時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と 界面ダイナミクスの解明

Development of Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy and Its Application to Interfacial Dynamics

井上 賢一

Ken-ichi Inoue

Interfaces play important roles in various fields such as catalytic chemistry, electrochemistry, biochemistry, and atmospheric chemistry. However, molecular-level understanding of structure and dynamics of their interfaces is still limited due to technical difficulties. Vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy is based on a second-order nonlinear optical process and provides interface-specific information. While conventional homodyne-detected VSFG measures the square of second-order nonlinear susceptibility ($|\chi^{(2)}|^2$), heterodyne-detected (HD-) VSFG enables us to directly measure the imaginary part of $\chi^{(2)}$ ($\text{Im}\chi^{(2)}$), which corresponds to $\text{Im}\chi^{(1)}$ obtained with absorption spectroscopy in bulk. We realized the first time-resolved (TR-) HD-VSFG measurement by combining HD-VSFG spectroscopy and pump-probe technique. This review introduces the principle of TR-HD-VSFG spectroscopy and its applications to interfacial dynamics at the metal, water, and lipid monolayer interfaces.

Keywords: vibrational sum frequency generation spectroscopy, heterodyne detection, time-resolved measurements, interface, ultrafast dynamics

1. はじめに

界面は、2つの異なる物質の境界であり、触媒化学・電気化学・生化学・大気化学といった様々な分野において重要な現象が起こる。そのため、界面における分子の構造やダイナミクスを分子レベルで理解することが、これらの研究において本質的に重要である。しかし、界面の厚みは分子数層と非常に薄く、少数の界面の分子からの情報と圧倒的に多数のバルクの分子からの情報が混在した信号から、界面の情報だけを選択的に得ることは容易ではない。

偶数時の非線形光学効果を利用した分光には、反転対称性の破れた領域からのみ信号が発生し、反転対称性を持つ領域は信号に寄与しないという特長がある¹。そのため、反転対称性が破れている界面を選択的に測定することができる。分子の振動は構造や周囲の環境に対して敏感に変化するため、振動分光は分子科学研究において極めて強力な手法である。2次の非線形光学効果を利用した振動分光が振動和周波発生 (VSFG: vibrational sum frequency generation) 分光法である。VSFG 分光では、周波数 ω_1 の可視光と周波数 ω_2 の赤外光を入射すると和の周波数 ω_3 ($=\omega_1 + \omega_2$) の VSFG 光が界面からのみ発生する (Figure 1)。赤外光が振動モードに共鳴すると VSFG 光の強度が増大するため、界面選択的な振動分光として 1987 年に最初の報告があつて以

来²、界面の分子科学研究に用いられている³。

従来の VSFG 測定は、試料から発生する VSFG 光の強度を測定するホモダイン検出と呼ばれる検出手法で行われてきた。しかし、測定領域に複数の共鳴成分が存在する場合にスペクトルの解釈が一意的に行えないなどの重大な問題があった。この問題を解決する測定が、試料からの VSFG 光と外部信号を干渉させて VSFG 光の強度だけでなく位相も測定するヘテロダイン検出である⁴⁻⁶。この検出法は 1990 年に初めて示され⁷、2009 年には現在広く用いられているフェムト秒パルスを用いたヘテロダイン検出のスキームが報告されている⁸。

著者らは、ヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG: heterodyne-detected VSFG) 分光法による VSFG 光の位相分解測定

Figure 1. Schematic of interface-specific vibrational sum frequency generation spectroscopy.

にポンプ-プローブ法を組み合わせることで、フェムト秒 (10^{-15} 秒) 領域で起こる界面ダイナミクスの時間分解測定を世界で初めて実現した⁹。さらに、バルクの最先端の分光法である二次元赤外 (2D IR) 分光法と対応する 2D HD-VSFG 分光法などを用いてダイナミクスの観点から界面研究に取り組んできた。本稿では、界面で起こる超高速ダイナミクス測定に用いた時間分解 HD-VSFG 分光法の詳細について 2 章で述べた後、この手法で明らかとなった金属表面、水界面、脂質界面のダイナミクスについて 3-5 章でそれぞれ紹介する。

2. 時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法

2.1 ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法

物質に光が入射すると分極 P が誘起される。その分極 P は、物質が光にどのように応答するかを示す物理量である感受率 χ と入射光電場 E を用いて式 (2-1) で表わされる。

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(4)}E^4 + \dots \quad (2-1)$$

超短パルスレーザーなどの高強度電場条件下では、2 次以降の高次の項の寄与が無視できなくなる非線形光学効果が顕著となる。2 つの光 (周波数: ω_1 , ω_2 振幅: E_1 , E_2) によって誘起される 2 次の分極 $P^{(2)}$ は、式 (2-2) のように変形できる。

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)}E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) \\ &= \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \{ \cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t \} \end{aligned} \quad (2-2)$$

この式から、2 次の非線形光学効果によって、入射光の和の周波数 ($\omega_1 + \omega_2$) の光と差の周波数 ($\omega_1 - \omega_2$) の光が発生することが分かる。前者を和周波発生 (SFG: sum frequency generation)、後者を差周波発生 (DFG: different frequency generation)、特に $\omega_1 = \omega_2$ の SFG を第二高調波発生 (SHG: second harmonic generation) と呼ぶ。

次に、2 次の非線形分光の界面選択性について考える。バルクのように反転対称性のある領域において、式 (2-3) で表される 2 次の分極 $P^{(2)}$ は、

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}E^2 \quad (2-3)$$

反転対称操作によって $\chi^{(2)}$ は不変であるが、分極 P と電場 E はベクトルであるため符号が逆転する。その結果、 $P^{(2)}$ は式 (2-4) も同時に満たす必要がある。

$$-P^{(2)} = \chi^{(2)}(-E)^2 = \chi^{(2)}E^2 \quad (2-4)$$

すなわち、反転対称性のある領域では $\chi^{(2)} = 0$ となり、SFG 光や DFG 光は発生しない。一方で、反転対称性の破れた領域では $\chi^{(2)} \neq 0$ となる。そのため、2 次の非線形分光は、反転対称性のある等方的なバルクの寄与を除いて反転対称性の破れた界面を選択的に観測することができる。

2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は振動非共鳴項 $\chi^{(2)}_{NR}$ と振動共鳴項を用いて式 (2-5) で表される。

$$\chi^{(2)} = \chi^{(2)}_{NR} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_n - \omega - i\Gamma_n} \quad (2-5)$$

ここで、 A_n , ω_n , Γ_n はそれぞれ n 番目の振動モードの振幅、減衰定数、共鳴周波数である。入射光に赤外光を用いる VSFG 分光は、赤外光の周波数が共鳴周波数に近づくと $\chi^{(2)}$ の値が大きくなることを利用して、界面選択的な振動分光法として界面研究に広く用いられている³。

SFG 分光には、2通りの検出法がある。従来から行われてきた SFG 光の強度 (I) を測定する検出方法は、ホモダイン検出と呼ばれる。式 (2-6) のように、 I は SFG 光電場 E_S の二乗に比例するため、得られる情報は $|\chi^{(2)}|^2$ であり、複素数である $\chi^{(2)}$ の位相情報は失われる。ホモダイン検出は比較的簡便であるものの、式 (2-5) に含まれる振動共鳴情報を正確に得るには、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルのフィッティングによる解析が必要である。

$$I \propto |E_S|^2 \propto |\chi^{(2)}|^2 \quad (2-6)$$

しかし、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルは振動非共鳴項や複数の振動共鳴項間の干渉により複雑に歪められるため、フィッティングによるスペクトル解釈を一意的に行うことは難しい¹⁰⁻¹³。

ホモダイン検出のスペクトル解釈の任意性は、SFG 光電場 E_S に時間差 T をつけて局所発振子 (LO: local oscillator) で発生させた外部電場 (E_{LO}) を干渉させて検出するヘテロダイン検出によって解決することができる⁴⁻⁶。ヘテロダイン検出で測定する信号は式 (2-7) で表される。

$$\begin{aligned} I &\propto |E_S + E_{LO} \exp(i\omega T)|^2 \\ &= |E_S|^2 + |E_{LO}|^2 + E_S E_{LO}^* \exp(-i\omega T) \\ &\quad + E_S^* E_{LO} \exp(i\omega T) \end{aligned} \quad (2-7)$$

