

シンポジウム

表面・界面を観る非線形分光の新しい展開

企画・主催

特定領域研究「高次系分子科学」

SFG 研究会

理化学研究所

共催・協賛

日本化学会

日本表面科学会

2009年3月23日(月) - 24日(火)

理化学研究所 鈴木梅太郎記念ホール

文部科学省科学研究費補助金『特定領域研究』（平成 19 - 23 年度）

略称「高次系分子科学」領域番号「477」

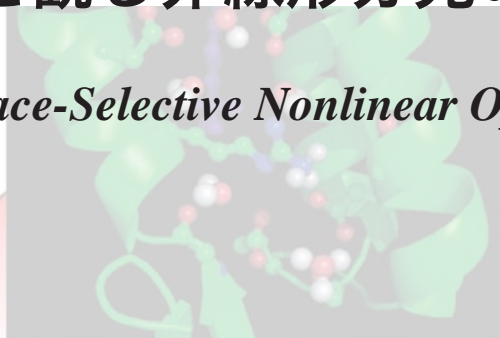


ミニ公開シンポジウム

Mini Symposium

表面・界面を観る非線形分光の新しい展開

Frontiers of Interface-Selective Nonlinear Optical Spectroscopy



要旨集

Abstract



2009 年 3 月 23 日 (月) - 24 日 (火)

March 23 - 24, 2009

blue light

UV light

tyrosine

理化学研究所 鈴木梅太郎記念ホール

Suzuki Umetaro Memorial Hall, RIKEN

Frontiers of **Interface-Selective** Nonlinear Optical Spectroscopy

表面・界面を観る非線形分光の新しい展開

March 23-24, 2009

理化学研究所 鈴木梅太郎記念ホール

3月23日(月)

13:05 - 13:15 開会の挨拶 田原太平(理研)

13:15 - 14:45 セッション1 座長:山口祥一(理研)

13:15 - 13:45 大内幸雄(名大)
非線形振動分光法で見てきた液/液界面と
固/液界面の新しい構造13:45 - 14:15 魚崎浩平(北大)
表面和周波発生分光法による固液界面における
分子構造の評価と反応の追跡14:15 - 14:45 森田明弘(東北大)
和周波発生分光のMDシミュレーションの展開と応用

14:45 - 15:10 休憩

15:10 - 16:10 セッション2 座長:藤芳暁(東工大)

15:10 - 15:40 山口祥一(理研)
ヘテロダイン検出二次非線形分光法の開発と応用15:40 - 16:10 渡邊一也(京大)
超高真空中金属表面吸着種に対する新規振動分光法
の開拓:ヘテロダイン検出SFGと2色赤外2重共鳴SFG

16:10 - 16:35 休憩

16:35 - 17:35 セッション3 座長:細井晴子(東邦大)

16:35 - 17:05 平田文男(分子研)
蛋白質-溶液界面と分子認識:統計力学的研究17:05 - 17:35 清水啓史(福井大)
KcsAカリウムイオンチャネル開閉ねじれ運動の
X線1分子計測

18:00 - 20:00 意見交換会 於 広沢クラブ

企画・主催
特定領域研究「高次系分子科学」
SFG研究会
理化学研究所共催・協賛
日本化学会
日本表面科学会

3月24日(火)

9:15 - 10:15 セッション4 座長:野本知理(神戸大)

9:15 - 9:45 水谷五郎(北陸先端大)
光和周波顕微鏡の開発と応用9:45 - 10:15 岩本光正(東工大)
光第二次高調波測定による有機膜界面の
キャリア挙動の評価

10:15 - 10:40 休憩

10:40 - 11:40 セッション5 座長:石山達也(東北大)

10:40 - 11:10 石橋孝章(広島大)
ポルフィリン会合体薄膜の振動電子二重共鳴
キラルSFG分光11:10 - 11:40 大西洋(神戸大)
TiO₂界面の四次コヒーレントラマン分光

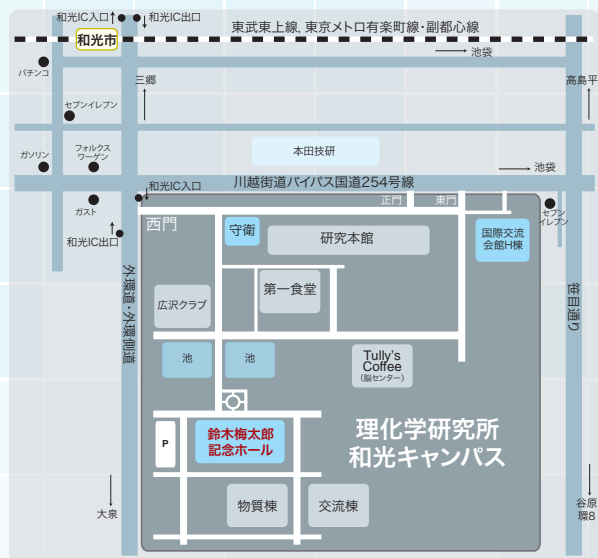
11:40 - 12:50 昼食

12:50 - 14:20 ポスターセッション 於 2Fロビー

14:20 - 15:50 セッション6 座長:二本柳聡史(理研)

14:20 - 14:50 山方啓(北大)
赤外分光・和周波発生分光法を用いた電極界面分子の
ダイナミクス14:50 - 15:20 恩田健(東工大)
ピコ秒時間分解SFG分光法による酸化物表面
ダイナミクスの研究15:20 - 15:50 宮前孝行(産総研)
two color SFG分光による界面の解析

15:50 - 15:55 閉会の挨拶

参加費無料
問い合わせ理研 田原分子分光研究室 山口祥一
電話 048-467-7928
e-mail: shoichi@riken.jp



Frontiers of Interface-Selective Nonlinear Optical Spectroscopy

表面・界面を観る非線形分光の新しい展開

March 23-24, 2009

理化学研究所 鈴木梅太郎記念ホール

ポスターリスト

3月23日(月)

13:05 - 17:35 招待講演

18:00 - 20:00 意見交換会 於 広沢クラブ

3月24日(火)

09:15 - 11:40 招待講演

11:40 - 12:50 昼食

12:50 - 14:20 **ポスターセッション** 於 2Fロビー

14:20 - 15:55 招待講演

渡邊亮輔 (北陸先端科技大)

磁化誘起光第二高調波発生を用いた酸化物希薄磁性半導体の表面磁化の観察

宮内良広 (北陸先端科技大)

IRパルスレーザー照射後のH-Si(111)1×1表面の共鳴電子準位像と分子振動像の同時観察

白鳥和矢 (東北大)

界面における局所電場の理論と非線形分光への展開

石山達也 (東北大)

硫酸水溶液表面構造と和周波発生スペクトルの分子動力学計算

野本知理 (神戸大)

界面近傍でのTHz光パルス検出: 界面の低波数振動スペクトル測定に向けて

細井晴子 (東邦大)

ヘテロダイナミクス電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法の膜タンパク質トポロジー決定への適用

渡邊秀和 (理研)

空気-水界面におけるクマリン分子の配向と非線形感受率: 界面分子の微視的挙動についての理論的研究

二本柳聡史 (理研)

ヘテロダイナミクス振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法による界面水分子の絶対配向の決定

田口大 (東工大)

光第2次高調波発生法による水面上・固体基板上液晶界面膜の配向評価

井上志生 (東工大)

電場変調吸収法によるAlq3・ α -NPD薄膜の電界評価

前田俊樹 (広島大)

二重共鳴SFG励起スペクトルのためのマルチプレックスSFG分光装置の開発

岩橋崇 (名大)

赤外可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の液/液界面構造の研究

酒井康成 (名大)

IV-SFG法を用いたOTfアニオンを有するイオン液体の表面構造の研究

周尉 (名大)

In-situ和周波発生分光法による白金電極/イオン液体界面の構造とその電位依存性

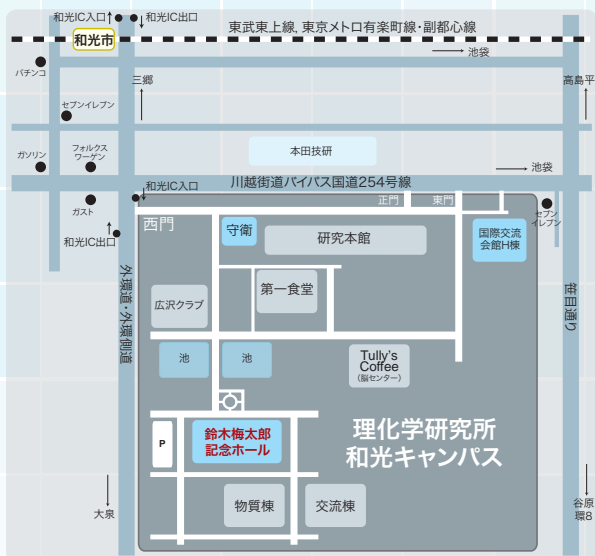
野口秀典 (北大)

和周波発生分光法による生体適合高分子表面・界面の構造評価



企画・主催
特定領域研究「高次系分子科学」
SFG研究会
理化学研究所

共催・協賛
日本化学会
日本表面科学会

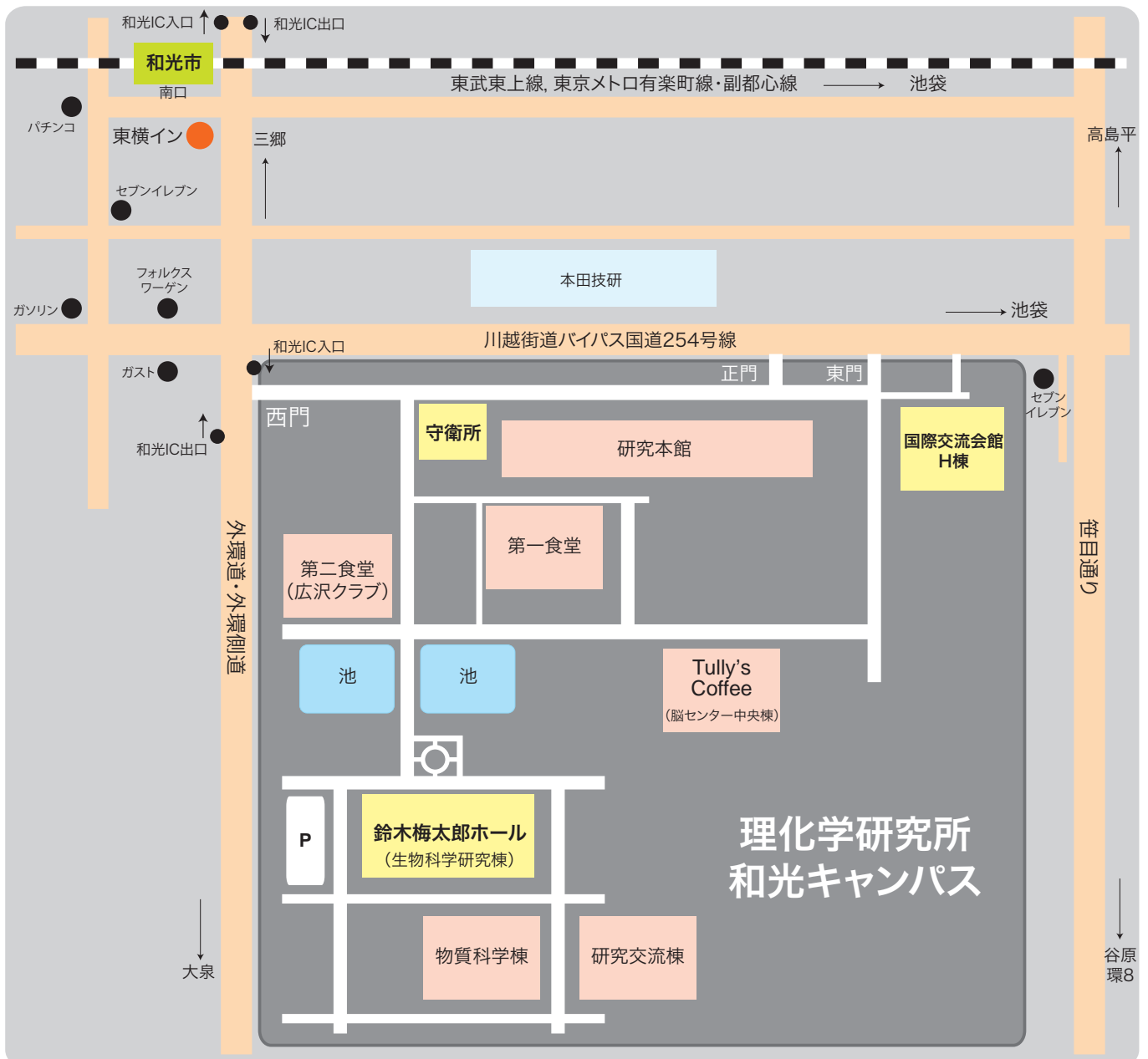


参加費無料
問い合わせ

理研 田原分子分光研究室 山口祥一
電話 048-467-7928
e-mail: shoichi@riken.jp

ようこそ理研へ

- ・和光市駅から理研の西門まで徒歩 15 分ほどです。
- ・守衛所で記帳し，入構許可証の IC カードをもらってください。
- ・食堂・カフェの営業時間：
第一食堂 8:45 ~ 9:30, 11:45 ~ 13:30
第二食堂 12:00 ~ 14:00
Tully's Coffee 8:30 ~ 20:30
- ・食堂での支払には入構許可証の IC カードを利用します。食堂に設置のチャージ精算機で IC カードにお金をチャージします。食後にチャージ精算機で残金を取り出します。お手数料をおかけしますが，ご理解とご協力を宜しくお願いします。
- ・Tully's Coffee は現金支払です。
- ・第一食堂の棟に売店と三菱東京 UFJ の ATM，研究交流棟に売店があります。売店は現金支払です。



