(4)}$ Raman スペクトルを様々な環境下のバルクのラマンスペクトルと比較した結果、空気/水界面およびガラス/水界面の R800 のニトリル基の CN 伸縮振動は粉末のそれに比べて低波数シフトしてい

ることがわかった。水中で R800 のニトリル基の CN 伸縮振動は水素結合によって高波数シフトすることが知られているが、このような低波数はバルク溶液中では観測例がない。量子科学計算を援用することによって、観測された CN 伸縮振動の低波数シフトは、界面で R800 は 1 個ないし 2 個の水分子に囲まれ、バルクでは見られないパイ型水素結合を形成するために生じると結論した。

② 表面・界面の振動スペクトル測定としては赤外光と可視光を用いた振動和周波 (VSFG) 分光が広く用いられている。この従来の VSFG 分光でも新しい波長に発生する信号光の強度をそのまま測定するため（ホモダイナミック検出）、二次的非線形感受率の自乗 $|\chi^{(2)}|^2$ のスペクトルを観測しており、分光信号に含まれる分子の情報、すなわち $\chi^{(2)}$ そのものを測定できていない。そこで、我々が開発した HD-VSFG の測定スキームをもとに、広帯域赤外光と可視光を用いて振動和周波分光のヘテロダイナミック測定 (HD-VSFG) を実現させた。この HD-VSFG 法を用いて空気/界面活性剤/水界面の OH 伸縮振動領域の振動スペクトルを測定した。正電荷を有するヘッドグループをもつ CTAB と負電荷を有する SDS を界面活性剤として用いたところ、OH 伸縮振動領域の $\chi^{(2)}$ の虚部のスペクトルの符号が反転することがわかった。これは、水界面の荷電の正負を反映して界面にある水分子の配向が逆転したことを意味しており、いわゆる水のフリップフロップモデルを明確なスペクトル変化として観測することに成功した (図 3)。

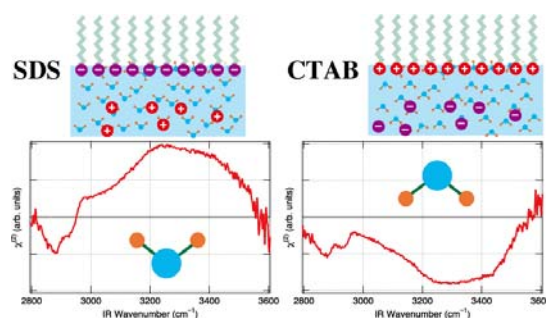


図 3. 帯電した水界面の OH 伸縮振動領域の HD-VSFG スペクトルと水分子のフリップフロップ。

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 16 件)

- ① H. Watanabe, S. Yamaguchi, S. Sen, A. Morita, and T. Tahara, "Half hydration" at the air/water interface revealed by HD-ESFG spectroscopy, polarization SHG,