第 3 項 ($E_S E_{LO}^* \exp(-i\omega T)$) の干渉成分は E_S に線形に比例するため、同様の測定を $\chi^{(2)}$ が既知の参照試料に対しても行い $E_{LO}^* \exp(-i\omega T)$ を消去することで、ホモダイン検出では欠落していた位相情報を含めて $\chi^{(2)}$ を測定することができる。このヘテロダイン検出による SFG 光の位相分解測定によって、吸収分光で測定する線形感受率の虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) と直接対応する $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) を実験的に測定することが可能となる。

また、ヘテロダイン検出はスペクトルの正確な解釈を実現する以外にも Figure 2 に挙げるような利点を有している。1 つは、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの符号が、双極子モーメントの向きを反映しているため界面分子の絶対配向を決定することが可能である点である^{8,14}。2 つ目は、外部信号を干渉させることで SFG 光を増幅して高感度に検出することができる点である¹⁵。そのため、2009 年に HD-VSFG 分光法の実用的なスキームが示されて以降⁸、ホモダイン検出に対して優位性を有するヘテロダイン検出は、界面の分子科学研究

Figure 2. Comparison of SFG measurements with (a) homodyne detection and (b) heterodyne detection.

の先進的な測定手法として広がりを見せている。

2.2 時間分解測定

VSFG分光はフェムト秒もしくはピコ秒のパルスレーザーを用いているので、試料を励起する光を追加し、励起光によって誘起された変化をポンプ・プローブ法により時間分解測定することで界面の超高速ダイナミクスを追跡することができる^{16–18}。しかし、ホモダイン検出の光強度測定が抱える問題点は、時間分解測定においてより顕著になる。ホモダイン検出で測定するSFG光強度の変化(ΔI)は、式(2-8)で表される。

$$\begin{aligned}\Delta I &= |\chi^{(2)}(t)|^2 - |\chi_s^{(2)}|^2 \\ &= |\chi_s^{(2)} + \Delta\chi^{(2)}(t)|^2 - |\chi_s^{(2)}|^2 \\ &= \chi_s^{(2)}\Delta\chi^{(2)}(t)^* + \chi_s^{(2)*}\Delta\chi^{(2)}(t) + |\Delta\chi^{(2)}(t)|^2 \\ &\equiv \chi_s^{(2)}\Delta\chi^{(2)}(t)^* + \chi_s^{(2)*}\Delta\chi^{(2)}(t)\end{aligned}\quad (2-8)$$

*は複素共役、 $\chi^{(2)}(t)$ と $\Delta\chi^{(2)}(t)$ は遅延時間 t における $\chi^{(2)}$ と励起光によって誘起された変化成分をそれぞれ表す。通常、 $\Delta\chi^{(2)}(t)$ は定常状態の $\chi^{(2)}$ ($\chi_s^{(2)}$)と比較すると小さいため、ホモダイン検出測定で得られる時間分解スペクトルは、 $\Delta\chi^{(2)}(t)$ と $\chi_s^{(2)}$ の交差項が支配的となる。つまり、これらの時間分解スペクトルは単純な物理的意味を持っていないので、簡単には解釈することができない。

一方で、ヘテロダイン検出では、励起光ありとなしの差として励起光の誘起する変化成分の虚部($\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t)$)を直接測定する。

$$\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t) = \text{Im}\chi^{(2)}(t) - \text{Im}\chi_s^{(2)}\quad (2-9)$$

得られた $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t)$ スペクトルは、 $\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$ で表されるバルクの過渡吸収スペクトルと同様に解釈することができる。さらに、 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t)$ スペクトルの励起波数依存性を測定し、2次元分光へと拡張することで2D HD-VSFGスペクトルを得ることもできる^{19–25}。2D HD-VSFG分光法は、バルク研究で用いられている超高速分光の中で最先端の分光法である2D IR分光法²⁶と対応する界面の分光法である。このように、ヘテロダイン検出測定は、時間分解測定において特に

強みを発揮する検出法である^{27,28}。

2.3 実験装置

VSFG測定は、可視光と赤外光の2つの光で測定を行うが、これらの光を同軸で用いる光学配置²⁹と非同軸で用いる光学配置^{8,21}の2通りがある。ヘテロダイン検出により式(2-7)の干渉成分を抜き出すためには、2つのVSFG光に時間差 T をつける必要がある。同軸の光学配置では、光路に楔形の位相変調板を挿入して位相変調板の屈折率の波長依存性を利用して時間差 T をつける。しかし、すべての光が同軸であるため時間差 T は小さく、1本のスペクトル測定から干渉成分を抜き出すことは通常できない。そこで、位相変調板の光路への挿入距離を変化させて時間差 T を変調させることで、時間差 T に依存して変化する干渉成分のみを抜き出す。すべての光が同軸のため、時間差 T は位相変調板のみによって決まり、試料の位置が変わっても時間差 T は不変である。同軸の光学配置は、超高真空チャンバー中の試料測定のように、試料と参照試料の位置を波長オーダーで制御することが難しい測定の場合に有利である。一方で、非同軸の光学配置では、LOとなるVSFG光だけ石英板などを通過させることで空気との屈折率の違いを利用して2つのSFG光にピコ秒の時間差 T を設定することができる。そのため、周波数領域で得られたスペクトルを時間領域に逆フーリエ変換することで干渉成分のみを1本のスペクトルのみから抜き出すことができる。この測定では、試料の位置によって時間差 T が変化するため、試料と参照試料の位置を波長オーダーで制御する必要がある。光学配置の詳細について、3章で用いた同軸の光学配置と4・5章で用いた非同軸の光学配置を例に説明する。

同軸の光学配置で用いた光源をFigure 3 (a)に示す。チタンサファイアレーザーの再生増幅器の出力(中心波長800 nm, パルス幅130 fs, 強度1.8 W, 繰り返し1 kHz)をビームスプリッターにより2つに分けた。一方は、回折格子とスリットを用いて狭帯域の可視光(ω_1 : パルス幅1 ps, 強度15 mW)に変換し³⁰, もう一方は、光パラメトリック増幅(OPA)過程とAgGaS₂結晶によるDFG過程を用いて広帯域の赤外光(ω_2 : パルス幅150 fs, 強度7 mW)を発生させた。可視光の光路にBBO (β -BaB₂O₄)結晶を追加し、発生した400 nmのSHG光を時間分解測定の励起光(ω_{pump} : パルス幅150 fs)として用いた。Figure 3 (b)に示す光学配置において、Figure 3 (a)で準備した可視光と赤外光を同軸に調整した後、LiNbO₃結晶を通過させてLOとなるVSFG光を発生させた。さらに、BaF₂でできた楔形の位相変調板の対を挿入し、2つのVSFG光に時間差 T をつけた。すべての光は同軸で試料に入射し2つ目のVSFG光を発生させ、分光器とCCD検出器を用いて干渉信号を検出した。位相変調板の挿入距離 d を変えながら複数のスペクトルを測定し、挿入距離 d により変調する時間差 T に

Figure 3. (a) Light source and (b) optical configuration of the collinear HD-VSFG spectrometer.