はしがき

理研シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」は、特定領域研究「高次系分子科学」A02 班と SFG 研究会が合同して企画しました。

特定領域研究「高次系分子科学」は、東京工業大学の藤井正明先生を領域代表者として、先端的分子計測方法論を創出して分子科学を発展させ、“高次分子系”における複合性と機能の本質を明らかにすることを目的に、2007 年に立ち上げられました。その中で、A02 班複合高次系（代表：田原太平）は、新しい分子計測法による界面現象の観測と理解を重要なテーマの 1 つとして掲げています。これは、現実の高次分子系は常に不均一系であって、その最も代表的な系が界面である、という考えに基づいています。

SFG 研究会（代表：大内幸雄）は、界面選択的な非線形レーザー分光として発展してきた和周波発生 (SFG) 分光法を主題として、関連する分野の垣根を越えた研究者同士の交流を図るために、2002 年度から 2 年おきにワークショップを開催してきました。

真空中の清浄表面はもとより、濃密なバルクに挟まれた埋もれた界面までもその計測対象に含む非線形分光は、A02 班複合高次系において、新規分子計測法として主要な位置を占めています。その意味において、SFG 研究会と A02 班が合同して本シンポジウムを企画したことは、当然の成り行きであったと言えます。SFG に代表される界面選択的な非線形分光法の開発と、界面を含む高次分子系の複合性と機能の本質の解明は、お互いにより強く影響を及ぼし合うほど、共により豊かに発展するに違いありません。

今回のシンポジウムでは、表面・界面の非線形分光とそれに関連する研究分野において、物理化学、電気化学、理論化学、分子生物学、物理工学の最先端を切り拓いている先生方に招待講演をお願いしました。また、先生方の研究室において、研究の実質を支えている若手研究者の方々にポスター発表をお願いしました。問題を共有する一流の研究者が今回のような小規模な会に集うことによって、大きな学会や討論会にはない貴重な体験が得られるものと確信しています。参加された皆様にとって実り多いシンポジウムになることを念願します。

2009 年 3 月

山口祥一
大内幸雄
田原太平

Time Table (1)

Monday, March 23, 2009

13:05 - 13:15	Opening Remarks	Tahei TAHARA (RIKEN)
13:15 - 14:45	Session 1	Presider: Shoichi Yamaguchi (RIKEN)
13:15 - 13:45		Yukio OUCHI (Nagoya Univ.) “Buried Interfaces Studied by Nonlinear Vibrational Spectroscopy”
13:45 - 14:15		Kohei UOSAKI (Hokkaido Univ.) “In situ Real Time Determination of Molecular Structures at Solid/Liquid Interfaces by Sum Frequency Generation Spectroscopy”
14:15 - 14:45		Akihiro MORITA (Tohoku Univ.) “Development and Application of Molecular Dynamics Simulation of SFG Spectroscopy”
14:45 - 15:10	Coffee Break	
15:10 - 16:10	Session 2	Presider: Satoru Fujiyoshi (Tokyo Inst. Tech.)
15:10 - 15:40		Shoichi YAMAGUCHI , Tahei TAHARA (RIKEN) “Heterodyne-Detected Second-Order Nonlinear Spectroscopy”
15:40 - 16:10		Kazuya WATANABE (Kyoto Univ.) “Development of novel vibrational spectroscopy for adsorbates on metals under ultrahigh vacuum: heterodyne detected SFG and two-color IR double resonance SFG”
16:10 - 16:35	Coffee Break	
16:35 - 17:35	Session 3	Presider: Haruko Hosoi (Toho Univ.)
16:35 - 17:05		Fumio HIRATA (IMS) “Protein-Solution Interface and Molecular Recognition: Statistical-mechanical Study”
17:05 - 17:35		Hirofumi SHIMIZU , Shigetoshi OIKI (Fukui Univ.) “Global Twisting Motions of KcsA Potassium Channel upon Gating Measured by Diffracted X-ray Tracking Method”
18:00 - 20:00	Banquet at Hirosawa Club	

シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」 時間割 (1)

2009年3月23日(月)

13:05 - 13:15	開会の挨拶	田原太平 (理研)	
13:15 - 14:45	セッション1	座長：山口祥一 (理研)	
13:15 - 13:45		大内幸雄 (名大)	p. 2
		「非線形振動分光法で見えてきた液 / 液界面と固 / 液界面の新しい構造」	
13:45 - 14:15		魚崎浩平 (北大)	p. 4
		「表面和周波発生分光法による固液界面における分子構造の評価と反応の追跡」	
14:15 - 14:45		森田明弘 (東北大)	p. 6
		「和周波発生分光の MD シミュレーションの展開と応用」	
14:45 - 15:10	休憩		
15:10 - 16:10	セッション2	座長：藤芳暁 (東工大)	
15:10 - 15:40		山口祥一, 田原太平 (理研)	p. 8
		「ヘテロダイン検出二次非線形分光法の開発と応用」	
15:40 - 16:10		渡邊一也 (京大)	p. 10
		「超高真空下金属表面吸着種に対する新規振動分光法の開拓：ヘテロダイン検出 SFG と 2 色赤外 2 重共鳴 SFG」	
16:10 - 16:35	休憩		
16:35 - 17:35	セッション3	座長：細井晴子 (東邦大)	
16:35 - 17:05		平田文男 (分子研)	p. 12
		「蛋白質 - 溶液界面と分子認識：統計力学的研究」	
17:05 - 17:35		清水啓史, 老木成稔 (福井大)	p. 14
		「KcsA カリウムイオンチャネル開閉ねじれ運動の X 線 1 分子計測」	
18:00 - 20:00	意見交換会	於 広沢クラブ	

Time Table (2)

Tuesday, March 24, 2009

9:15 - 10:15	Session 4	Presider: Tomonori Nomoto (Kobe Univ.)
9:15 - 9:45	Goro MIZUTANI (JAIST)	“Development and Application of Optical Sum Frequency Microscopy”
9:45 - 10:15	Mitsumasa IWAMOTO , Takaaki MANAKA (Tokyo Inst. Tech.)	“Probing of Carrier Motion in Organic Film by Optical Second Harmonic Generation”
10:15 - 10:40	Coffee Break	
10:40 - 11:40	Session 5	Presider: Tatsuya Ishiyama (Tohoku Univ.)
10:40 - 11:10	Taka-aki ISHIBASHI (Hiroshima Univ.), Tetsuhiko NAGAHARA (Kyoto Inst. Tech.)	“Vibrationally-electronically doubly-resonant chiral SFG spectroscopy of thin films of porphyrin aggregates”
11:10 - 11:40	Tomonori NOMOTO, Hiroshi ONISHI (Kobe Univ.)	“Optically excited near-surface phonons of TiO ₂ (110) observed by fourth-order coherent Raman spectroscopy”
11:40 - 12:50	Lunch Break	
12:50 - 14:20	Poster Session	
14:20 - 15:50	Session 6	Presider: Satoshi Nihonyanagi (RIKEN)
14:20 - 14:50	Akira YAMAKATA (Hokkaido Univ.)	“Dynamics at the Electrochemical Interfaces Studied by Time-resolved IR and SFG”
14:50 - 15:20	Ken ONDA (Tokyo Inst. Tech.)	“Dynamics at Oxide Surfaces by Picosecond Time-resolved SFG Spectroscopy”
15:20 - 15:50	Takayuki MIYAMAE (AIST)	“Two Color SFG as Vibrational and Electronic Probe of Interfaces”
15:50 - 15:55	Closing Remarks	

シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」 時間割 (2)

2009年3月24日(火)

9:15 - 10:15	セッション4 座長：野本知理 (神戸大)	
9:15 - 9:45	水谷五郎 (北陸先端科技大)	p. 16
	「光和周波顕微鏡の開発と応用」	
9:45 - 10:15	岩本光正, 間中孝彰 (東工大)	p. 18
	「光第二次高調波測定による有機膜界面のキャリア挙動の評価」	
10:15 - 10:40	休憩	
10:40 - 11:40	セッション5 座長：石山達也 (東北大)	
10:40 - 11:10	石橋孝章 (広島大), 永原哲彦 (京都工繊大)	p. 20
	「ポルフィリン会合体薄膜の振動電子二重共鳴キラル SFG 分光」	
11:10 - 11:40	野本知理, 大西洋 (神戸大)	p. 22
	「TiO ₂ 界面の四次コヒーレントラマン分光」	
11:40 - 12:50	昼食	
12:50 - 14:20	ポスターセッション 於 2F ロビー	
14:20 - 15:50	セッション6 座長：二本柳聡史 (理研)	
14:20 - 14:50	山方啓 (北大)	p. 24
	「赤外分光・和周波発生分光法を用いた電極界面分子のダイナミクス」	
14:50 - 15:20	恩田健 (東工大)	p. 26
	「ピコ秒時間分解 SFG 分光法による酸化物表面ダイナミクスの研究」	
15:20 - 15:50	宮前孝行 (産総研)	p. 28
	「two color SFG 分光による界面の解析」	
15:50 - 15:55	閉会の挨拶	

Poster List

First Author	Affiliation	Title of Poster
Ryosuke WATANABE	JAIST	The observation of the surface magnetization of an oxide diluted magnetic semiconductor using magnetization-induced optical second harmonic generation
Yoshihiro MIYAUCHI	JAIST	The spatial distributions of SH and SF signals on a H-Si(111) surface after IR light pulse irradiation
Kazuya SHIRATORI	Tohoku Univ.	Theory of Local Field at Interfaces
Tatsuya ISHIYAMA	Tohoku Univ.	Molecular Dynamics Simulation of Surface Structure and Sum Frequency Generation Spectrum for Aqueous Sulfuric Acid Solution
Tomonori NOMOTO	Kobe Univ.	Detection of THz electric field in near surface region: toward the measurements of vibrational spectra of interfaces
Haruko HOSOI	Toho Univ.	Transmembrane protein topology determined by heterodyne-detected electronic sum-frequency generation (HD-ESFG) spectroscopy
Hidekazu WATANABE	RIKEN	Molecular orientation and nonlinear susceptibility of coumarin at the air/water interface: Theoretical studies for microscopic behavior of interfacial molecules
Satoshi NIHONYANAGI	RIKEN	Absolute orientation of water molecules at charged interfaces determined by heterodyne-detected VSFG spectroscopy
Dai TAGUCHI	Tokyo Inst. Tech.	Experimental Observation of Orientational Ordering Phenomena at the Interface by Optical Second-harmonic Generation Measurement
Shio INOUE	Tokyo Inst. Tech.	Study of electric field distribution in organic hetero-layer structure by electroabsorption measurement
Toshiki MAEDA	Hiroshima Univ.	Development of the multiplex SFG spectrometer for the measurement of doubly-resonant SFG excitation spectra
Takashi IWAHASHI	Nagoya Univ.	Infrared-visible Sum Frequency Generation Spectroscopic Study on the Interfaces of Molecular and Ionic Liquids
Yasunari SAKAI	Nagoya Univ.	IV-SFG Studies on the surface structure of an Ionic liquid [bmim]OTf
Wei ZHOU	Nagoya Univ.	Potential dependent adsorption of ionic liquids on Pt electrode surface studied by in situ sum frequency generation spectroscopy
Hidenori NOGUCHI	Hokkaido Univ.	Biomaterials and functional surfaces studied by in situ surface vibrational spectroscopies

シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」ポスターリスト

発表者	所属	予稿頁	ポスタータイトル
渡邊亮輔	北陸先端科技大	32	磁化誘起光第二高調波発生を用いた酸化物希薄磁性半導体の表面磁化の観察
宮内良広	北陸先端科技大	34	IR パルスレーザー照射後の H-Si(111)1×1 表面の共鳴電子準位像と分子振動像の同時観察
白鳥和矢	東北大	36	界面における局所電場の理論と非線形分光への展開
石山達也	東北大	38	硫酸水溶液表面構造と和周波発生スペクトルの分子動力学計算
野本知理	神戸大	40	界面近傍での THz 光パルス検出：界面の低波数振動スペクトル測定に向けて
細井晴子	東邦大	42	ヘテロダイン電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法の膜タンパク質トポロジー決定への適用
渡邊秀和	理研	44	空気 - 水界面におけるクマリン分子の配向と非線形感受率：界面分子の微視的挙動についての理論的研究
二本柳聡史	理研	46	ヘテロダイン振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法による界面水分子の絶対配向の決定
田口大	東工大	48	光第 2 次高調波発生法による水面上・固体基板上液晶界面膜の配向評価
井上志生	東工大	50	電場変調吸収法による Alq3・ α -NPD 薄膜の電界評価
前田俊樹	広島大	52	二重共鳴 SFG 励起スペクトルのためのマルチプレックス SFG 分光装置の開発
岩橋崇	名大	54	赤外可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の液 / 液界面構造の研究
酒井康成	名大	56	IV-SFG 法を用いた OTf アニオンを有するイオン液体の表面構造の研究
周尉	名大	58	In-situ 和周波発生分光法による白金電極 / イオン液体界面の構造とその電位依存性
野口秀典	北大	60	和周波発生分光法による生体適合高分子表面・界面の構造評価

招待講演

Buried Interfaces Studied by Nonlinear Vibrational Spectroscopy

Yukio Ouchi

Department of Chemistry, Nagoya University

According to ODE, an “interface” is defined as “a point where two systems, subjects, organizations, etc., meet and interact”. From rather physics viewpoints, “a surface forming a common boundary between two portions of matter or space, for example between two immiscible liquids” would be a more realistic definition for physical chemists. Interface may be noticeable everywhere in our daily life. Heterogeneous and complex systems may interact at interfaces to exchange information or material, transfer energies and thus lead to chemical reactions. From microscopic to macroscopic, either consciously or unconsciously, we are owing to physical, chemical or biological phenomena at the interfaces, which are needless to say being buried at most common cases.