- and MD simulation,” *J. Chem. Phys.* 132, 144701/1-144701/9. 査読有.
- ② P. Sen, S. Yamaguchi and T. Tahara, “Ultrafast dynamics of malachite green at the air/water interface studied by femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation (TR-ESFG): An indicator for local viscosity.” *Faraday Discussion.* 145, 411-428 (2010), 査読有.
- ③ S. Sen, S. Yamaguchi and T. Tahara, “Different molecules experience different polarity at the air/water interface.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6439 – 6442 (2009), 査読有.
- ④ S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, “Direct evidence for orientational flip-flop of water molecules at the charged interfaces: a heterodyne-detected VSG study,” *J. Chem. Phys.* 130, 204704/1-204704/5 (2009), 査読有.
- ⑤ S. Yamaguchi and T. Tahara, “Novel interface-selective even-order nonlinear spectroscopy,” *Laser & Photonics Reviews*, 2, 74-82 (2008), 査読有.
- ⑥ K. Sekiguchi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, “Femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation (TR-ESFG) spectroscopy: A new method to investigate ultrafast dynamics at liquid interfaces,” *J. Chem. Phys.* 128, 114715-1 – 114715-8 (2008), 査読有.
- ⑦ S. Yamaguchi and T. Tahara, “Coherent acoustic photons in a thin gold film probed by femtosecond surface plasmon resonance,” *J. Raman Spectrosc.* 39, 1703-1706 (2008), 査読有.
- ⑧ S. Yamaguchi and T. Tahara, “Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation: “Up” vs. “down” alignment of interfacial molecules,” *J. Chem. Phys.* 129, 101102-1 – 101102-4 (2008), 査読有.
- ⑨ P. Sen, S. Yamaguchi and T. Tahara. “New insight into the surface denaturation of a protein: An electronic sum frequency generation study,” *J. Phys. Chem. B.* 112, 13473-13475 (2008), 査読有.
- ⑩ S. Yamaguchi and T. Tahara, “ $\chi^{(4)}$ Raman spectroscopy for buried water interfaces,” *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7609-7612 (2007), 査読有.
- ほか 6 件.
- [学会発表] (計 54 件)
- ① S. Yamaguchi (invited), “Interface-selective heterodyne-detected second-order nonlinear spectroscopy,” Mini-workshop on liquid surface, Dec. 3 (2009), Seoul, Korea.
- ② T. Tahara (invited), “Development of New Interface-Selective Nonlinear Spectroscopy and Its Application,” Second Asian Spectroscopy Conference, Nov. 31 – Dec. 2 (2009), Seoul, Korea.
- ③ S. Yamaguchi (invited), “Interface-Selective Heterodyne-Detected Second-Order Nonlinear Spectroscopy,” The Second Asian Spectroscopy Conference, Seoul National University, Nov. 30 (2009), Seoul, Korea
- ④ T. Tahara (invited), “Soft Interface Explored by New Nonlinear Spectroscopy,” International Symposium in Annual Meeting of Spectroscopic Society of Japan, Nov. 16-18. (2009), Tokyo, Japan.
- ⑤ T. Tahara (invited), “New Interface-Selective Electronic Spectroscopy and its Extension to Femtosecond Time-Resolved Measurements,” Frontier in Optics 2009 (OSA’s 93th Annual Meeting) & Laser Science XXV (APS/DLS 25th Annual Meeting). Oct. 11 – 15 (2009), San Jose, CA, USA.
- ⑥ T. Tahara (invited), “Multiplex Electronic Sum-Frequency Generation (ESFG) Spectroscopy and its Extension,” The 8th Conference on Optics of Surfaces and Interfaces (OSI-VIII), September 7-11 (2009), Ischia, Italy.
- ⑦ T. Tahara (invited), “Ultrafast dynamics of malachite green at the air/water interface studied by femtosecond time-resolved electronic sum frequency generation (TR-ESFG): An indicator for local viscosity,” *Faraday Discussion on Frontier in Physical Organic Chemistry*, September 2-4 (2009), Cardiff, UK.
- ⑧ P. Sen, S. Yamaguchi and T. Tahara (invited), “Study of Interfacial Molecule using Novel Non-linear Electronic Spectroscopy,” Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society 2008 (FACSS 2008), September 28- October 2 (2008), Reno, Nevada, USA.
- ⑨ S. Yamaguchi and T. Tahara (invited), “Novel Interface-Selective Even-Order Nonlinear Spectroscopy,” Federation of

Analytical Chemistry and Spectroscopy Society 2008 (FACSS 2008), September 28- October 2 (2008), Reno, Nevada, USA.

- ⑩ T. Tahara (invited), "New even-order nonlinear spectroscopy to explore novel phenomena at liquid interfaces," ICCAS-Peking Univ.-RIKEN Trilateral Symposium on Molecular and Material Sciences, February 27-28 (2008), Beijing, China.
- ⑪ T. Tahara (invited), "Toward the Extreme of Vibrational Spectroscopy," Tokyo International Symposium on Time- and Space-resolved Vibrational Spectroscopy, January 24-25 (2008), Tokyo, Japan.
- ⑫ T. Tahara (invited), "Development of new even-order nonlinear spectroscopy and its application to explore novel phenomena at liquid interfaces" 9th Biennial Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry, January 7-11 (2008), Pune, India.
- ⑬ T. Tahara (invited), "New nonlinear electronic and vibrational spectroscopy for interfaces," 67th Okazaki Conference "Molecular Science and Chemical Biology of Biomolecular Function, November 10 - 12 (2007), Okazaki, Japan,
- ⑭ S. Yamaguchi and T. Tahara (invited), "New interface-specific even-order nonlinear spectroscopy" CLEO-Pacific Rim, August 26-31 (2007), Seoul, Korea.
- ⑮ T. Tahara (invited), "New nonlinear electronic and vibrational spectroscopy to study liquid interfaces," CLEO/QELS 2007, May 6-11 (2007), Baltimore, USA.
- ⑯ S. Yamaguchi and T. Tahara (invited), "Novel interface-selective even-order nonlinear spectroscopy," 11th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, May 7-11 (2007), Tokyo, Japan.

ほか 38 件.

[図書] (計 1 件)

- ① 田原太平 (分担)、“II-2-3-5 偶数次非線形分光”、丸善、現代界面コロイド科学の事典—サンプルから宇宙まで、印刷中。

[その他]

ホームページ

<http://www.riken.go.jp/lab-www/spectroscopy/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田原 太平 (Tahara Tahei)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・主任研究員

研究者番号：60217164

(2) 研究分担者

山口 祥一(Yamaguchi Shoichi)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・専任研究員

研究者番号：60250239

石井 邦彦(Ishii Kunihiko)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・研究員

研究者番号：80391853

渡邊 秀和(Watanabe Hidekazu)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・協力研究員

研究者番号：80301787