依存した成分のみを抜き出した。同様の測定を参照試料である z-cut 水晶に対して行い、それぞれの抜き出した干渉信号を用いて試料から発生する VSFG 光の振幅と位相を決定した。

次に、非同軸の光学配置で用いた光源を Figure 4 (a) に示す。チタンサファイアレーザーの再生増幅器の出力（中心波長 795 nm, パルス幅 80 fs, 強度 5.0 W, 繰り返し 1 kHz）を、ビームスプリッターにより 3 つに分けた。まず、バンドパスフィルターにより狭帯域の可視光 (ω_1 : バンド幅 24 cm^{-1}) に変換し、次に、OPA 過程と AgGaS₂ 結晶による DFG 過程を用いて広帯域の赤外光 (ω_2 : バンド幅 300 cm^{-1}) を発生させた。DFG 過程に用いたアイドラー光から BBO 結晶で SHG 光を発生させ、レーザー出力の一部と共に KTP (KTiOPO₄) 結晶に集光した。KTP 結晶で DFG 過程により発生した赤外光 (ω_{pump}) を時間分解測定の励起光として用いた。KTP 結晶の角度を変えることで、位相整合条件によって励起光の波数を Figure 5 (a) のように自在に変化させることが可能である。試料位置に置いた z-cut 水晶から発生する可視光・赤外光・励起光の 3 次の非線形信号を測定し、測定の時間分解能は 200 fs と見積もった (Figure 5 (b))。Figure 4 (b) には、非同軸の光学配置を示す。まず、Figure 4 (a) で準備した可視光と赤外光を y-cut 水晶に集光し、発生した VSFG 光を LO として用いた。すべての光は凹面鏡を用いて試料に再集光した。LO のみ 2 mm の石英板を通過させることで 2 つの VSFG 光に 3.3 ps の遅延時間をつけることができる。分光器と CCD 検出器を用いて

Figure 4. Optical scheme of the non-collinear HD-VSFG spectrometer with beamsplitter (BS), variable neutral density filter (VND), longpass dichroic mirrors (DM1 and DM2), bandpass filter (center at 795 nm, 1.5-nm bandwidth) (F1), longpass filters (F2, F3, and F4), signal (S), idler (I), frequency-doubled idler (2I). (a) Light source and (b) optical configuration of HD-VSFG measurements. Reproduced from ref. 21 with a permission from American Institute of Physics.

Figure 5. (a) ω_{pump} spectra generated in Figure 4(a). (b) Temporal trace of the third-order nonlinear signal of $\omega_1 + \omega_2 + \omega_{\text{pump}}$ generated at the z-cut quartz, which was measured with changing the ω_{pump} delay. Reproduced from ref. 21 with a permission from American Institute of Physics.

周波数領域で検出したスペクトルを時間領域に逆フーリエ変換し、干渉成分のみを抜き出した。参照試料として $\chi^{(2)}$ が既知の z-cut 水晶を用いた同様の測定で得られた干渉成分との比をとることで試料から発生する VSFG 光の振幅と位相を決定した。試料と参照試料は、高さセンサーを用いて 1 μm の精度で同じ位置になるように制御して測定を行った。特に、液体の測定においては、蒸発により試料位置が常に変化するため、高さセンサーを用いたフィードバックによる試料位置の微調整が不可欠である。

3. 金属表面の吸着種のダイナミクス

金属表面上の分子吸着系では、基板の金属が連続的な電子状態を持つため、吸着種の運動と金属中の電子励起（電子-正孔対生成）とが強く結合している³¹。したがって、金属触媒やその被毒など金属表面上での反応の理解には、吸着種の運動の詳細を知ると共に、それらがどのように金属電子と相互作用しているかという金属表面における電子-格子相互作用を明らかにすることが不可欠である。

ホモダイン検出では、試料から発生する VSFG 光電場の時間積分を測定する。一方で、ヘテロダイン検出を用いて VSFG 光電場の振幅だけでなく位相も同時に測定すると、時間領域の VSFG 光電場を再構築することができる。再構築した VSFG 光電場に時間窓をかけたフーリエ変換でスペクトログラムに変換することで、VSFG 光電場の瞬時的な変化を明らかにすることができる。励起光の照射がない場合、Figure 6 (a) に示すように赤外光に誘起された振動コヒーレンスが一定の振動数で緩和する自由誘導減衰 (FID: free induction decay) が確認される。一方で、Figure 6 (b) のように FID の間に励起光が入射すると、振動コヒーレンスが変調を受けた自由誘導減衰 (PFID: perturbed free induction decay) が観測され、スペクトログラムによって瞬時的な振動数や振幅の変化を解析することができる³²。ホモダイン検出で測定した FID と PFID に対応するスペクトルには、Figure 6 (c) (d) に示すように、時間平均として振動数や強度の変化が観測されるが、瞬時的な変化を議論することはできない。

Heterodyne detection

Figure 6. Schematic of the vibrational coherence (polarization) analysis of (a) free induction decay (FID) and (b) perturbed free induction decay (PFID) by HD-VSFG measurements. Retrieved vibrational coherence was converted to spectrogram by the time-shifted Fourier transformation. Vertical and horizontal axes represent frequency and time from IR pulse, respectively. Pulse timings are also shown at the top. Homodyne-detected VSFG spectra corresponding to (c) FID and (d) PFID.

VSFG 光電場の振幅と位相を用いて振動コヒーレンスを再構築する解析手法により、超高真空チャンバー中の Cu(100) 表面に吸着した一酸化炭素 (CO) 分子を対象として、Cu 基板の紫外光照射により誘起される CO 分子の脱離・拡散ダイナミクスの測定を行った。2.3 で述べた通り、超高真空チャンバー中では試料と参照試料の位置を波長オーダーで制御することが難しいため、Figure 3 で示す同軸の光学配置を用いた。Figure 7 (a) (上) に 170 J/m^2 の 400 nm 励起光を Cu 基板に照射したときの基板電子温度を示す。基板電子温度は、励起光照射により瞬時に約 $5,000 \text{ K}$ まで上昇する。この高温基板電子と CO 分子の非断熱結合により、低波数の Cu 基板と CO 分子間の束縛並進振動 (31 cm^{-1})・束縛回転振動 (287 cm^{-1})・Cu-CO 伸縮振動 (344 cm^{-1}) が励起され、CO 分子の脱離・拡散が誘起される^{33,34}。励起光と比較すると、VSFG 光を発生させる可視光はパルス幅がピコ秒であるため尖頭値が小さく、赤外光は光子エネルギーが小さい。そのため、可視光と赤外光の CO 分子の脱離・拡散への寄与は無視できる。Figure 7 (a) (下) に、再構築した C-O 伸縮振動の FID (黒) と赤外光の 0.3 ps 後に励起光が入射した PFID (赤) を示す。PFID の FID からの振動数シフトの時間変化 (Figure 7 (b) (上)) は、 $15 \sim 80 \text{ J/m}^2$ においては、励起光強度に応じた低波数シフトが観測された。これは、C-O 伸縮振動と非断熱結合によって励起された束縛並進振動・束縛回転振動との非調和結合に帰属される^{32,35}。一方で、脱離や拡散が顕著に起こる 170 J/m^2 においては、励起直後は低波数シフトを示すが、続いて高波数シフトが観測された。Cu-CO 伸縮振動が励起されると、C-O 伸縮振動の振動数は Cu 基板上の振動数 ($2,080 \text{ cm}^{-1}$) から気相中の振動数 ($2,143 \text{ cm}^{-1}$) へと高波数シフト

Figure 7. (a) (Top) Time dependence of electron temperature calculated from the two temperature model for pump fluence of 170 J/m^2 . (Bottom) Retrieved C-O stretching vibrational coherence for without (black) and with (red) pump pulse irradiated 0.3 ps after IR pulse. (b) Pump-fluence dependence of (top) frequency shift estimated from the time-shifted Fourier transform of the C-O stretching vibrational coherence, and (bottom) the ratio of the vibrational coherence amplitude with and without pump pulse irradiation. Reproduced from ref. 29 with a permission from American Physical Society.