“Buried interfaces” are one of the most interesting and unexplored subjects to be investigated, because we have understood (or have thought to understand) them macroscopically or thermodynamically very well after a hundred years of research, while it is obvious that they are hardly studied and comprehended microscopically until now. Fancy and state of the art surface science techniques can not even reveal the microscopic structure of the oil/water interfaces, though they are most commonly encountered when we are pursuing our latest topics of science and technologies.

Second order nonlinear spectroscopic techniques are very unique surface science tools having a strong potential to be utilized for the study of buried interfaces. As long as the light beam can reach the objective interface, we will obtain structural and chemical information from the interface quite easily. In this study, our latest results on liquid/liquid and liquid/metal interfaces of ionic liquids will be presented. Very unique interfacial structures in both systems have been found and discussed microscopically.



Yukio OUCHI (Dr. Eng.)

1982 B. Eng., Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
1987 Dr. Eng, Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
1987 Research Associate, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology
1990 Postdoctoral Fellow, University of California, Berkeley, USA
1992 Associate Professor, Department of Chemistry, Nagoya University

非線形振動分光法で見えてきた液/液界面と固/液界面の新しい構造

名古屋大学大学院理学研究科 大内幸雄

Oxford Dictionary of English を紐解くと、「界面とは2つの系、主題や実体、組織などが邂逅し相互作用するところ」として定義されている。もう少し物理寄りの解説もあって、「物質や空間を二つの部分に隔てる境界面、例えば二種類の互いに混ざらない液体の間にある面」などがあるが、こちらは物理化学者にとっては心地の良い実質的な定義である。界面は我々の日常生活の至る所に見て取れるごく一般的な観測対象である。多成分の複雑なシステムは界面で相互作用することによって、情報や物質を交換し、エネルギー移動を伴い、そして化学反応などへと結びつく。微視的な視点から巨視的な視点まで、意識下にある無しを問わず、我々は界面で起る物理的・化学的・生物学的現象の利益を蒙っているわけだが、それらは言うまでもなく(多くの場合)「埋もれ」ていて外界から遮断されていることを忘れてはならない。

「埋もれた界面」は研究対象としては大変興味深いものであると考えているが、これは何故かと言うと、熱力学的もしくは巨視的には100年以上もの歴史の中で大変良く整理され、分った心持ちにさせてくれるのであるが、翻って微視的な視点では今に至るまで殆ど研究の対象とならず、理解のステージにすら至っていなかった事が明らかだからである。贅を凝らした表面科学の分析装置を用いることがあったとしても、水/油界面の微視的構造が分ったという話は聞いたことが無い。そして、この「埋もれた界面」は科学や技術を追求する上で必ず遭遇する一般的な構造であるにもかかわらず、である。

二次の非線形光学効果は大変ユニークな表面科学的手法であり、「埋もれた界面」の研究に今後欠かすことのできない手法となりうる。光が対象とする界面に届きさえすれば、構造もしくは化学に関連する情報をたやすく得ることができる。この報告では我々の最近の成果である液体/液体界面、液体/電極界面の話題を紹介する。予想もしなかった興味深い知見が得られており、今後益々の進展が期待される。



大内 幸雄 (工学博士)

- 1982 東京工業大学有機材料工学科卒業
- 1987 東京工業大学理工学研究科有機材料工学専攻博士課程修了
- 1987 東京工業大学工学部 助手
- 1990 米国カリフォルニア大学バークレー校 研究員
- 1992 名古屋大学理学部化学科助教授
- 1995 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系) 助教授
- 2007 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系) 准教授

In situ Real Time Determination of Molecular Structures at Solid/Liquid Interfaces by Sum Frequency Generation Spectroscopy

Kohei UOSAKI

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University

Many chemical reactions such as catalytic and electrochemical reactions take place at interfaces and surfaces of solid substrates. Also properties of many materials are controlled by surface molecular structure, which changes dynamically depending on environment. Thus, to understand interfacial reaction mechanism and surface properties, highly sensitive measurement of interfacial molecular structure is essential. Because the number of molecules at the surface is very small ($<10^{15}/\text{cm}^2$) and techniques using electron probe, which are very effective in UHV, cannot be used in gas and liquid phases, there is a strong demand for the development of novel techniques that can provide information of interfacial structure with high sensitivity and selectivity regardless of environment. Furthermore, it is well known that interfacial water plays very important roles in electrode reactions and structure and functions of natural molecules. Thus, it is very important to clarify the structure of water molecules at the surfaces of electrode and biomolecules. In this case, one must obtain information on water only at the interface by minimizing the contribution from bulk water.

Sum frequency generation (SFG) spectroscopy has been attracting many research groups as it provides interfacial vibrational spectra with high sensitivity. We have been utilizing this technique to study molecular structure and reaction at various interfaces for more than 10 years.

Here I would like to describe the results obtained in our group using SFG spectroscopy on 1. structural investigation of interfacial water at metal electrodes and dynamic monitoring of oxidation of adsorbed CO, 2. interfacial molecular structures of soft matters and water, and 3. temperature dependent interfacial molecular structure of artificial and natural polymers.

References

1. H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15055 (2006)
2. H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and H.-Z. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8016 (2008).
3. H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, *Electrochim. Acta*, **53**, 6841 (2008).
4. H. Noguchi, H. Minowa, T. Tominaga, J. P. Gong, Y. Osada and K. Uosaki, *PCCP*, **10**, 4987 (2008).
5. H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki, *Faraday Discuss.*, **140**, 125 (2008).



Kohei UOSAKI

1969 B. Eng., Department of Applied Chemistry, Osaka University
1971M. Eng., Division of Applied Chemistry, Osaka University
1971-1978 Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.
1974-1976 School of Phys. Sci., Flinders University (1978 Ph.D.)
1978 Research Officer, Inorganic Chemistry Lab., Oxford Univ.
1980 Assistant Professor, Dept. of Chemistry, Hokkaido University
1981 Associate Professor, Dept. of Chemistry, Hokkaido University
1990 Professor of Physical Chem., Dept. of Chem., Hokkaido Univ.
1995 Professor, Div. of Chem., Grad. School of Sci., Hokkaido Univ.
2008 Principal Investigator, International Center for Materials
Nanoarchitectonics (MANA) Satellite, NIMS (Joint appointment)

表面和周波発生分光法による固液界面における分子構造の評価と反応の追跡

北海道大学大学院理学研究院化学部門 魚崎浩平

触媒反応や電極反応などの多くの化学反応は物質の表面や界面で起こる。また、多くの材料の特性は表面の分子構造に大きく影響され、しかも接触する環境によってもダイナミックに変化する。したがって、界面反応の機構や表面特性を理解するためには、界面における分子構造の高感度な計測が不可欠である。しかし、測定対象となる表面における分子の絶対数が極めて少なく (10^{15} 個/cm² 以下)、さらに超高真空(UHV)下での表面科学研究で有効な電子線をプローブとする計測技術は、反応気体中や溶液中などでは利用できないため、界面分子の構造に関する情報を、環境を問わず高感度かつ選択的に測定できる手法の開発が求められている。また、電極反応や生体分子の構造・機能発現において周囲の水が大きな役割を果たしていることは良く知られており、電極や生体分子周囲(界面)の水の構造を明らかにすることも非常に重要である。この場合は、大量に存在するバルクの水からの寄与を最小限とし、界面に存在する水の情報を得る必要がある。表面和周波発生(SFG)分光法は高感度で界面の振動スペクトルを得る非常に有効な手法として、近年注目を集めており、われわれも10年以上にわたって SFG 分光法による固液界面における分子構造の評価と反応の追跡に関する研究を行ってきた。

ここでは当研究室で得られた、SFG 分光法による 1. 金属電極における界面水の構造評価と吸着 CO 酸化過程の動的追跡、2. ソフトマター界面分子構造と界面水の構造評価、3. 人工および生体高分子の温度に依存した界面分子構造の変化、などに関する結果について紹介する。

[参考文献]

1. H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15055 (2006).
2. H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, *Electrochim. Acta*, **53**, 6841 (2008).
3. H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki, *Faraday Discuss.*, **140**, 125 (2008).
4. H. Noguchi, H. Minowa, T. Tominaga, J. P. Gong, Y. Osada and K. Uosaki, *PCCP*, **10**, 4987 (2008).
5. H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and H.-Z. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8016 (2008).



魚崎浩平

1969 大阪大学工学部応用化学科卒業
1971 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了
1971-1978 三菱油化(株)応用研究所
1974-1976 Flinders 大学大学院物理科学専攻博士課程 (1978 Ph.D.)
1978 Oxford 大学無機化学研究所研究員
1980 北海道大学理学部化学科講師
1981 北海道大学理学部化学科助教授
1990 北海道大学理学部化学科教授(物理化学講座担当)
1995 北海道大学大学院理学研究科化学専攻教授
2008 (独)物質材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
サテライト主任研究員 (併任)

Development and Application of Molecular Dynamics Simulation of SFG Spectroscopy

Akihiro MORITA

Department of Chemistry, Tohoku University

Sum Frequency Generation (SFG) spectroscopy in combination of visible and infrared lights is capable of detecting vibrational spectra of liquid interfaces. While this technique provides detailed experimental information on liquid interface structure that few other techniques can offer, it is often difficult to interpret the experimental SFG spectra uniquely in terms of microscopic interface structure. To fully extract the potential of the SFG spectroscopy as an interface probe, we have developed theories and computational methods of the SFG spectroscopy using ab initio molecular modeling and molecular dynamics (MD) simulation. The new computational analysis methods allow direct comparison of experimental SFG spectra and microscopic interface structure obtained by MD simulation, without resort to empirical spectral fitting procedures which often cause ambiguities in the SFG analysis.

Our research group aims at obtaining comprehensive understandings of SFG phenomena, and developing practical and reliable tools of SFG spectroscopy using the MD simulation. In this talk, I present our recent understandings of the structure and SFG spectra of aqueous interfaces and other liquid interfaces.

This work has been performed in collaboration with the members of the Computational Molecular Science laboratory in Tohoku University, including Drs. T. Ishiyama, V. Sokolov, and K. Shiratori.

References

[1] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 5801.



Akihiro MORITA

1988 B. Sc., Chemistry, University of Tokyo

1990 M. Sc., Chemistry, University of Tokyo

1992 Research Associate, Kyoto University

2004 Associate Professor, Institute for Molecular Science

2007 Professor, Tohoku University

和周波発生分光の MD シミュレーションの展開と応用

東北大学理学研究科化学専攻 森田明弘

可視-赤外の和周波発生(SFG)分光は、界面選択的な振動分光として汎用性の高い応用が可能で、界面の計測手法として今日では確固たる位置を占めている。この手法は液体界面構造の詳細を観測するのに適した数少ない実験手法でもあり、これまで比較的微視的な理解の遅れていた液体界面への応用が特に期待される。一方、これまでの液体界面の構造や動力学の分子レベルの知見は、分子動力学(MD)シミュレーションによって得られた部分が多い。そこで SFG 分光と MD シミュレーションを相補的に適用し、共通の基盤の上で解析することができれば、液体界面の詳細で信頼性の高い知見を得る上で大きなインパクトが実現できると考えられる。我々は電子状態理論に基づく分子モデリングと MD シミュレーションによって、SFG 分光を第一原理的に計算する理論手法を初めて開発した。これは、実験で観測される SFG スペクトルと MD で得られる界面構造を直接に比較、検討することを可能とするもので、従来の経験的なスペクトルフィッティングに基づく SFG 解析よりも格段に精緻な界面情報を引き出すことができる。

我々はこれまでに開発してきた SFG 解析手法を進めて、界面での和周波光発生という現象について基礎的な理解を深めるとともに、汎用的な分子モデリング手法に基づいて種々の界面に対する SFG 解析のアプリケーションを進めている。本講演では、これまでに我々が中心的な課題として研究を進めてきた水溶性界面の構造について、現時点で解明されてきた内容を紹介するとともに、メチル基の C-H 伸縮領域など他の系に対する研究についても報告する予定である。

本研究は、石山達也助教、V. Sokolov 博士、白鳥和矢博士をはじめとする東北大学化学教室の計算分子科学研究室メンバーとの共同研究である。

【参考文献】

[1] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 5801.