トする。そのため、高強度励起条件下で観測された高波数シフトは、Cu-CO 伸縮振動励起により誘起された CO 分子の脱離・拡散の前駆状態を直接反映していると結論した。また、PFIDとFIDの強度比の時間変化 (Figure 7 (b) (下)) からは、励起光強度に応じて緩和が促進されていることが明らかとなった。これらの C-O 伸縮振動の瞬間的な振動数と強度の変化に Langevin シミュレーションに基づいた数値解析を組み合わせることで、基板電子との相互作用により誘起されるフェムト秒領域での CO 分子の角度・基板からの距離の分布の時間変化を明らかにし、分子レベルでの脱離・拡散過程の描像を得ることに成功した²⁹。

4. 空気/水界面のダイナミクス

4.1 定常状態

水は、沸点や表面張力など他の液体と大きく異なる物性を示す。これらの特異的な物性は、水分子間に張り巡らされた水素結合に起因しているが、この水素結合ネットワークは界面で突然途切れる。界面の水は、生体膜機能³⁶や“on-water”触媒反応³⁷などにおいて重要な役割を果たしていると考えられている。そのため、界面で水素結合ネットワークが途切れることが、界面の水の構造やダイナミクスにどのように影響するかを明らかにすることは重要である。

Figure 8 に空気/水界面で HD-VSFG 分光法を用いて測定した定常状態の $\chi^{(2)}$ スペクトルを示す³⁸。振動共鳴を表す $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルには、 $\sim 3,450\text{ cm}^{-1}$ と $\sim 3,700\text{ cm}^{-1}$ に負と正の符号を持つバンドが観測される。OH 伸縮振動において、より強い水素結合を形成すると酸素原子と水素原子の距離が伸び、振動数は低くなる³⁹。さらに、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの符号が分子の絶対配向を直接反映していることを踏まえて⁸、それぞれ水素分子を下 (水相側) に向けて配向した水素結合をした OH 伸縮振動 (HB OH) と水素原子を上 (空気側) に向けて配向した水素結合をしていない OH 伸縮振動 (free OH) に帰属される^{40–42}。界面に単層しかない free OH が観測される $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは、HB OH バンドしか観測されないバルクの水のスペクトルとは大きく異なっている。

以下、これまで時間分解 HD-VSFG 分光法を用いて明らかになった HB OH と free OH の超高速水素結合ダイナミク

Figure 8. Real (black) and imaginary (red) parts of $\chi^{(2)}$ spectra measured at the air/H₂O interface. Reproduced from ref. 38 with a permission from American Chemical Society.

スを取り上げる。

4.2 水素結合 OH のダイナミクス

界面の HB OH の振動数による水素結合ダイナミクスの違いは、時間分解スペクトルの励起波数依存性によって明らかにすることができる。水の OH 伸縮振動の振動数は、水素結合の組み換えや揺らぎによって絶えず振動数が変化しているため、時間分解スペクトルに観測されるスペクトル拡散は水素結合ダイナミクスを反映している³⁹。

これまで、2D HD-VSFG 分光法を用いた空気/水界面の超高速振動ダイナミクス測定では、HB OH のスペクトル拡散は振動数に依らず数百フェムト秒以内に完了すると結論されていた⁴³。しかし、その後ドイツのグループが同様の実験を行い、 $3,500\text{ cm}^{-1}$ を励起した場合には、界面特有の極めて遅いダイナミクスを見せる HB OH が存在すると報告した^{44,45}。このように空気/水界面の構造やダイナミクスに関して共通の理解が得られていなかった。これらの実験結果の違いは励起光のバンド幅と強度の違いに起因する可能性があると考え、励起光に細心の注意を払った上で、HB OH バンドの低波数領域 ($3,300\text{ cm}^{-1}$)・高波数領域 ($3,500\text{ cm}^{-1}$) を選択的に励起してダイナミクス測定を行った。

Figure 9 (a) (b) にそれぞれ $3,300\text{ cm}^{-1}$ と $3,500\text{ cm}^{-1}$ の励起光を用いて観測された時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。励起直後の遅延時間 0.0 ps に観測される正 (赤) の信号とより低波数の負 (青) の信号は、それぞれ HB OH の $\nu = 0 \rightarrow 1$ のブリーチと非調和結合により低波数シフトした HB OH のホットバンド ($\nu = 1 \rightarrow 2$) に帰属される。ブリーチ信号は HB OH バンドよりも幅が狭いことから、HB OH バンドのブロードなバンド幅は OH 伸縮振動の不均一性を

Figure 9. Time-resolved $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra with (a) $3,300$ and (b) $3,500\text{ cm}^{-1}$ excitations. The steady-state $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum and the pump spectrum are shown at the top of each figure. Reproduced from ref. 38 with a permission from American Chemical Society.

反映していることを示している。また、励起直後に free OH 領域においても過渡信号が観測されているため、HB OH と free OH は非調和結合していることが明らかとなった^{43,46}。遅延時間とともに正のブリーチ信号はスペクトル拡散により HB OH バンド全体へと拡散し、遅延時間 0.5 ps 以降は、 $<3,500\text{ cm}^{-1}$ と $>3,500\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ正と負の信号が観測される。これは、試料の励起光エネルギー吸収による温度上昇の結果、水素結合が弱まり HB OH バンドが高波数シフトする熱化によって説明することができる⁴⁷。

Figure 10 (a) には、励起波数依存性を比較するために規格化した時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。励起直後は、励起光の波数の違いを反映してブリーチ信号のピーク振動数・バンド幅が明確に異なる。その後、スペクトル拡散によりブリーチ信号は HB OH バンド全体へとスペクトル拡散する。その結果、1.0 ピコ秒後にはほとんど同一のスペクトルが観測された。この実験結果は、スペクトル拡散がフェムト秒領域で進行していることを示している。対応する MD シミュレーションによっても、この観測結果を支持する結果が得られた。また、ドイツのグループが極めて遅いダイナミクスが存在する根拠としたスペクトルは、励起光強度を上げると著者らのグループでも同様に観測されたことから、これらのスペクトルは強励起によって顕著になった熱化スペクトルに由来すると結論した。このように励起条件を精密に制御した実験から HB OH のスペクトル拡散は振動数によらず数百フェムト秒以内に完了することが明らかとなった。Figure 10 (b) には、時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルにおいて熱化の影響をあまり受けていないとみなせる $\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ の強度の時間変化を示す。フィッティングの結果、 $3,300\text{ cm}^{-1}$ と $3,500\text{ cm}^{-1}$ で励起した時間変化は、それぞれ $0.39 \pm 0.04\text{ ps}$ と $0.35 \pm 0.03\text{ ps}$ で減衰しており、HB OH は励起波数によらず $\sim 0.4\text{ ps}$ で振動緩和するこ

Figure 10. (a) Comparison of the time-resolved $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra with $3,300\text{ cm}^{-1}$ (black) and $3,500\text{ cm}^{-1}$ (red) excitations. The two spectra at each time delay are scaled at the maximum intensities. (b) Time evolution of the area intensity of the $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra at around the zero crossing frequency at 1.5 ps (near $3,500\text{ cm}^{-1}$). Reproduced from ref. 38 with a permission from American Chemical Society.

とが明らかとなった。この値は、バルクの HB OH の振動緩和時間 ($0.26 - 0.35\text{ ps}$ ^{45,48,49}) と比較して、ほとんど同じかわずかに長い程度である。以上のことから、水素結合ネットワークが途切れることによる界面の HB OH の水素結合ダイナミクスへの影響は、非常に効率よく遮蔽されていると結論した³⁸。

4.3 Free OH のダイナミクス

ここまで HB OH は、界面であってもバルクと同様の超高速水素結合ダイナミクスを示すことを述べた。疎水性界面にのみ存在する free OH は、界面の疎水性を示す指標として用いられており、界面の特異性と密接に関連している。最も基本的なダイナミクスである free OH の振動緩和を時間分解 HD-VSFG 分光法を用いて測定した。Figure 11 (a) に示すように、振動励起された free OH の緩和過程には、i) HB OH もしくは ii) 変角振動の倍音への分子内エネルギー移動と iii) 分子の回転により励起された free OH が HB OH に変化する 3 つの機構が考えられる。それぞれの寄与を区別するためには、 H_2O 分子と HOD 分子とで振動エネルギー準位が異なる (Figure 11 (b)) ことを利用した同位体希釈

(a) Possible mechanisms of vibrational relaxation of free OH

(b) Energy diagram of H_2O and HOD

Figure 11. (a) Three possible relaxation pathways for the vibrationally excited free OH. Intra-molecular energy transfer from the excited free OH to (i) HB OH and (ii) bend overtone, and (iii) reorientation of the topmost water molecule. (b) The vibrational energy levels of (i) H_2O and (ii) HOD. Reproduced from ref. 51 with a permission from Nature Research.