森田 明弘

1988 東京大学理学部化学科卒業

1990 東京大学大学院理学系研究科相関理化学専攻修士課程
修了

1992 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程中退

1992 京都大学理学部助手

2004 岡崎国立共同研究機構 計算科学研究センター助教授

2007 東北大学大学院理学研究科化学専攻教授

Heterodyne-Detected Second-Order Nonlinear Spectroscopy

Shoichi YAMAGUCHI and Tahei TAHARA

Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN

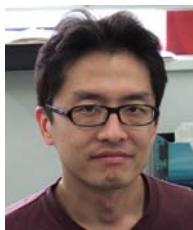
“Interface” is now one of the most important keywords in materials and life science. Among a lot of experimental techniques to investigate interfaces, the second-order nonlinear spectroscopy holds a special and unique position that cannot be replaced by the others. One can obtain electronic and vibrational spectra of interfaces noninvasively in the ambient atmosphere by using second harmonic generation (SHG) and vibrational sum frequency generation (VSFG), respectively, which provide essential information for identifying interfacial species, determining structure and orientation, and considering microscopic functions of the interfaces. We recently developed electronic sum frequency generation (ESFG) that can provide electronic $|\chi^{(2)}|^2$ spectra with a much higher signal to noise ratio and far denser spectral data points than SHG [1].

SHG, VSFG, and ESFG measurements provide data representing $|\chi^{(2)}|^2$, not $\chi^{(2)}$ itself, because of the homodyne nature of signal detection. This feature sometimes makes interpretation of data difficult, and even worse, it hides essential information inherent in $\chi^{(2)}$. The most crucial information lost in the homodyne detection is the sign of $\chi^{(2)}$ that is directly related to the “up” versus “down” alignment of interfacial molecules.

Very recently, we have realized the heterodyne detection of ESFG and VSFG [2, 3]. These new methods, HD-ESFG and HD-VSFG, can provide electronic and vibrational complex $\chi^{(2)}$ spectra of interfacial molecules, respectively. We are now studying interesting topics such as absolute orientation of interfacial molecules, pH difference between the aqueous bulk and interface, and higher order structure of proteins adsorbed on interfaces, by using HD-ESFG and HD-VSFG.

References

- [1] S. Yamaguchi and T. Tahara, *Laser Photonics Rev.* **2** (2008) 74, and references therein.
 [2] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 101102.
 [3] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, submitted.



Shoichi YAMAGUCHI

1990 B. Sc., Department of Physics, University of Tokyo
 1992 M. Sc., Department of Physics, University of Tokyo
 1992 Research Associate, Kanagawa Academy of Science and Technology
 1995 Research Associate, Department of Basic Science, University of Tokyo
 1998 Senior Researcher, Mitsubishi Chemical Co.
 2002 Senior Research Scientist, RIKEN



Tahei TAHARA

1984 B. Sc., Department of Chemistry, University of Tokyo
 1989 PhD, Department of Chemistry, University of Tokyo
 1989 Research Associate, Department of Chemistry, University of Tokyo
 1990 Research Associate, Kanagawa Academy of Science and Technology
 1995 Associate Professor, Institute of Molecular Science
 2001 Chief Scientist, RIKEN

ヘテロダイン検出二次非線形分光法の開発と応用

理化学研究所 山口祥一, 田原太平

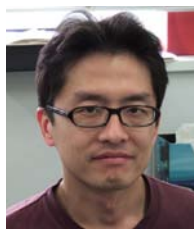
界面研究の様々な実験手段の中で、二次非線形レーザー分光法は非常にユニークな位置を占めている。この方法の界面選択性は、二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が等方的でキラルでないバルクにおいてゼロになるのに対して、界面においてはゼロでない値を取り得る、という原理に基づいている。二次非線形分光は大気中で非侵襲的に界面に適用可能であり、界面の電子構造・分子構造の決定に不可欠な情報を与え、界面化学種の帰属や界面の機能の考察にとって極めて有用である。中でも、第二高調波発生 (SHG) と赤外可視振動和周波発生 (VSFG) は、界面の分光測定に広く利用されている。最近我々は、SHG を遥かに凌ぐ信号雑音比と波長点数で界面電子スペクトルを与える電子和周波発生 (ESFG) 分光法を報告した [1]。

SHG, VSFG, ESFG の信号強度は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。絶対値の自乗になるのは、発生する信号光の強度をそのまま測定する、いわゆるホモダイン検出であるためである。このとき測定にかからない $\chi^{(2)}$ の複素位相は、振動または電子共鳴と分子配向についての情報を含んでいる。そのうち共鳴については、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルからも情報が得られるので、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定は必ずしも不可欠ではない。しかし分子配向については、 $|\chi^{(2)}|^2$ だけから分子の上下の向きを判定することは不可能で、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定が必須である。界面において分子が上下どちらを向いているかということは、界面の化学的機能を決定する重要な因子であるが、その情報はホモダイン検出では得ることができない。また、 $|\chi^{(2)}|^2$ は界面分子密度の自乗に比例する量であるが、精密な定量分析を界面について行うためには、界面分子密度そのものに比例する $\chi^{(2)}$ を得ることが是非とも必要である。

我々は、 $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルを与えるヘテロダイン検出の ESFG と VSFG (HD-ESFG, HD-VSFG) を新たに開発した [2, 3]。それらの方法を、界面の分子配向の決定、酸塩基平衡の定量分析による界面とバルクの pH の差の測定、界面に固定したタンパク質の高次構造の決定など、界面に関する重要な問題に応用している。

【参考文献】

- [1] S. Yamaguchi and T. Tahara, *Laser Photonics Rev.* **2** (2008) 74, and references therein.
 [2] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 101102.
 [3] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, submitted.



山口 祥一

1990 東京大学理学部物理学科卒業
 1992 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了
 1992 神奈川科学技術アカデミー極限分子計測プロジェクト 研究員
 1995 東京大学大学院総合文化研究科関連基礎科学系 助手
 1998 三菱化学株式会社横浜総合研究所 研究員
 2002 理化学研究所田原分子分光研究室 研究員



田原 太平

1984 東京大学理学部化学科卒業
 1989 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了
 1989 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助手
 1990 神奈川科学技術アカデミー極限分子計測プロジェクト 研究員
 1995 分子科学研究所 助教授
 2001 理化学研究所田原分子分光研究室 主任研究員

Development of novel vibrational spectroscopy for adsorbates on metals under ultrahigh vacuum: heterodyne detected SFG and two-color IR double resonance SFG

Kyoto University.¹, PRESTO-JST², IMS³

Kazuya Watanabe^{1,2}, Ken-ichi Inoue¹, and Yoshiyasu Matsumoto^{1,3}

Time-resolved SFG have been proved as a powerful probe of vibrational dynamics of surface adsorbates. Recently many efforts have been dedicated to investigate adsorbate dynamics such as hopping and desorptions. Observations of transient species with SFG are always hampered by a low density of the species and a spectral overlap with non-excited species. It is vital to improve the SFG probe technique to have a better absolute sensitivity and to be sensitive to higher order molecular information like intermolecular couplings. In this paper we focus on our recent progress on the following topics.

[1] Recently, it has been demonstrated by other groups that the heterodyne detected SFG enables us a $\chi^{(2)}$ determination and provides higher sensitivity than the conventional SFG.¹⁾ We extend these approaches to adsorbates under an ultrahigh vacuum. Examples on ammonia molecules adsorbed on Cu(111) will be discussed.

[2] IR-IR-visible SFG, an extension of IVSFG with one more interaction with IR, has been proved to give a signal due to intermolecular couplings in monolayer CO/Ru(0001).²⁾ We examined the applicability of the technique to other systems with extending the measurement to include two independently tunable IR sources. Experimental results for ice overlayers on Pt(111) will be discussed.

【References】

- 1) For example, Yamaguchi et al, *J. Chem. Phys.* **129**, 101102 (2008).
- 2) Bonn et al. *Phys.Rev. Lett.* **86**, 1566 (2001).



Kazuya Watanabe

1992 B. S., Department of Applied Physics, Osaka University

1997 Ph.D., Department of Applied Physics, Osaka University

1997 Research Associate, Institute for Molecular Science

1999 Research Associate, The Graduate Univ. for Advanced Studies

2004 Research Associate, Institute for Molecular Science

2007 Associate Professor, Department of Chemistry, Kyoto University

超高真空下金属表面吸着種に対する新規振動分光法の開拓： ヘテロダイン検出 SFG と 2 色赤外 2 重共鳴 SFG

京大院理¹、JST-さきがけ²、分子研³
渡邊一也^{1,2}、井上賢一¹、松本吉泰^{1,3}

時間分解 SFG は吸着種の振動励起・緩和ダイナミクスの情報を与える手法として広く用いられてきた。特に近年、吸着種の拡散や脱離等の動的過程観測が活発に試みられている。SFG による表面吸着種の過渡状態の検出は、過渡種の濃度が低い、励起されていない状態とのスペクトル分離が困難等の問題を抱える。これらの解決のためにはプローブとなる SFG 測定の高感度化、およびモード間の非調和結合等、より高次の情報に敏感な測定法の開拓が必須である。講演では次に挙げる我々のグループでの最近の試みについて紹介する。

- ① SFG振動・電子分光において、近年ヘテロダイン検出による感受率の決定、検出感度の増大が報告されており¹⁾、これを超高真空中の吸着種に適用することを試みた。銅(111)表面のアンモニア吸着種のN-H伸縮振動領域について観測した結果を報告する。
- ② 通常赤外-可視SFGの拡張として、赤外光による遷移をもう一回加えた3次の過程が提案され、CO/Ru(0001)において単分子層の分子間結合による信号の観測が報告されている²⁾。我々は他の吸着分子への拡張の可能性を探り、異なる振動数を有するモード間の結合に関する情報を得るために2色の赤外パルスを用いたシステムを構築し、Pt(111)表面上の水分子に適用した。

【参考文献】

- 1) 例えば二本柳ら、分子科学討論会 2008, 3 D01.
- 2) Bonn et al. *Phys.Rev. Lett.* **86**, 1566 (2001).



渡邊一也

1992年 大阪大学工学部応用物理学科 卒業
1997年 大阪大学大学院工学研究科博士後期過程 修了
1997年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手
1999年 総合研究大学院大学先導科学研究科 助手
2004年 自然科学研究機構分子科学研究所 助手
2007年 京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

Protein-Solution Interface and Molecular Recognition: Statistical-mechanical Study

Fumio Hirata
Institute for Molecular Science

It is a common understanding that the molecular recognition is an essential elementary process for protein to function. The molecular recognition is a thermodynamic process which is characterized by the free energy difference between two states of a host-guest system, bound and unbound. On the other hand, the time to reach the thermodynamic equilibrium depends on the free energy barrier mainly associated with the conformational fluctuation of protein. Therefore, the molecular recognition is a thermodynamic process conjugated with the conformational fluctuation of protein.

We have been developing a new theory for the molecular recognition by protein based on the statistical mechanics of liquids, or the 3D-RISM/RISM theory. The theory has demonstrated its amazing capability of “predicting” the process from the first principle. [1] However, what we have investigated so far is an entirely equilibrium process both in protein conformation and solvation.

Recently, we have started to incorporate the conformational fluctuation of protein into the molecular recognition process in two ways. The first of those is a “static” one in which we just shake the protein conformation to find the local minimum of the free energy surface by the combined 3D-RISM/RISM with conformational sampling algorithms, and to see if one can find the distribution of a guest molecule in the recognition site. One example of such studies will be presented in the talk. [2] The other method is to take the “dynamic” fluctuation of protein conformation into account. The process can be described by hybridized 3D-RISM/RISM with the generalized Langevin dynamics theories. The methodology is currently under construction, and some prospective view of the theory will be presented in the lecture.

[References]

- [1] T. Imai, et. al., *J. Phys. Chem. B*, **113**, 873 (2009).
- [2] Y. Kiyota, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- [3] B.S. Kim, et. al., *Cond. Matter Phys.*, **11**, 179 (2008).



1977 Doctor of Science (Hokkaido University)
1978 State University of New York (Stony Brook), PD
1979 Texas University (USA), PD
1985 Rutgers University (USA), Lecturer
1988 Rutgers University (USA), Research Assistant Professor
1989 Kyoto University, Associate Professor
1995 Institute for Molecular Science, Professor

蛋白質-溶液界面と分子認識：統計力学的研究

分子科学研究所 平田文男

「分子認識」は蛋白質の機能発現にとって本質的な素過程である。この過程は熱力学過程であり、ホスト-ゲスト系の二つの状態、すなわち、会合状態と解離状態間の自由エネルギー差によって特徴づけられる。その化学平衡に達する時間は二つの状態間にある自由エネルギー障壁の高さに依存するが、その自由エネルギー障壁に対して、蛋白質の構造揺らぎが大きな寄与をすることは容易に理解される。その意味で「分子認識」は蛋白質の構造揺らぎと共役した熱力学過程とすることができる。

我々は液体の統計力学である 3D-RISM/RISM 理論に基づき、分子認識に関する新しい理論を発展させつつある。この理論は蛋白質が結合した水やイオンなどの小分子の分布を「検出」することに大きな成功を納めているが[1]、これまでは蛋白質の構造揺らぎを考慮していない。

本講演では蛋白質の構造揺らぎと共役した分子認識理論の現段階とその展望について述べる。[2,3]

【参考文献】

- [1] T. Imai, et. al., *J. Phys. Chem. B*, **113**, 873 (2009).
 [2] Y. Kiyota, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
 [3] B.S. Kim, et. al., *Cond. Matter Phys.*, 11, 179 (2008).