による実験が有効である⁵⁰。H₂O分子はfree OHとHB OH・変角振動の倍音のエネルギー準位が近接しているが (Figure 11 (b) (i)), HOD分子ではfree OHとHB OD・変角振動の倍音とのエネルギー差が大きくなるため (Figure 11 (b) (ii)), 励起されたfree OHの他の振動モードへのエネルギー移動による緩和はHOD分子の方がH₂O分子よりも抑制される。一方で、H₂O分子とHOD分子では、分子の回転による緩和は変化しない。そのため、同位体希釈でH₂O分子とHOD分子の割合を変化させた実験により振動緩和機構を明らかにすることができる。

Figure 12 (a) (b) に、空気/H₂O界面と空気/同位体希釈水 (H₂O/HOD/D₂O = 1/2/1) 界面において、free OHバンドを選択的に励起して測定した時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。H₂O界面と同位体希釈水界面では、信号強度に違いがあるもののよく似た時間変化を示す。まず、遅延時間 0.0 ps において、3,700 cm⁻¹ の負の信号、3,500 cm⁻¹ の正の信号、3,400 cm⁻¹ 以下の負の信号が観測された。3,700 cm⁻¹ の負の信号と 3,400 cm⁻¹ 以下の負の信号は、それぞれ free OH の $\nu = 0 \rightarrow 1$ のブリーチと free OH と HB OH との非調和結合による HB OH バンドの低波数シフト^{43,46} に帰属される。非調和結合による HB OH バンドの低波数シフトは、3,500 cm⁻¹ にも正の信号を生じる。さらに、free OH のホットバンド ($\nu = 1 \rightarrow 2$) の寄与も考慮すると、3,500 cm⁻¹ の正の信号は free OH と HB OH との非調和結合と free OH のホットバンドで説明することができる。次に、遅延時間が経つにつれて、HB OH 領域の <3,500 cm⁻¹ と >3,500 cm⁻¹ に正と負の信号が現れるが、HB OH の水素結合ダイナミクスでも述べたように、励起光エネルギーによる熱化の影響である⁴⁷。そして、さらに遅い遅延時間ではこの熱化スペクトルが支配的となる。

Free OH の振動緩和ダイナミクスを定量的に議論するには、徐々に支配的となる熱化スペクトルの影響を取り除く必要がある。特異値分解 (SVD: Singular value decomposition) を用いると、時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを独立なスペクトルと時間変化に分離することができる^{25,52,53}。Figure 12 の時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは、SVD 解析により 2 つの成分に分解され、Figure 13 にそれらのスペクトルと時間変化を示す。成分 1 と成分 2 はそれぞれ励起状態の free OH に起因するスペクトルと熱化スペクトルに帰属できる。指数関数で減衰する成分 1 の時定数が free OH の振動緩和時間 (T_1) に対応しており、空気/H₂O界面と空気/同位体希釈水界面ではそれぞれ 0.87 ± 0.06 ps と 0.84 ± 0.09 ps であった。HB OH の 0.4 ps³⁸ と比較すると非常に長く、free OH が界面でエネルギー的に孤立していることを反映している。さらに、free OH の T_1 は同位体希釈によってほとんど変化しないことが明らかとなった。つまり、励起された free OH は、分子内の他の振動モードへのエネルギー移動ではなく最表面の水分子の回転により HB OH になることで緩和し

ていることを示している。これまで、ホモダイン検出時間分解 VSFG 分光法を用いた測定では、エネルギー移動による振動緩和が顕著であることが報告されていた^{54,55}。しかし、熱化スペクトルを分離する SVD 解析はホモダイン検出で得られるスペクトルには適用できないため、熱化スペクトルの影響を受けてこのような結論に至ったと考えられる。また、成分 2 は、空気/H₂O界面と空気/同位体希釈水界面ではそれぞれ 1.13 ± 0.09 ps と 1.24 ± 0.15 ps の時定数で指数関数的に増加した。つまり、熱化は同位体希釈することわずかに遅くなっており、free OH の励起エネルギー

Figure 12. Time-resolved $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra from -3.0 to 6.0 ps obtained with selective excitation of the free OH, (a) neat H₂O and (b) isotopically diluted water (H₂O/HOD/D₂O = 1/2/1) interfaces. The steady-state $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum and the spectrum of the pump pulse are also shown at the top, for comparison. Reproduced from ref. 51 with a permission from Nature Research.

Figure 13. (a) (c) The spectra and (b) (d) the temporal profiles of the two major components obtained from SVD analysis of the time-resolved $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra from -0.2 ps to 6.0 ps: (a) (b) neat H₂O and (c) (d) isotopically diluted water (H₂O/HOD/D₂O = 1/2/1). Reproduced from ref. 51 with a permission from Nature Research.

の最終的な緩和には free OH の励起状態と基底状態の間にある他の振動モードの振動準位が関与していることを示唆している。

バルクの水分子の回転は、水素結合の切断と再形成により水素結合を組み替える機構で進行し^{56,57}、その時定数は偏光依存性の測定から 2.5 ps と見積もられている^{58,59}。一方で、界面の水分子の回転は、水素結合を組み替えることなく拡散的に進行し、その時定数は水素結合を組み替えるよりも短いことが理論研究によって予測されていた^{60,61}。ここで得られたサブピコ秒の時定数は、界面の水分子の回転機構の予測を支持する結果である。そのため、振動励起された free OH は、最表面の水分子のバルクとは異なる拡散的な回転により緩和すると結論づけた⁵¹。

5. 脂質界面のダイナミクス

5.1 界面水の水素結合ダイナミクス

生体膜は、主に疎水性の炭化水素鎖と親水性のヘッドグループを持つ脂質によって構成されており、細胞の境界として内部の環境を適切に保つ役割を果たしている。生体膜に埋め込まれたタンパク質や生体膜自身の機能活性には、生体膜の水和構造が密接に関連することが知られている^{62,63}。そのため、脂質界面の水の構造やダイナミクスの研究は、2D IR 分光法などの手法を用いて、脂質の逆ミセルやラメラ構造に含まれる水の量を制限してバルクの水の寄与を減らすことで行われてきた^{64–68}。一方、2D HD-VSFG 分光法は、水和条件の制限を受けることなく脂質界面のダイナミクスを選択的に測定することができる^{22,23}。

ヘッドグループにアニオン性のリン酸基とカチオン性のコリン基をもつ両性イオン脂質は生体膜に最も多く含まれる脂質である。Figure 14 (a) に示す両性イオン脂質 DPPC (1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine) を用いて、同位体希釈した水 ($\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}/\text{D}_2\text{O}=1/8/16$) 界面に脂質単分子膜を作製した。 H_2O の OH 伸縮振動バンドは、変角振動の倍音とのフェルミ共鳴などの分子内・分子間結合により複雑となるが、同位体希釈した水を用いて変角振動の振動数をシフトさせることで分子内・分子間結合を抑制するこ

とができる^{11,69}。Figure 14 (b) (黒) に示す DPPC / 水界面の定常状態 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは、 $3,300\text{ cm}^{-1}$ をピークとする正の符号を持つ OH 伸縮振動バンドが観測された。正の符号は、水分子が水素分子を上向きに配向していることを示している⁸。DPPC 界面のスペクトルは、ヘッドグループがリン酸基のみの脂質 DPPG (1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphorylglycerol, Figure 14 (a)) 界面のスペクトル (Figure 14 (b) (青)) と比較すると $3,400\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ の強度が明確に弱い。そのため、DPPC 界面には、ヘッドグループがコリン基のみの脂質 DPTAP (1,2-dipalmitoyl-3-trimethylammonium propane, Figure 14 (a)) 界面で観測されるコリン基に対して水素を下向きに配向した負のバンド (Figure 14 (b) (赤)) の寄与が隠れていることを示唆している。この定常状態の測定を元に、両性イオン脂質/水界面ではリン酸基とコリン基の近傍に別々の水和構造が作られ、それぞれに配向が異なる水分子が存在していると結論されていた⁷⁰。しかし、その後発表された MD シミュレーションの研究には、このような異なる水分子の構造を支持するものの^{71,72}とそうでないもの^{73–75}があり、両性イオン脂質/水界面の水和構造に関して議論が続いていた。2D HD-VSFG 分光法を用いることで、ダイナミクスの観点から両性イオン脂質単分子膜界面の水和構造を明らかにすることができる。