氏名 平田 文男 ひらた ふみお

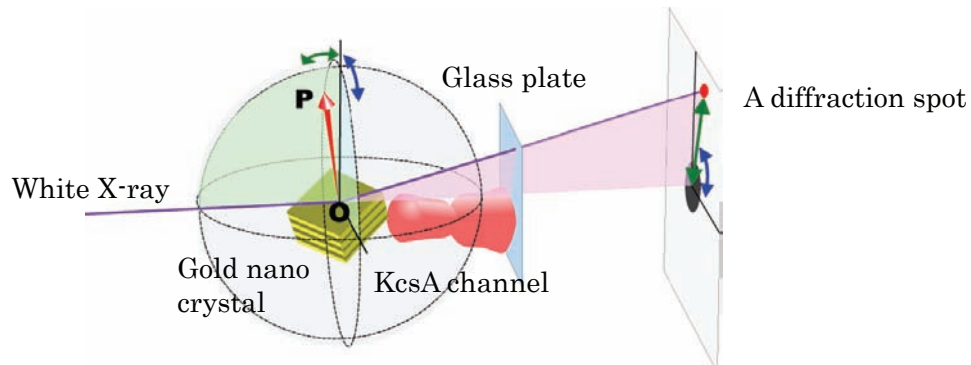
昭和49年3月 北海道大学大学院理学研究科（化学専攻）博士課程退学
 昭和49年4月 日本学術振興会奨励研究員（北海道大学応用電気研究所）
 昭和53年9月 米国ニューヨーク州立大学博士研究員（昭和54年8月まで）
 昭和54年9月 米国テキサス大学博士研究員（昭和56年8月まで）
 昭和60年1月 米国ラトガーズ大学講師（昭和63年6月まで）
 昭和63年7月 同上研究助教授（平成元年3月まで）
 平成元年4月 京都大学理学部助教授
 平成7年10月 分子科学研究所教授

Global Twisting Motions of KcsA Potassium Channel upon Gating Measured by Diffracted X-ray Tracking Method

Hirofumi Shimizu and Shigetoshi Oiki
University of Fukui Faculty of Medical Sciences

There were two major breakthroughs achieved in the field of ion channel study: One was the development of a method for recording single channel currents thirty years ago, which enabled observation of switching on and off (gating) the channels as a discrete step of the currents. The other was the reveal of a crystal structure of channel ten years ago, which provided a static picture at atomic resolution. Based on these breakthroughs, a hypothetical model was proposed for the mechanism of gating. To examine the model and answer the question "How do the channels change their structures during gating?", a new method for measurement of dynamics of ion channels was needed.

Through our six years of engagement, we had succeeded in measuring the gating motions as a movie with Diffracted X-ray Tracking method. KcsA channels were fixed on a glass plate and a gold nanocrystal was attached to the other side (see the bottom figure). Synchrotron white X-ray was irradiated and a diffraction spot from the nanocrystal was recorded at video rate. When the crystal was attached at an appropriate position of the channel, the motions of the channel could be translated from the motions of the diffraction spot. With this experimental system, we revealed that the ion channels twisted around an ion permeation pore upon gating and the motions were spread toward the end of molecule.



Schematic picture of Diffracted X-ray Tracking method

[References]

- [1] H. Shimizu, M. Iwamoto, A. Nihei, T. Konno, Y.C. Sasaki, S. Oiki, *Cell* (2008) 132 67-78



Hirofumi Shimizu

- 1994 B. Sci. Department of Biosciences, Tokyo Institute of Technology
1996 M. Sci. Department of Biological Sciences, Tokyo Institute of Technology
2000 Department of Biophysics and Biochemistry, The University of Tokyo
2000 Research Associate, Fukui Medical University
2003 Ph.D., Department of Biophysics and Biochemistry, The University of Tokyo
Research Associate, University of Fukui Faculty of Medical Sciences
2007 Assistant Professor, University of Fukui Faculty of Medical Sciences



Shigetoshi Oiki

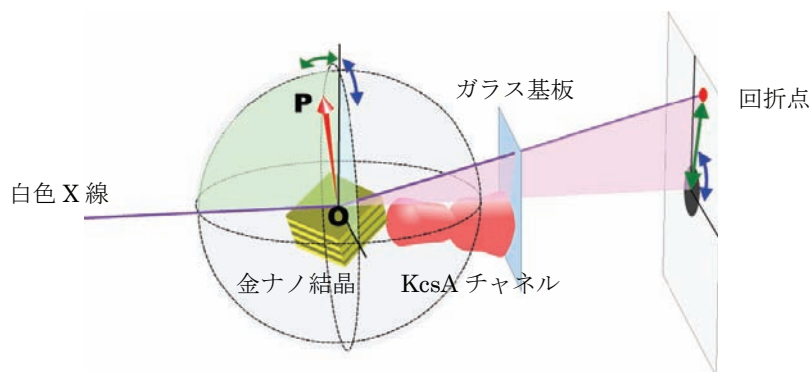
- 1986 Ph. D., Kyoto University Faculty of Medicine
Research Associate, Department of Physiology, Kyoto University Faculty of Medicine
1992 Associate Professor, Department of Cellular and Molecular Physiology, National Institute for Physiological Sciences
1998 Professor, Department of Physiology, Fukui Medical University
2003 Professor, Department of Molecular Physiology and Biophysics, University of Fukui Faculty of Medical Sciences

KcsA カリウムイオンチャンネル開閉ねじれ運動の X 線 1 分子計測

福井大学医学部分子生理 清水啓史, 老木成稔

イオンチャンネル研究においては、30 年前に 1 分子電流測定法が確立しており、イオンチャンネルが開閉する様子を 1 分子電流の On Off として観測できる。10 年前に立体構造が明らかになると、静止画像をもとに開閉機構の予想モデルが提唱され、開閉する際に実際にどのように「動く」のか？という問いに答える動態計測を実現することが次なる重要な課題となった。

6 年間の取り組みの末、私達は X 線 1 分子計測法を用いて、イオンチャンネルが開閉する様子を 1 分子レベルで動画計測することに成功した[1]。ガラス基板に KcsA カリウムイオンチャンネル分子を固定し、逆側に金ナノ結晶をラベルする(下図)。白色 X 線を照射し、金ナノ結晶からの回折点の運動をビデオレートで動画計測する。金ナノ結晶でラベルする場所を適切に選ぶと、チャンネル分子の「動き」を金ナノ結晶からの回折点の運動として観測できる。この測定系を用いて、私達はイオンチャンネルがねじれてイオン透過路を開閉し、その運動が分子全体にひろがっていることを明らかにした。



X 線 1 分子計測法の概念図

[参考文献]

- [1] H. Shimizu, M. Iwamoto, A. Nihei, T. Konno, Y.C. Sasaki, S. Oiki, *Cell* (2008) 132 67-78



清水 啓史

1994 年 東京工業大学生命理工学部卒業
 1996 年 東京工業大学大学院バイオサイエンス専攻修士課程修了
 2000 年 東京大学大学院生物化学専攻単位取得退学
 2000 年 福井医科大学生理学 1 (現 福井大学) 助手
 2003 年 博士 (理学) 東京大学
 福井大学医学部分子生理 助手
 2007 年 福井大学医学部分子生理 助教



老木 成稔

1986 京都大学大学院医学研究科修了
 京都大学医学部生理学 助手
 1992 生理学研究所機能協働部門 助教授
 1998 福井医科大学生理学 教授
 2003 福井大学医学部分子生理 教授

Development and Application of Optical Sum Frequency Microscopy

Goro MIZUTANI

Japan Advanced Institute of Science and Technology, CREST-JST

Optical sum frequency generation (SFG) occurs in a non-centrosymmetric medium irradiated with two incident light beams. Using the infrared resonance of one of the beams with molecular vibrations, we can distinguish between molecular species on the surface. We are developing a multi-functional optical sum frequency microscope (SFM). Examples of observation and instrumental development is presented.

A hydrogen-terminated Si(111) surface prepared by chemical treatment was irradiated with laser pulses of wavelength 1064nm and temporal width of 6 μ sec in an UHV chamber and was observed by SFM. The spatial resolution of the microscope was 10 μ m. We have obtained SF intensity images scanning the infrared wave number from 2060 cm^{-1} to 2130 cm^{-1} . The non-irradiated area showed the largest SF intensity at the resonance of the Si-H monohydride stretching vibration 2080 cm^{-1} . The irradiated part showed a non-resonant SFG. This is suggested to originate from an electronic state of the Si dangling bond. This demonstration offers a development in the analysis tools of surface reactions in optically induced chemical vapor deposition.

We have also performed a sum frequency observation of an oogonium of a water plant *Chara fibrosa*. The oogonium of a water plant corresponds to the pistil of a flower on the ground and is supposed to store starch. The SF spectrum as a function of the infrared frequency in the CH stretching region was the same as that of amylopectin powder. Another possible ingredient, amylose was not detected. We have also found that the fine structure of the CH vibrational spectrum depends on the position in the oogonium. This reflects the distribution of the higher order structure of the bonding among the saccharides [1].

As a further effort of the development of the microscope, we have constructed a confocal SF microscope. In the confocal optics the visible excitation light beam is focused into a spot in the sample by an objective lens and the optical response is focused again by the objective lens into a spot and is passed through a pinhole. In our confocal SFM the sample is simultaneously irradiated with an infrared beam and only the sum frequency light is selected by a band pass filter. By this nonlinear clipping of the light beam, the spatial resolution beyond the diffraction limit is attainable. Three dimensional distribution of SF response becomes also observable. Up to now we use a 400 μ m pinhole and X20 objective lens and the nominal resolution is 20 μ m. In the presentation we will show the images of polycrystalline ZnS [2].

Finally, as an interesting sample to be studied by the second-order nonlinear optical phenomenon, we propose high index crystalline surfaces with periodic atomic steps, such as Au(887) or (443). In our experiment by SH spectroscopy [3], the response from these steps has been shown to be detected selectively.

[1] Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, J. Opt. Soc. Am. A 23, 1687 (2006).

[2] K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani, phys. Stat. sol. (c) 6, 304 (2009).

[3] Y. Maeda et al, Physical Review B78, 075440 (2008).



Goro MIZUTANI

1981 B. Sci. Department of Physics, University of Tokyo

1986 Dr. Sci. Department of Physics, University of Tokyo

1986 Research Associate, Research Institute of Electrical Communications, Tohoku University

1992 Associate Professor, Research Institute of Electrical Communications, Tohoku University

2006 Professor, Japan Advanced Institute of Science and Technology

光和周波顕微鏡の開発と応用

北陸先端大マテリアル, CREST-JST 水谷 五郎

可視光と赤外光の励起による光和周波発生(SFG)は物質の反転対称性を欠いた部分で起こり、かつ分子振動に共鳴した赤外光を用いると物質識別能が付与できる。我々は、この現象を用いた利便性の高い高機能な光和周波顕微鏡(SFM)法の開発を行っている。本講演では開発した顕微鏡を用いた観察例と装置開発の努力について紹介する。

フッ化アンモニウム処理により水素終端化したSi(111)試料を超高真空中に導入し、パルス幅約6 μ sで波長1064nmのレーザー光を照射して部分的に水素を脱離した表面を、SFMを用いて観察した。空間分解能は10 μ m程度である。レーザー光によるダメージがないことは光学顕微鏡で確認した。赤外光の波数を2060 cm^{-1} ~2130 cm^{-1} の範囲で掃引したところ、非照射の部分はモノハライドの振動数2080 cm^{-1} で像が強くなったが、照射部分では赤外波数によらない非共鳴なSFGが観測された。照射部分のSFGの起源はSiの表面ダングリングボンドの電子応答と推測している。この技術は光CVDなどにおける表面反応の解析応用に発展が期待できる。

生物試料として、水草の一種のシャジクモの造卵器の観察を行った。造卵器は陸上の植物のメシベにあたり澱粉が貯蔵されていると推察される。造卵器からのCH伸縮振動領域のSFスペクトルは粉末アミロペクチンのものと一致し、シャジクモ造卵器内の物質の主成分の1つはアミロペクチンであることがわかった。もう1つの成分として期待されるアミロースは、粉末試料でのSF光絶対強度も弱く、シャジクモでも検出できなかった。CH振動のスペクトル形状はシャジクモ造卵器内の場所に依存し、糖鎖の高次構造の分布が検出できていると考えている[1]。

装置開発の努力として共焦点観察機構を組み込んだ共焦点SFMの開発を行っている。共焦点SFMでは、試料内の一点に可視の励起光を集光し同じ場所に赤外光を照射して、さらにSF光のイメージをピンホールを通して計測しながら試料を掃引して像を得る。光を空間的に2度制限する非線形なクリッピングにより、回折限界を超えた空間分解能が可能で、SF像の3次元的な観察も可能となる。現在は20倍の対物レンズを用いて400ミクロンのピンホールで測定をしているので、名目空間分解能は20ミクロンである。二次の非線形効果の強いZnS多結晶体を用いた測定データを示す[2]。

最後に二次の非線形効果を用いて探るべき対象として、単結晶ステップ表面を提案する。Au(887), (443)表面に垂直入射で観察した光第二高調波強度スペクトルにおいて、これらの面の原子ステップの電子準位が検出できていると考えられることから[3]、SFGにおいても分子吸着したステップの分光が可能であることを提案する。すでにこのような測定の準備も開始している。

[1] Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, *J. Opt. Soc. Am. A* 23, 1687 (2006).

[2] K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani, *phys. Stat. sol. (c)* 6, 304 (2009).

[3] Y. Maeda et al, *Physical Review B* 78, 075440 (2008).



水谷 五郎

1981 東京大学理学部物理学科卒
 1986 東京大学理学系研究科博士課程修了
 1986 日本学術振興会特別研究員
 1986 東北大学電気通信研究所助手
 1992 同助教授
 1993 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科助教授
 1996 科学技術振興事業団さきがけ研究21研究員
 2006 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科教授

Probing of Carrier Motion in Organic Film by Optical Second Harmonic Generation

Mitsumasa Iwamoto Takaaki Manaka

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology

On account of symmetry breaking second order nonlinear polarization is induced at the interface, where the polarization depends on the orientational order of constituent dipolar molecules. By using optical second harmonic generation (SHG), the structure of organic films, including organic monolayers, is characterized, and the orientational order of organic films is determined [1]. On the other hand, mobile carriers (electrons and holes) at the interface play an important role in organic devices such as organic field effect transistors, where mobile carriers (electrons and holes) accumulated at the material interface make a dominant contribution. According to the Gauss law, electric field is diverging from accumulated carriers. Hence it is easy to consider that materials are polarized by accumulated charges therein. Electric field induced SHG (EFISHG) measurement enables us to probe the nonlinear polarization enhanced by the accumulated charges. Hence the SHG can probe directly the electric field formed in organic materials. Recent our SHG study showed that mobile carriers injected from electrodes is probed by observing propagation of nonlinear polarization induced in organic films [2]. As mentioned above, we can probe dipolar and carrier motion in organic materials by means of SHG measurement, and the SHG will find a new way as a tool to characterize organic devices.

[1] M. Iwamoto, C- X. Wu, *The Physical Properties of Organic Monolayers*, World Scientific, Singapore, 2001.

[2] T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, *Nat. Photonics*, 1 (2007) 581.



Mitsumasa Iwamoto: He graduated from Tokyo Institute of Technology and obtained B.E in 1975. He obtained M.E and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 1977 and 1981, respectively. Now, he is a professor of Tokyo Institute of Technology.



Takaaki Manaka: He graduated from Tokyo Institute of Technology and obtained B.E in 1995. He obtained M.E and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 1997 and 2000, respectively. Now, he is assistant professor of Tokyo Institute of Technology.

光第二次高調波測定による有機膜界面のキャリア挙動の評価

東京工業大学

岩本光正、間中孝彰

有機薄膜の界面構造を評価するため光第2次高調波 (SHG) 測定が用いられている。界面では膜構造の対称性が崩れ、バルクでは見られなかった2次の非線形分極が発現するためである。すなわち、SHG法により、この分極現象を計測することが可能なため、膜構造が評価できる。一方、電気デバイス応用という視点から「界面」を考えると、界面は電子やホールなどのキャリアを蓄積する場でもある。特に、異種材料の界面 (金属-有機膜、異種有機膜界面など) では、キャリアの蓄積が発生しうる (マックスウェル-ワグナー効果)。キャリアは電荷をもち、ガウスの法則に従って電場を発生するので、材料はこの電場によって分極する。したがって、このようにして発生した分極現象を計測することができれば、界面で起きる電気現象についての知見を得ることができる。電界誘起光第2次高調波発生 (EFISHG) 法を用いれば、このような界面で発生する電気現象を非接触で探索することが可能となる。特に、有機エレクトロニクス分野では、キャリア (電子、ホール) の移動の様子、永久双極子の配列によって発現する自発分極の評価は、電子機能の観点から重要である。筆者らは、SHG法が、単なる界面の膜構造評価にとどまらず、エレクトロニクスとの機能との関係から、界面双極子配列の挙動、界面に沿って移動するキャリアの移動を評価する技術として重要と考えて研究を進めている。本発表では、これらについて概説し、表面・界面を観る非線形分光の新しい展開についての議論の一助としたい。

[1] M. Iwamoto, C-X. Wu, *The Physical Properties of Organic Monolayers*, World Scientific, Singapore, 2001.

[2] T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, *Nat. Photonics*, 1 (2007) 581.



岩本光正
1981年 東京工業大学 工学博士
現在 東京工業大学理工学研究科 教授



間中孝彰
2000年 東京工業大学 博士 (工学)
現在 東京工業大学理工学研究科助教

Vibrationally-electronically doubly-resonant chiral SFG spectroscopy of thin films of porphyrin aggregates

Taka-aki ISHIBASHI¹ and Tetsuhiko NAGAHARA²

¹Center for Quantum Life Sciences and Graduate School of Science, Hiroshima University

²Dept. of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

Vibrationally-electronically doubly-resonant SFG (DR-SFG) is useful technique to detect molecular chiralities of monolayers and thin films. It is a dipole-allowed process under electric-dipole approximation, while conventional methods such as circular dichroism (CD) and Raman optical activity, which rely on higher order interactions, are dipole-forbidden. Belkin et al. reported that antisymmetric part of Raman tensor (Albrecht's B-term), which becomes comparable to symmetric part near electronic resonance, plays an important role in vibrational chiral SFG, while symmetric part contributes to achiral SFG [1]. Therefore SFG apparatus that is both IR and VIS tunable [2] is indispensable to satisfy DR conditions of a sample. We applied DR-SFG to detect the chirality of thin films of porphyrin chiral aggregates and discussed its mechanism on the basis of electronic resonant profiles of vibrational SFG bands.

Water-soluble porphyrin (tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin) is known to form CD-active chiral aggregates in acidic water by addition of L- or D-tartaric acid [3]. By casting the chiral dispersions onto glass substrates, thin films of chiral aggregates were prepared. Strong chiral vibrational SFG signals under electronic resonant conditions were detected on the films, suggesting that the chiral supramolecular structures of porphyrin aggregates in solutions were retained in the thin film samples. Electronic resonance profiles of some vibrational bands in achiral and chiral SFG were different from each other, and both were distinct from electronic absorption spectra of the films. These peculiar profiles have been interpreted on the basis of interference effects among B-terms of Raman tensor components in achiral and chiral SFG susceptibilities, which is analogous to that of resonance Raman scattering [4].

References

- [1] M.A. Belkin, Y.R. Shen and R.A. Harris, *J. Chem. Phys.* **120**, 10118 (2004).
[2] T. Ishibashi and H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1338 (2002); T. Maeda and T. Ishibashi, *Appl. Spectrosc.* **61**, 459 (2007).
[3] O. Ohno, Y. Kaizu and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **99**, 4128 (1993).
[4] T. Nagahara, K. Kisoda, H. Harima, M. Aida and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. B*, in press.



Taka-aki ISHIBASHI

1986 B. Sc., Department of Chemistry, University of Tokyo
1988 M. Sc., Department of Chemistry, University of Tokyo
1990 Research Associate, Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST)
1997 Research Associate, University of Tokyo
1999 Research Project sub-leader, Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST)
2004 Associate Professor, Hiroshima University



Tetsuhiko NAGAHARA

1997 B. Eng., Department of Materials Science and Technology, Kyoto Instit. of Technology
1999 M. Eng., Department of Materials Science and Technology, Kyoto Instit. of Technology
2002 PhD, Graduate School of Engineering Science, Osaka University
2002 Postdoctoral Fellow, Institute for Molecular Science
2005 Postdoctoral Fellow, Kyushu University
2006 Postdoctoral Fellow, Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima University
2007 Assistant Professor, Kyoto Institute of Technology

ポルフィリン会合体薄膜の振動電子二重共鳴キラルSFG分光

(広島大院理¹、広島大QuLiS²、京都工繊大院³)石橋孝章^{1,2}・永原哲彦³

振動電子二重共鳴SFG (DR-SFG) は、分子薄膜のキラリティを検出するための有用な手法である。円偏光二色性(CD)などの双極子禁制過程に基づく分光法と違い、SFG分光を用いるキラリティ検出は双極子許容過程を利用しているため、高感度である。Belkinらは、キラルSFGの信号強度はラマンテンソルの逆対称成分 (AlbrechtのB項) に由来しており、電子共鳴条件下では通常のアキラルなSFG信号に寄与する対称成分に匹敵する大きさを持つことを示した[1]。このようにキラルSFG分光では電子共鳴条件を実現することが重要であり、可視プローブを適切に選択できることが必要である[2]。本研究では、キラルなポルフィリン会合体薄膜にキラルSFG分光を適用し、振動SFGバンド強度の可視プローブ波長依存性を測定し、キラルSFG信号の発生機構に関して検討した。

ポルフィリン(Tetrakis-4-sulfonatophenyl-porphyrin, TSPP)は酸性水溶性中で会合体を形成するが、キラルな酒石酸分子が共存すると会合体はキラルな構造となる[3]。会合体液をガラス基板上にキャストすることで膜厚約 40 nm の薄膜を作製した。490 nm 付近の会合体の吸収 (J バンド) に共鳴する条件下で薄膜試料の振動 SFG を測定したところ、1300 ~ 950 cm^{-1} 領域で強いキラル SFG 信号が得られ、薄膜化した場合も会合体がキラルな構造であることが確認できた。信号発生機構を検討するために、観測された振動バンドの振幅の可視プローブ波長依存性 (DR-SFG 励起スペクトル) を測定した。特に、1090, 1130 cm^{-1} バンドの励起スペクトルは振動バンド、キラル成分かアキラル成分かによって異なっており、吸収スペクトルとも異なった形となった。この特異なスペクトル形を、中間状態である振電準位が異なるいくつかのラマンテンソルの項の間の干渉効果として解釈した[4]。

参考文献

- [1] M.A. Belkin, Y.R. Shen and R.A. Harris, *J. Chem. Phys.* **120**, 10118 (2004).
 [2] T. Ishibashi and H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1338 (2002); T. Maeda and T. Ishibashi, *Appl. Spectrosc.* **61**, 459 (2007).
 [3] O. Ohno, Y. Kaizu and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **99**, 4128 (1993).
 [4] T. Nagahara, K. Kisoda, H. Harima, M. Aida and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. B*, in press.

石橋孝章



1986 東京大学理学部化学科卒業
 1988 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了
 1990 神奈川科学技術アカデミー極限分子計測プロジェクト 研究員
 1997 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助手
 1999 神奈川科学技術アカデミー極限表面反応プロジェクト 副研究室長
 2004 広島大学大学院理学研究科化学専攻 助教授 (2007より准教授に職名変更)

永原哲彦



1997 京都工芸繊維大学物質工学科 卒業
 1999 京都工芸繊維大学大学院物質工学専攻 修了
 2002 大阪大学大学院基礎工学研究科修了、大阪大学博士 (工学)
 2002 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 博士研究員
 2005 九州大学大学院工学研究院 学術研究員
 2006 広島大学量子生命化学プロジェクト研究センター 博士研究員
 2007 京都工芸繊維大学物質工学部門 助教

Optically excited near-surface phonons of TiO₂ (110) observed by fourth-order coherent Raman spectroscopy

Tomonori NOMOTO and Hiroshi ONISHI

Department of Chemistry, Kobe University

We observed the fourth-order and third-order optical responses in the time domain on a TiO₂(110) surface covered with trimethylacetates. Coherent vibrations assignable to surface phonon modes were present at 179, 191, 359, 440, 507, 609 and 823 cm⁻¹ in the fourth-order responses. The amplitude and phase of each mode were determined with different azimuths and polarizations of pump and probe light pulses, on which possible mechanisms to excite the vibrations were discussed.

Fourth-order coherent Raman (FR) spectroscopy is a new alternative of interface-selective vibrational spectroscopy. An ultrashort light pulse coherently excites Raman-active nuclear motions on an interface. A probe light pulse interacts with the excited coherence to generate second harmonic light, the intensity of which is modulated as a function of the pump-probe delay. Fourier-transformation of the modulation provides a frequency spectrum of the vibrational coherence. A merit of FR spectroscopy is that the FR process does not require an infrared light source. The infrared-free measurement of FR spectroscopy enables observation of interfaces buried in media with intense infrared absorption such as water. FR spectra reported on vacuum-solid, air-solid, solid-solid, air-liquid, liquid-liquid, and liquid-solid interfaces. Another merit of FR spectroscopy is sensitivity to low-frequency vibrations. With 20 fs pulses, vibrations below 1000 cm⁻¹ are observable. We have examined the fourth-order optical response of a TiO₂(110) surface covered with an organic compound. A number of vibrational bands were observed and expected to be phonon modes perturbed by the surface. In the current study, the amplitude and phase of the bands are systematically examined with different azimuths and polarizations of light pulses. Related bulk phonon modes are carefully identified on the same surface using third-order response. Possible excitation mechanisms of the vibrational coherence are discussed on these experimental results.