Figure 15 に DPPC / 水界面で測定した 2D HD-VSFG スペクトルを示す。縦軸が励起波数、横軸がプローブ波数であり、時間分解 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの励起波数依存性を示している。遅延時間 0.0 ps のスペクトルに着目すると、このスペクトルには低波数側から正 (A)、負 (B)、正 (C) の符号をもつ 3 つのピークが観測された。ピーク A、B は、それぞれ正の符号を持つ OH 伸縮振動バンドのホットバンド ($\nu = 1 \rightarrow 2$ 遷移)、 $\nu = 0 \rightarrow 1$ 遷移のブリーチに帰属される。ピーク C は、定常スペクトル (Figure 14 (b) (黒)) が正のバンドのみで構成されているとすると解釈することができない。一方で、定常スペクトルの正のバンドに負のバンドが埋もれている場合、ピーク C はこの負のバンドのブリーチとして解釈することができる。これらの正と負のバンドは、それぞれリン酸基とコリン基の近傍で水素を上向きと下向きに配向した水分子に帰属することができ、ダイナミクスの観点から両性イオン脂質/水界面における異なる水和構造の共存を強く支持する結果である。遅延時間 0.1, 0.3 ps において、ピーク B が OH 伸縮振動バンド全体へとスペクトル拡散し、ピーク A と C は消失した。遅延時間 0.7 ps 以降は、励起光エネルギーの熱化による温度上昇に対応して OH 伸縮振動バンドが高波数シフトし、2D HD-VSFG スペクトルの高波数側に正の信号が徐々に観測された⁴⁷。

水素結合ダイナミクスは、不均一幅で広がる OH 伸縮振動バンドの 2 次元スペクトルに観測されるブリーチのピー

Figure 14. (a) Chemical structures of a zwitterionic lipid (DPPC), an anionic lipid (DPPG), and a cationic lipid (DPTAP). (b) Imaginary parts of the steady-state $\chi^{(2)}$ spectra of the DPPC/HOD- D_2O (black), DPPG/HOD- D_2O (blue), and DPTAP/HOD- D_2O (red) interfaces. Reproduced from ref. 23 with a permission from American Chemical Society.

Figure 15. 2D HD-VSFG spectra of the DPPC/water interface from 0.0 to 0.7 ps. Vertical and horizontal axes are the frequencies of the IR pump (ω_{pump}) and the IR probe of VSFG (ω_{IR}), respectively. The color scale of $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ is shown in the upper right. The steady-state $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum is shown at the top. White markers stand for the peak ω_{IR} frequencies of the lobe B at each pump frequency. White solid lines are fits for the white markers and correspond to the center line slope (CLS). Reproduced from ref. 23 with a permission from American Chemical Society.

ク波数を結んだ CLS (center line slope, Figure 15 白線) の傾きを用いて評価することができる⁷⁶。測定の時間分解能を考慮しない場合、励起直後の CLS は 2 次元スペクトルの対角線上にあり、値は 1 である。その後、水素結合の揺らぎや組み換えによるスペクトル拡散によって徐々に垂直に近づき、値は最終的には 0 となる。例えば、2D HD-VSFG 分光法を用いてコリン基を持つ脂質 DPTAP とリン酸基を持つ脂質 DPPG の脂質単分子膜/水界面で得られる遅延時間 0.0 ps の CLS は、それぞれ 0.29 ± 0.04 と 0.80 ± 0.03 である²²。この CLS の違いは、バルクで ~ 60 fs の超高速で進行すると報告されている水素結合の揺らぎの違いで説明することができる⁷⁷。DPTAP 界面では時間分解能 (200 fs) 以内にバルクの水のような超高速の水素結合の揺らぎを示すため CLS は小さい値を示すが、DPPG 界面ではリン酸基と水分子間の水素結合により水素結合の揺らぎが抑制され CLS は大きな値を示すと結論することができる。一方で、DPPC 界面の遅延時間 0.0 ps における 2D HD-VSFG スペクトルの CLS は 0.15 ± 0.02 という小さな値である。これまでの議論に基づくと、DPPC のリン酸基周りの水分子は DPPG

Figure 16. Schematic of the hydrogen-bond dynamics of the zwitterionic lipid (DPPC), anionic lipid (DPPG), and cationic lipid (DPTAP)/water interfaces. 2D HD-VSFG spectroscopy revealed the existence of the cooperative effect on the hydrogen-bond dynamics at the zwitterionic lipid/water interface.

のリン酸基周りの水分子と異なり、バルクの水と同様に極めて速く揺らいでいることを示している。これは、DPPC のリン酸基の近傍にはコリン基が存在するため、水素結合の揺らぎが誘起されていると考えられる。この結果から、両性イオン脂質界面において官能基の協奏的な効果が存在することが明らかとなった (Figure 16)²³。

5.2 極低濃度オゾンによる酸化ダイナミクス

呼吸をつかさどる器官である肺は、多くの肺胞によって構成されている。呼吸時には、肺胞を拡大・収縮させることで酸素を取り込むとともに二酸化炭素を排出している。この肺胞の表面は、表面張力を下げるために肺サーファクタントと呼ばれる主に脂質から成る単分子膜で覆われている^{78,79}。最近、肺サーファクタントに含まれている炭化水素鎖に二重結合を持つ不飽和脂質分子が、空气中に存在する程度の極低濃度オゾンによっても反応することを示唆する結果が報告されている^{80,81}。しかし、反応生成物を含めて反応機構の詳細は明らかになっていなかった。

飽和リン脂質 DPPC (16:0-16:0 PC, Figure 17 (a)) と不飽和リン脂質 POPC (1-palmitoyl-2-oleoyl-glycero-3-phosphocholine, 16:0-18:1 PC, Figure 17 (b)) を用いて、面積一定・表面圧 30 mN/m の条件下で重水 (D_2O) 上に形成した単分子膜にオゾンを経験したときの表面圧の時間変化を Figure 17 (c) に示す。DPPC 単分子膜は一定の表面圧を示す一方で、POPC 単分子膜ではいったん表面圧が上昇しその後緩やかに減少した。このように、POPC 単分子膜がオゾン曝露によって何らかの反応を起こしていることは明らかであるが、表面圧の測定だけでは反応機構を議論することはできない。そこで、反応の分子レベルでの情報を得るため、分子構造に敏感な $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを時間分解 HD-VSFG 分光法を用いて測定した。

Figure 18 (a) には、オゾン曝露によって観測された時間分解 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。オゾン曝露前の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルには、4 つの負のピークと 1 つの正のピークが観測される。それぞれ $2,850\text{ cm}^{-1}$ と $2,876\text{ cm}^{-1}$ のピークはメチレン基の対称伸縮振動 ($\text{CH}_{2,\text{ss}}$) と末端メチル基の対称伸縮

Figure 17. Chemical structures of (a) a saturated phospholipid DPPC and (b) an unsaturated phospholipid POPC. (c) Temporal profiles of the ozone concentration (blue) and the surface pressure (π) of the DPPC (red) and POPC (black) monolayers on water. Reproduced from ref. 82 with a permission from American Chemical Society.

Figure 18. (a) Time-resolved $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the POPC/ D_2O interface during the ozone exposure. (b) Peak intensity ratio of $\text{CH}_{3,\text{ss}}$ and $\text{CH}_{2,\text{ss}}$, (c) the peak frequency of the Fermi resonance band, and (d) the $\text{CH}_{\text{vinylene}}$ intensity are plotted as a function of the ozone exposure time. Reproduced from ref. 82 with a permission from American Chemical Society.