Hiroshi ONISHI

1985 B. Sc., Department of Chemistry, University of Tokyo

1989 Research Assistant, University of Tokyo

1993 PhD., Department of Chemistry, University of Tokyo

1997 Associate Professor, University of Tokyo

1999 Project Leader, Kanagawa Academy of Science and Technology

2004 Professor, Kobe University

TiO₂界面の四次コヒーレントラマン分光

神戸大学 野本知理・大西洋

四次のコヒーレントラマン分光はインパルス誘導ラマン散乱過程 (ISRS) で振動コヒーレンスを誘起し、ハイパーラマン散乱過程でプローブすることを意図した分光手法である。これまでに液体-気体もしくは液体-液体界面の色素分子や固体表面の低波数振動モードの四次ラマンスペクトルが報告されてきたが、振動励起メカニズムや振動モードの帰属には不明の点が多く残されていた。

たとえば、半導体表面においては、ISRS 過程に加えて、表面空乏層電場瞬間遮蔽機構 (TDFS) も振動コヒーレンス励起に寄与すると予想される。本研究では、光触媒や色素増感太陽電池電極の材料として利用されている二酸化チタン単結晶を用いて、2種類の励起メカニズムが寄与する度合いを実験的に明らかにした。四次ラマン分光で観測した振動モードが専ら ISRS によって励起されるならば、入射光の偏光と結晶方位によって規定されるラマン散乱選択則に従う強度分布を示すはずである。二酸化チタン表面で観測した7つの振動モードに対して、ポンプ光の偏光方向と入射方向を変化させたところ、ある一つの結晶方位・偏光方向のみで観測されるモードと、ほとんどの結晶方位・偏光方向で測定されるモードに分類できた。

ここで、四次ラマン分光で観測した振動モードが、結晶内部 (バルク) の格子振動モードを表面に射影したモードであると仮定する。ポンプ過程のラマン散乱選択則にもとづいて、観測した7つの表面振動モードに対応するバルクの格子振動モードを帰属した。その結果、観測された表面振動モードのうち6種はバルクの赤外活性モードに由来することが明らかになった。

さらに、4種類の偏光・結晶方位全てに信号を与えた振動モードのビート初期位相にはポンプ偏光依存性が観測された。これらの結果は単一の励起メカニズムでは説明できない。二種類の励起メカニズム (ISRS と TDFS) が振動モードごとに異なる度合いで寄与すると考えなければならない。四次のコヒーレントラマン分光法においても、線形ラマン分光と同様に、偏光や入射角を系統的に変化させる計測が必要であり、それが可能であることを強調したい。



大西 洋

1985 東京大学理学部化学科卒業
1989 東京大学理学系研究科博士課程中退
1989 東京大学理学部 助手
1997 東京大学理学系研究科 助教授
1999 神奈川科学技術アカデミー大西「極限表面反応プロジェクト」研究室長
2004 神戸大学理学部教授

Dynamics at the Electrochemical Interfaces Studied by Time-resolved IR and SFG

Akira Yamakata
Catalysis Research Center, Hokkaido University

Water molecules at the electrochemical interfaces have curious properties, because they suffer various forces from the solid surface, electric field in the electric double layers, and hydrated ions, etc. The electrochemical phenomena are affected by these water, thus their structure and dynamics should be studied. IR and SFG are powerful tools to study the structure at the interfaces. Combination with the pump laser makes possible to study the dynamics. The purpose of this study is to elucidate the structure and dynamics of water molecules at the electrochemical interfaces. The static structure of the water layers on CO-covered Pt electrode has been studied, and then the structural change of water layers by the pump laser irradiation has been examined by means of electrochemical methods and picosecond time resolved IR and SFG.

1. Structure of water layers on CO-covered Pt electrode¹

The structure and behavior of the hydration shells around tetra-ethyl, -propyl, and -butyl ammonium ions (Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+) on a CO-covered Pt electrode is studied by surface-enhanced IR absorption spectroscopy (SEIRAS). Selective concentration of cations at the electrochemical interface by controlling applied potential facilitates the observation of the hydration shells without the interference from hydrated anions. We report for the first time that the hydration shells around Pr_4N^+ , Bu_4N^+ are decomposed at very negative potentials due to the strong electrostatic attraction with the surface. On the other hand, the hydration shell around Et_4N^+ , the smallest ion, is more stable and not decomposed. The difference in the stability can be ascribed to the difference in the size of the central cation.

2. Orientation change of the water by the laser pulse irradiation²

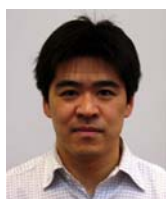
Water is aligned directing its dipole moment opposite the electric field, supporting huge potential drop in the electric double layers. Laser induced temperature jump disturbs the orientation of the water, then the electrode potential changes. Hence, observation of the electrode potential enables the study of the orientation change of the water. In this experiment, the dynamics of the water molecules on bare and CO-covered Pt electrode have been studied. We found that water is more mobile on CO than on the bare Pt surface. Electric field dependence of the water dynamics is also examined.

3. Picosecond dynamics by IR and SFG³

The structure change of the water layer by the laser irradiation can be observed as a change of the electrode potentials. However, the time-resolution of the electrochemical measurements is limited to be \sim microseconds. Thus, we used the potential dependent frequency shift of the adsorbed species to improve the time-resolution. In the present study, we observed the change of adsorbed CO, which is very sensitive to the potential change. The change of adsorbed CO after the pump pulse irradiation has been studied by the ps-time resolved IR and SFG.

【References】

- [1] A. Yamakata, M. Osawa, *submitted*.
- [2] A. Yamakata, M. Osawa *J. Phys. Chem. C* 112, 11427 (2008).
- [3] A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota and M. Osawa *J. Phys. Chem. B.* 110, 6423 (2006)



Akira Yamakata

1994 B. Sc., Tokyo University of Science
1996 M. Sc., Tokyo Institute of Technology
1999 D. Sc., Tokyo Institute of Technology
1999 Researcher, Kanagawa Academy of Science and Technology
2003 Assistant Professor, Catalysis research Center, Hokkaido University

赤外分光・和周波発生分光法を用いた電極界面分子のダイナミクス 北海道大学・触媒化学研究センター 山方 啓

電極表面から数層にある水分子は、表面からの相互作用と電気二重層からの電場、水和イオンとの相互作用による影響を受けるため、バルクとは異なる性質を有している。電極過程はこれらの水分子の挙動に支配されるため、メカニズムを明らかにするためには、この水分子の構造とダイナミクスを調べる必要がある。赤外分光法や和周波発生分光法は、電極界面分子の構造を調べる有力な手法であり、レーザーを用いた時間分解測定と組み合わせることでそのダイナミクスを追跡することができる。そこで、本研究では、水分子が関与した界面現象を明らかにするために、ピコ秒時間分解赤外分光法と和周波発生分光法を用いて電極界面における水分子のダイナミクスを追跡することを目的とした。そのために、まず、COが吸着したPt電極界面における水分子のスタティックな構造を明らかにし、次に電極にポンプ光照射して誘起される水の構造変化を電気化学的手法と時間分解分光法を用いて調べた。

1. 電極界面の水和構造¹

電極界面にはイオンが偏析するのでイオンと水の相互作用が界面の水分子に影響を与える。そこで、まず、COが吸着したPt電極界面での有機カチオン(テトラ-エチル、-プロピル、-ブチルアンモニウムイオン Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+)の水和構造と界面での挙動を赤外分光法を用いて調べた。電位を負に掃引すると、いずれのイオンも界面濃度が増加し、これらのアルキル基のバンドに加えて、疎水性水和殻に帰属される強く水素結合したバンドが観測された。さらに電場を強くすると、カチオンが表面に押しつけられ、COの上にある水分子が追い出され Pr_4N^+ と Bu_4N^+ の水和殻が破壊された。 Et_4N^+ の水和殻は安定で破壊されなかった。

2. レーザー照射による水分子の配向変化²

電極界面で水分子は電場を遮蔽する方向に配向している。パルスレーザー照射で界面を加熱すると、水分子の配向は乱されるため、電極電位が変化する。ここでは、この電位変化を直接測定し、清浄Pt電極表面、CO吸着表面における水分子の配向変化について調べた。

3. 時間分解赤外分光・和周波発生分光法を用いたピコ秒ダイナミクス³

電極界面をパルスレーザーで加熱した際の水分子の構造変化は、電極電位の変化から追跡できる。しかし、電気化学的手法の時間分解能はマイクロ秒と遅い。そこで、本研究では、電極表面に吸着した分子の振動スペクトルは電位で変化することに注目した。ここでは、環境の変化に敏感な吸着COをプローブ分子に用いて、吸着COの変化をピコ秒時間分解赤外分光、和周波発生分光法を用いて時間分解観察した。

【参考文献】

- [1] A. Yamakata, M. Osawa, *submitted*.
 [2] A. Yamakata, M. Osawa *J. Phys. Chem. C* 112, 11427 (2008).
 [3] A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota and M. Osawa *J. Phys. Chem. B* 110, 6423 (2006)



山方 啓

1994 東京理科大学理学部第一部応用化学科 卒業
 1996 東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻 修士課程修了
 1999 東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻 博士課程修了
 1999 神奈川科学技術アカデミー極限表面反応プロジェクト 研究員
 2003 北海道大学触媒化学研究センター・助教(助手)

Dynamics at Oxide Surfaces by Picosecond Time-resolved SFG Spectroscopy

Ken ONDA

Tokyo Institute of Technology

Oxides are ubiquitous in nature and also getting important for industry in these days compared to metals and semiconductors because their new functions such as photocatalysis, high- T_c superconductor, and giant magneto resistance have been successively discovered. Although phenomena occurring at surface and interface of these oxides are key processes for photocatalysis and electronic devices, they have not understood yet due to complicated structures and properties and difficulties of sample treatment. We have focused on molecule-adsorbed oxide surfaces and revealed dynamics there by various non-linear optical spectroscopies using ultrashort pulse lasers [1-6]. In the present study, we studied dynamics at a molecule-adsorbed $\text{TiO}_2(110)$ surface in the air by time-resolved vibrational sum-frequency generation (TR-VSFG) spectroscopy.

For TR-VSFG measurements, we obtained a tunable mid-infrared pulse (1000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) from the output of a narrow-band Ti:sapphire regenerative amplifier (central wavelength: 800 nm, band width: 10 cm^{-1} , pulse duration: 3 ps) by optical-parametric amplification and difference frequency generation, and irradiated a surface with the mid-infrared pulse and the 800-nm pulse [7]. The second harmonics (400 nm) generated from the 800-nm pulse was used for the pump pulse of the time-resolved measurements. The sample was an as-polished rutile- $\text{TiO}_2(110)$. Figure 1 shows the SFG spectrum measured in the air. The broad bands at around 3000 cm^{-1} are assigned to bulk water and hydrocarbons, and the narrow band at around 1600 cm^{-1} is assigned to ordered first-layer water. We excited the sample with a 400-nm pulse, whose energy corresponds to the band gap of titanium dioxide, and measured temporal profiles of the 1600-cm^{-1} band. We found that SFG intensity decreases by 40% within the pulse duration ($< 3\text{ ps}$) followed by it recovers over one nanosecond, indicating that the ordered surface water is disorientated by electrons or holes created by photo-excitation and re-orientated over one nanosecond.

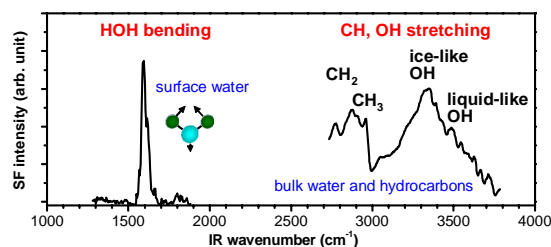


Fig.1. SFG spectrum at $\text{TiO}_2(110)$ in the air.

References

- [1] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11391 (2003).
- [2] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11456 (2001).
- [3] A. Bandara, J. Kubota, K. Onda, et al. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5951 (1998).
- [4] K. Onda, B. Li, J. Zhao, et al. *Science*, **308**, 1154 (2005).
- [5] B. Li, J. Zhao, K. Onda, et al. *Science*, **311**, 1436 (2006).
- [6] J. Zhao, B. Li, K. Onda, et al. *Chem. Rev.* **106**, 4402 (2006).
- [7] K. Onda, M. Nakagawa, T. Asakai, et al. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3855 (2002).