振動 ($\text{CH}_{3,\text{ss}}$), $2,936 \text{ cm}^{-1}$ のブロードな負のピークはメチレン基 ($\text{CH}_{2,\text{FR}}$) と末端メチル基 ($\text{CH}_{3,\text{FR}}$) のフェルミ共鳴, $2,963 \text{ cm}^{-1}$ のピークは末端メチル基の反対称伸縮振動 ($\text{CH}_{3,\text{as}}$), そして $3,006 \text{ cm}^{-1}$ の不飽和炭化水素鎖のビニレン基 ($\text{CH}_{\text{vinylene}}$) に帰属される^{80,81,83–85}。メチレン基由来のピークが明確に観測されるのは, POPC の炭化水素鎖に含まれる不飽和結合による gauche 欠陥のためである⁸⁶。オゾン曝露によって, Figure 18 (b) (c) に示す通り, $\text{CH}_{3,\text{ss}}$ と $\text{CH}_{3,\text{FR}}$ のピークが弱くなるとともに $\text{CH}_{2,\text{ss}}$ と $\text{CH}_{2,\text{FR}}$ のピークが強くなる時間変化が観測された。また, Figure 18 (d) は, $\text{CH}_{\text{vinylene}}$ のピークは時間とともに弱くなり最終的に消失することを示している。これらの時間変化から, オゾン曝露によって炭化水素鎖の不飽和結合が消失し, 単分子膜が乱雑になっていることが明らかとなった。

ビニレン基のオゾン酸化反応を説明する Crigee 機構⁸⁷に基づく, POPC の生成物としては, アルデヒド型の

Figure 19. Chemical structures of (a) POnPC and (b) PAzPC. (c) $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the POnPC/ D_2O (red), and PAzPC/ D_2O (green) interfaces. (d) Temporal profile of the spectral contribution from POPC (black), POnPC (red), and PAzPC (green) obtained from the fitting analysis of the time-resolved $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra. Reproduced from ref. 82 with a permission from American Chemical Society.

POnPC (1-palmitoyl-2-(9'-oxononanoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine, Figure 19 (a)) とカルボン酸型の PAzPC (1-palmitoyl-2-azelaoyl-sn-glycero-3-phosphocholine, Figure 19 (b)) が考えられる。Figure 19 (c) に示す表面圧 30 mN/m における POnPC と PAzPC の単分子膜の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは, それぞれの単分子膜の構造の違いを敏感に反映して明確に異なる。ここで, $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの線形性を利用すると時間分解スペクトルは式 (5-1) でフィッティングすることができる。

$$\text{Im}\chi^{(2)}(t) = a \cdot \text{Im}\chi^{(2)}(\text{POPC}) + b \cdot \text{Im}\chi^{(2)}(\text{POnPC}) + c \cdot \text{Im}\chi^{(2)}(\text{PAzPC}) \quad (5-1)$$

$\text{Im}\chi^{(2)}(\text{POPC}) \cdot \text{Im}\chi^{(2)}(\text{POnPC}) \cdot \text{Im}\chi^{(2)}(\text{PAzPC})$ はそれぞれ表面圧 30 mN/m における POPC $\cdot$ POnPC $\cdot$ PAzPC 単分子膜の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル, 変数 $a \cdot b \cdot c$ が時間分解 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルに含まれる POPC $\cdot$ POnPC $\cdot$ PAzPC の寄与を表す。得られた変数の時間変化を Figure 19 (d) に示す。その結果, POPC はまずアルデヒド型の POnPC へと酸化され, 続いてカルボン酸型の PAzPC へと酸化される機構が明らかとなった⁸²。POPC は, 一次反応を仮定すると約 20 分の時定数で減少しており, 不飽和脂質の二重結合が選択的かつ効率的にアルデヒドへと酸化されていることを示している。POnPC $\cdot$ PAzPC の単分子膜の単位面積当たりの表面圧は POPC と比較して高く⁸¹, アルデヒドやカルボン酸の親水

性の官能基により溶解度が増加する。Figure 17 で観測された表面圧変化は、オゾン曝露によって POPC が POnPC・PAzPC に酸化されたことで表面圧が上昇し、POnPC・PAzPC が徐々に水相へ溶解し表面圧が緩やかに減少したものであると解釈することができる。

また、最近の炭化水素鎖は共通でヘッドグループのみ異なる不飽和脂質単分子膜を用いた研究では、極低濃度オゾンによる酸化速度はヘッドグループの違いによらないことが明らかとなり、界面に残る酸化生成物は溶解度の違いを反映して異なることを示唆する結果も得られている⁸⁸。これらの知見は、空気中に存在する程度の極低濃度オゾンであっても呼吸器への影響は無視できないことを示している。

6. まとめと今後の展望

本稿では、著者らが開発した超高速界面ダイナミクスを測定できる時間分解 HD-VSFG 分光法と明らかにしてきた界面ダイナミクスについて述べた。本手法は、フェムト秒領域で起こる金属表面吸着種の脱離・拡散ダイナミクスや界面水の水素結合ダイナミクスから分・時間領域で起こる不飽和脂質単分子膜のオゾン酸化反応まで追跡でき、定常状態測定では得られない様々な界面の特異性をダイナミクスの観点から明らかにすることができる界面研究の極めて有効な研究手法である。最近では、本手法を用いて、フェノールの光化学反応が界面ではバルクと比較して 1 万倍以上速く進行するという興味深い結果も報告されている⁸⁹。ここまで取り上げた成果は、気体/固体・気体/液体界面の測定であったが、固体/液体・固体/固体・液体/液体界面などの「埋もれた界面」の時間分解 HD-VSFG 測定はまだ実現していない。「埋もれた界面」を測定することのできる手法は限られており、界面を露出させるなどの不可逆な処理を施した上で測定が行われている。一方で、本手法は、光が到達可能であればすべての界面を非破壊でその場測定することができる。ここから得られる「埋もれた界面」の分子レベルでの知見は、新たな視点から分子科学研究を推進するはずである。また、界面研究における有効性が示されている本手法の材料界面などの実用界面への展開も期待される。これらの複雑界面は、不均一な界面であるが、不均一性こそ活性サイトなどの界面の特異性の発現において重要である。そのため、顕微測定や単一分子測定などを新たに取り入れ、界面の構造・ダイナミクスと不均一性との相関を明らかにすることで科学技術において重要な界面機能の開発・改良に向けて貢献できると考えている。

本研究は、京都大学分子分光光学研究室・理化学研究所田原分子分光研究室・東北大学有機物理化学研究室で行ったものである。京都大学の松本吉泰教授（現 豊田理化学研究所フェロー）、理化学研究所の田原太平主任研究員、東北大学の叶深教授には、充実した研究設備・環境の中で数多くの貴重なご助言・ご支援を頂きましたことを御礼申し上げます。また、京都大学の渡邊一也准教授

（現 京都大学教授）・中井郁代助教・杉本敏樹助教（現 分子科学研究所准教授）、理化学研究所の山口祥一専任研究員（現 埼玉大学教授）・二本柳聡史専任研究員、東北大学の森田明弘教授・石山達也助教（現 富山大学准教授）・王琳助教、放送大学の安池智一准教授（現 放送大学教授）をはじめとする多くの研究者の方々には共同研究を含めて大変お世話になりました。ここに感謝申し上げます。

本研究の一部は、特別研究員奨励費（日本学術振興会）、若手研究（日本学術振興会）、基礎科学特別研究員制度（理化学研究所）、卓越研究員事業（文部科学省）の支援を受けて行われました。厚く御礼申し上げます。

引用文献

- (1) Shen, Y. R. In *The Principles of Nonlinear Optics*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1984.
- (2) Hunt, J. H.; Guyot-Sionnest, P.; Shen, Y. R. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 189–192.
- (3) Shen, Y. R. In *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy*; Cambridge University Press: Cambridge, 2016.
- (4) Nihonyanagi, S.; Mondal, J. A.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 579–603.
- (5) Shen, Y. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 129–150.
- (6) 二本柳聡史, *Mol. Sci.* **2013**, *7*, A0060.
- (7) Superfine, R.; Huang, J. Y.; Shen, Y. R. *Opt. Lett.* **1990**, *15*, 1276–1278.
- (8) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (9) Watanabe, K.; Inoue, K.; Nakai, I. F.; Matsumoto, Y. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 241408.
- (10) Tian, C.; Ji, N.; Waychunas, G. A.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13033–13039.
- (11) Sovago, M.; Campen, R. K.; Wurfel, G. W. H.; Müller, M.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 173901.
- (12) Tian, C. S.; Shen, Y. R. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 1–6.
- (13) Sovago, M.; Vartiainen, E.; Bonn, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 229901.
- (14) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (15) Stiopkin, I. V.; Jayathilake, H. D.; Bordenyuk, A. N.; Benderskii, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2271–2275.
- (16) McGuire, J. A.; Shen, Y. R. *Science* **2006**, *313*, 1945–1948.
- (17) Smits, M.; Ghosh, A.; Sterrer, M.; Müller, M.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 098302.
- (18) Ghosh, A.; Smits, M.; Bredenbeck, J.; Bonn, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9608–9609.
- (19) Xiong, W.; Laaser, J. E.; Mehlenbacher, R. D.; Zanni, M. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20902–20907.
- (20) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706.
- (21) Inoue, K.; Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212431.
- (22) Singh, P. C.; Inoue, K.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10621–10625.
- (23) Inoue, K.; Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5160–5165.
- (24) Inoue, K.; Ahmed, M.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.*

- 2019**, *150*, 054705.
- (25) Ahmed, M.; Inoue, K.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9498–9505.
 - (26) Hamm, P.; Zanni, M. In *Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy*; Cambridge University Press: Cambridge, 2011.
 - (27) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10665–10693.
 - (28) Inoue, K.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. In *Coherent Multidimensional Spectroscopy*; Cho, M., Ed.; Springer Singapore: Singapore, 2019; p. 215.
 - (29) Inoue, K.; Watanabe, K.; Sugimoto, T.; Matsumoto, Y.; Yasuike, T. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 186101.
 - (30) Richter, L. J.; Petralli-Mallow, T. P.; Stephenson, J. C. *Opt. Lett.* **1998**, *23*, 1594–1596.
 - (31) Tully, J. C. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 153–178.
 - (32) Inoue, K.; Watanabe, K.; Matsumoto, Y. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 024704.
 - (33) Brandbyge, M.; Hedegård, P.; Heinz, T. F.; Misewich, J. A.; Newns, D. M. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 6042–6056.
 - (34) Frischkorn, C.; Wolf, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4207–4233.
 - (35) Fournier, F.; Zheng, W.; Carrez, S.; Dubost, H.; Bourguignon, B. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 216102.
 - (36) Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74–108.
 - (37) Jung, Y.; Marcus, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5492–5502.
 - (38) Inoue, K.; Ishiyama, T.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1811–1815.
 - (39) Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1887–1914.
 - (40) Du, Q.; Superfine, R.; Freysz, E.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313–2316.
 - (41) Nihonyanagi, S.; Kusaka, R.; Inoue, K.; Adhikari, A.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124707.
 - (42) Yamaguchi, S. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 034202.
 - (43) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 161101.
 - (44) Hsieh, C.-S.; Okuno, M.; Hunger, J.; Backus, E. H. G.; Nagata, Y.; Bonn, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8146–8149.
 - (45) van der Post, S. T.; Hsieh, C. S.; Okuno, M.; Nagata, Y.; Bakker, H. J.; Bonn, M.; Hunger, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8384.
 - (46) Ishiyama, T.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212407.
 - (47) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 758–760.
 - (48) Lock, A. J.; Bakker, H. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1708–1713.
 - (49) Ramasesha, K.; De Marco, L.; Mandal, A.; Tokmakoff, A. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 935–940.
 - (50) Bakker, H. J.; Skinner, J. L. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517.
 - (51) Inoue, K.; Ahmed, M.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5344.
 - (52) Yamaguchi, S.; Hamaguchi, H.-o. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1397–1408.
 - (53) Matsuzaki, K.; Kusaka, R.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Nagata, T.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7551–7557.
 - (54) Zhang, Z.; Piatkowski, L.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888–893.
 - (55) Hsieh, C.-S.; Campen, R. K.; Okuno, M.; Backus, E. H. G.; Nagata, Y.; Bonn, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 18780–18785.
 - (56) Laage, D.; Hynes, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832–835.
 - (57) Laage, D.; Stirnemann, G.; Sterpone, F.; Rey, R.; Hynes, J. T. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 395–416.
 - (58) Fecko, C. J.; Loparo, J. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054506.
 - (59) Rezus, Y. L.; Bakker, H. J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 114502.
 - (60) Vila Verde, A.; Bolhuis, P. G.; Campen, R. K. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9467–9481.
 - (61) Ni, Y.; Gruenbaum, S. M.; Skinner, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 1992–1998.
 - (62) Disalvo, E. A.; Lairion, F.; Martini, F.; Tymczyszyn, E.; Frías, M.; Almaleck, H.; Gordillo, G. J. *Biochim. Biophys. Acta Bio-membr.* **2008**, *1778*, 2655–2670.
 - (63) Krepiy, D.; Mihailescu, M.; Freites, J. A.; Schow, E. V.; Worcester, D. L.; Gawrisch, K.; Tobias, D. J.; White, S. H.; Swartz, K. J. *Nature* **2009**, *462*, 473–479.
 - (64) Volkov, V. V.; Palmer, D. J.; Righini, R. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1377–1383.
 - (65) Zhao, W.; Moilanen, D. E.; Fenn, E. E.; Fayer, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13927–13937.
 - (66) Costard, R.; Greve, C.; Heisler, I. A.; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3646–3651.
 - (67) Bakulin, A. A.; Cringus, D.; Pieniazek, P. A.; Skinner, J. L.; Jansen, T. L. C.; Pshenichnikov, M. S. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 15545–15558.
 - (68) Kundu, A.; Błasiak, B.; Lim, J.; Kwak, K.; Cho, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 741–745.
 - (69) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867–6869.
 - (70) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7842–7850.
 - (71) Re, S.; Nishima, W.; Tahara, T.; Sugita, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4343–4348.
 - (72) Ishiyama, T.; Terada, D.; Morita, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 216–220.
 - (73) Nagata, Y.; Mukamel, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6434–6442.
 - (74) Roy, S.; Gruenbaum, S. M.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C502.
 - (75) Ohto, T.; Backus, E. H. G.; Hsieh, C.-S.; Sulpizi, M.; Bonn, M.; Nagata, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4499–4503.
 - (76) Kwak, K.; Park, S.; Finkelstein, I. J.; Fayer, M. D. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124503.
 - (77) Fecko, C. J.; Eaves, J. D.; Loparo, J. J.; Tokmakoff, A.; Geissler, P. L. *Science* **2003**, *301*, 1698–1702.
 - (78) Veldhuizen, R.; Nag, K.; Orgeig, S.; Possmayer, F. *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1408*, 90–108.
 - (79) Lopez-Rodriguez, E.; Pérez-Gil, J. *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, *1838*, 1568–1585.
 - (80) Qiao, L.; Ge, A.; Osawa, M.; Ye, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17775–17785.

- (81) Qiao, L.; Ge, A.; Liang, Y.; Ye, S. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 14188–14199.
- (82) Inoue, K.; Takada, C.; Wang, L.; Morita, A.; Ye, S. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 5246–5250.
- (83) Watry, M. R.; Tarbuck, T. L.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 512–518.
- (84) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Chen, C.-Y.; Shen, Y.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10056–10057.
- (85) Takeshita, N.; Okuno, M.; Ishibashi, T.-a. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 2060–2066.
- (86) Roke, S.; Schins, J.; Müller, M.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 128101.
- (87) Criegee, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745–752.
- (88) Inoue, K.; Fujimoto, K.; Takada, C.; Ge, A.; Ye, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 486–489.
- (89) Kusaka, R.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 306–311.

(受理日 2021 年 7 月 8 日)

井上 賢一 (いのうえ けんいち)

所属：東北大学大学院理学研究科化学専攻

専門分野：物理化学，表面界面科学，分子分光学

連絡先：〒 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

電子メール：ken-ichi.inoue@tohoku.ac.jp

URL：http://sub.web.tohoku.ac.jp/orgphys/index.html