Ken Onda

- 2008 Associate Professor, Dept. of Environmental Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology
- 2004 Researcher, Japan Science and Technology Agency
- 2002 Research Associate, Dept. of Physics and Astronomy, University of Pittsburgh
- 1995 Research Associate, Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology
- 1994 Ph.D, School of Sciences, University of Tokyo
- 1989 B.A, Collage of Liberal Arts, International Christian University

ピコ秒時間分解 SFG 分光法による酸化物表面ダイナミクスの研究

東工大院総理工 恩田 健

酸化物は自然界に普遍的に存在するのみならず、近年では工業的にも光触媒、高温超伝導、巨大磁気抵抗など次々に新しい機能が見出され金属や半導体に比べてもその重要度が益々上がっている。このような酸化物の表面、界面で起こる現象は、触媒反応や電子デバイスの動作において鍵となる過程であるにもかかわらず、複雑な構造や物性、サンプル処理の難しさ等からほとんど明らかにされていない。我々はこれまで特に分子が吸着した酸化物表面に着目し、超短パルスレーザーを用いた各種時間分解非線形分光法により酸化物表面におけるダイナミクスを明らかにしてきた[1-6]。本研究では、新たに TiO₂(110)上へ大気中で吸着した分子のダイナミクスを時間分解 VSFG (Vibrational Sum-Frequency Generation)法を用いて明らかにすることを試みた。

VSFG 測定に必要な波長可変中赤外パルス(1000 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹)は、狭帯域のチタンサファイア再生増幅器の出力(中心周波数 800nm, 線幅 10cm⁻¹、パルス幅 3 ps)から光パラメトリック増幅及び差周波発生により得た。この赤外のパルスと 800 nm のパルスをサンプル上に照射し SF 光を発生させた[7]。励起光は 800 nm の第二高調波 400 nm を用いた。サンプルは研磨済みのルチル TiO₂(110)を購入しそのまま用いた。図 1 はその大気中で測定した SFG スペクトルである。3000 cm⁻¹ 付近の幅広いバンドは大気中で表面に吸着したバルクの水及び炭化水素と帰属され、1600 cm⁻¹ 付近の狭いバンドは表面第一層に整列して吸着した水と帰属される。ここで二酸化チタンのバンドギャップ(3.1 eV)に等しい 400 nm の光でサンプルを励起し、1600 cm⁻¹ バンドの時間変化を測定したところ、パルスの幅以内に SFG 強度が 40%程減少し、1 ナノ秒で元に戻る事が判明した。このことは、光励起によって表面に生じた電子又は正孔により吸着水分子が配向を乱し、その後 1 ナノ秒で再配向すること示している。

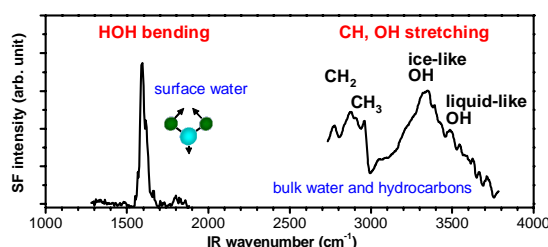


図 1. 大気中の TiO₂(110)表面の SFG スペクトル

[参考文献]

- [1] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11391 (2003).
- [2] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11456 (2001).
- [3] A. Bandara, J. Kubota, K. Onda, et al. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5951 (1998).
- [4] K. Onda, B. Li, J. Zhao, et al. *Science*, **308**, 1154 (2005).
- [5] B. Li, J. Zhao, K. Onda, et al. *Science*, **311**, 1436 (2006).
- [6] J. Zhao, B. Li, K. Onda, et al. *Chem. Rev.* **106**, 4402 (2006).
- [7] K. Onda, M. Nakagawa, T. Asakai, et al. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3855 (2002).



恩田 健

1989 国際基督教大学教養学部理学科卒業
 1994 東京大学大学院理学系研究科相関理化学専攻博士課程修了, 博士(理学)取得
 1995 東京工業大学資源化学研究所 助手
 2002 米国ピッツバーグ大学物理天文学科 研究員
 2004 科学技術振興機構 ERATO 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト 研究員
 2008 東京工業大学総合理工学研究科化学環境学専攻 特任准教授

Two Color SFG as Vibrational and Electronic Probe of Interfaces

Takayuki MIYAMAE

Nanotechnology Research Institute, AIST

Understanding the nature and structure of surfaces and interfaces at a molecular level is of primary interest in a wide range of domains such as polymer adhesion, membrane biochemistry, catalysis, and organic devices. Among the surface analysis tools available, infrared-visible sum-frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy is of unique interest especially in the case of buried interfaces. SFG spectroscopy is based on the fact that second order non-linear optical processes are forbidden in the bulk of centrosymmetric media. At the interface between such media the centrosymmetry is broken and second order processes such as SFG are allowed. Therefore this technique is inherently surface (or interface) specific. Moreover the signal is enhanced when the frequency of one of the two pump laser beams matches the frequency of an allowed transition at the interface. Using a tunable infrared laser beam as one of the two pump beams, one can have access to the vibrational properties of the interface and identify adsorbed species, or gain insight into the interfacial structure or charge transfer properties. Recording the SFG response at various visible wavelengths yields unique information on the coupling between electronic and vibrational properties of the interface. We are currently developing a new SFG setup based on the Nd:YAG laser which offers new experimental opportunities such as two-color pump-probe spectroscopy, second harmonic spectroscopy, or infrared-infrared-visible sum frequency generation spectroscopy. First results shall be presented and discussed using this Two-Color Sum-Frequency Generation (2C-SFG) spectroscopy setup. After a brief description of the new set-up, we shall present and discuss some selected results recently obtained on the following:

- two-color SFG study of the vibrational and electronic coupling of single-walled carbon nanotube/silver interfaces.;
- two-color SFG study of the electronic and vibrational properties of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)/metal and metal/Alq3 interfaces.



Takayuki MIYAMAE

1990 B. Sc., Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University.
1995 Ph. D, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University.
1995 JSPS Research Fellow, Chiba University and Institute for Molecular Science.
1997 IMS Research Fellow, Institute for Molecular Science.
1999 Research Scientist, National Institute of Materials and Chemical Research
2001 Research Scientist, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

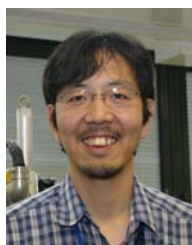
two color SFG 分光による界面の解析

宮前孝行

産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門

表面、界面の構造と物性を解き明かすことは、密着や生体材料、触媒反応、有機デバイスなど様々な分野においてますますその重要性を増してきているが、あまたある表面分析手法の中でも、和周波発生(SFG)分光はこれら界面に対する解決策を与える強力な手法として広く認識されている。SFG分光は、反転対称性を持つ媒質中では禁制の2次の非線形光学過程が表面・界面では許容となることを利用したユニークな手法である。SFG分光は一方の光(多くは赤外光)が表面・界面に存在する分子の振動と共鳴することで界面の振動スペクトルを測定し、界面における分子の構造、配向、反応などをプローブすることが可能である。ここで従来の波長固定の可視光に変えて、波長可変の可視レーザーを用いることで、赤外-可視二重共鳴SFGの測定が可能となる。二重共鳴SFGでは、表面・界面の分子の振動スペクトルだけでなく、今までのSFG過程で仮想的な電子準位としての存在であった界面特有の電子遷移が同時に観測可能である。二重共鳴SFG分光を行うために、Nd:YAGレーザーと2台の独立したOPO/OPA/DFGを組み合わせた二色可変SFGシステムを構築した。本報告では、この二色可変SFGを用いた研究として、(1)銀基板上の単層カーボンナノチューブのtwo-color SFG、(2) tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)を、種々の金属上に蒸着した時(Organic on Metal)のtwo-color SFGスペクトル、およびAlq3上に金属を蒸着した時(Metal on Organic)の『埋もれた界面』でのSFG分光の結果について報告する。

28



宮前 孝行

1990 名古屋大学理学部化学科卒業
1995 名古屋大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了
1995 千葉大学、分子科学研究所 日本学術振興会特別研究員(PD)
1997 分子科学研究所 極端紫外光科学研究系 IMS フェロー
1999 工業技術院 物質工学工業技術研究所 研究員
2001 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 研究員

ポスター発表

The observation of the surface magnetization of an oxide diluted magnetic semiconductor using magnetization-induced optical second harmonic generation

R. Watanabe, T. Tamura, M. Yuasa, Y. Yahata, G. Mizutani, T. Suzuki^A, Y. Segawa^B,
Y. Matsumoto^C, Y. Yamamoto^C, M. Katayama^C and H. Koinuma^C

Japan Advanced Institute of Science and Technology, ^ANational Defense Academy of Japan, ^BRIKEN

^CTokyo Institute of Technology Materials and Structure Laboratory

Recently a lot of studies have been devoted to ferromagnetic dilute magnetic semiconductors (DMS) such as $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ in spintronics. However, Curie temperatures of DMS are typically much lower than the room temperature such as 110K for $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Thus the application of DMS to practical devices is still very difficult. Cobalt doped rutile titanium dioxide, Co: rutile TiO_2 , is known as a room temperature ferromagnet. Up to now this material has a possibility of room temperature ferromagnetic DMS. However, the origin of the ferromagnetism of this material is not clear. The surface magnetism is important information in this material like that in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. In this study we investigate the origin of the surface magnetization of the Co: rutile TiO_2 using magnetization-induced optical second harmonic generation (MSHG).

The samples of 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ were made by the combinatorial laser molecular beam epitaxy technique with the film thickness of 100 nm. In a separate experiment by X-ray photoemission spectroscopy, we have found that no metallic Co is detected from the surface of a 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ sample within the experimental error. We investigated the surface magnetization of 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ using MSHG in the longitudinal Kerr configuration with the incident beam angle of 4° . The light source of the fundamental photon energy for the SHG measurements was an optical parametric generator and amplifier (OPG/OPA) driven by a mode-locked Nd:YAG laser or the fundamental light of the femtosecond laser system. The polarization configuration was S-polarization input with intentional angular deviation of 10° and S-polarization output. The deviation from S-polarization was adopted in order to superpose the surface SHG onto the MSHG and make the latter sensitively observable due to their interference.

We have obtained MSHG and SH light intensity hysteresis from the 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface as a function of the external magnetic field at the SH photon energy of 4.20 eV [1]. This result proves the surface ferromagnetism in 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$. The origin of the surface ferromagnetism is not Co metal clusters. We have also obtained the surface magnetization anisotropy from MSH intensity pattern of 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ at the SH photon energy of 3.13 eV. The MSH intensity has shown peaks with the magnetization in the [001] direction and is nearly zero in the $[1\bar{1}0]$ direction. The MSH intensity patterns have shown that the surface magnetization of Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ has a uniaxial anisotropy. The candidate origin of the observed uniaxial anisotropy is the coordination field around the Co ion. Because the oxygen atoms on the Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface are aligned in the [001] direction sandwiching the Co ion they may modulate the magnetic susceptibility of Co as a function of the direction of the magnetic field. Co clusters on the surface would not generate this pattern because Co clusters are larger than the working distance of the coordination field. Thus the 5 at.% Co: rutile $\text{TiO}_2(110)$ is suggested to be a ferromagnetic dilute magnetic semiconductor at its surface [2].

【References】

- [1] R. Watanabe et al., Surf. and Interface Anal., **40**, 1692-1695 (2008).
[2] R. Watanabe et al., Appl. Surf. Sci., Submitted.



Ryoosuke WATANABE

2004 B. Engineer, Miyagi National college of Technology, Advanced Engineering Course
Advanced Course of Production System Engineering
2006 M. Materials Sc., Japan Advanced Institute Science and Technology
2009 PhD. Materials Sc., Japan Advanced Institute Science and Technology



Goro MIZUTANI

1981 B. Sc., Department of Physics, University of Tokyo
1986 PhD. Sc., Department of Physics, University of Tokyo
1986 Research Associate, Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
1992 Associate Professor, Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
1993 Associate Professor, Materials Science, Japan Advanced Institute Science and Technology
2006 Professor, Material Science, Japan Advanced Institute Science and Technology

磁化誘起光第二高調波発生を用いた酸化物希薄磁性半導体の表面磁化の観察

北陸先端大マテリアル、防衛大^A、理研^B、東工大応セラ研^C
 渡邊亮輔、田邨光規、湯浅真擁、八幡佳成、水谷五郎、鈴木隆則^A、瀬川勇三郎^B、
 松本祐司^C、山本雄一^C、片山正士^C、鯉沼秀臣^C

近年、スピントロニクス分野で、強磁性の希薄磁性半導体が非常に注目され、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ などの物質が研究されている。しかしながらこれらの物質はキュリー温度が低く、実用化への課題を有する。 Co 添加の $\text{TiO}_2(\text{Co}:\text{rutile TiO}_2)$ は室温で強磁性を発現し、強磁性の希薄磁性半導体の可能性があるが、その強磁性の起源は未解決である。また、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ において表面磁性が研究されており、 $\text{Co}:\text{rutile TiO}_2$ においても表面磁性の情報が重要であると考えられる。我々は、非線形光学現象の 1 つである磁化誘起光第二高調波発生(MSHG)を用いて、この物質の表面磁化を検出し、表面磁化の起源を探った。

試料は、コンビナトリアルレーザー-MBE 法で作製した膜厚 100nm、5 at.% の $\text{Co}:\text{rutile TiO}_2(110)$ を用いた。試料の表面付近に、 Co 金属が存在しないことを、X 線光電子分光を用いて確認した。MSHG の観測は入射角 4° の縦カー配置で行った。光源は、Mode-locked Nd:YAG レーザーの三倍波励起の OPG/OPA と、Ti:sapphire レーザーをそれぞれ用いた。偏光配置は S 偏光入射、S 偏光検出を基本とし、入射偏光を 10° 傾け、若干の P 偏光成分を加えた。これは、表面 SHG と MSHG の干渉を用いて、磁化の反転と、表面の対称性を反映した磁化率の方位角依存性を観測するためである。

その結果、SH 光子エネルギー 4.20 eV において、MSHG と SH 光強度のヒステリシスの観測に成功した。すなわち、 $\text{Co}:\text{rutile TiO}_2(110)$ が表面強磁性を示し、その起源が Co 金属クラスターではないという事が解った[1]。また SH 光子エネルギー 3.13 eV において、MSHG 光強度の方位角依存性を得る事に成功した。MSHG 光強度の方位角依存性は $[001]$ 方向に沿ってピークを示し、 $[1\bar{1}0]$ 方向にくびれをもつ双葉型を示した。MSHG 光強度は表面磁化に比例するので、 $\text{Co}:\text{rutile TiO}_2(110)$ の表面磁化は、一軸性の面内異方性を持つことが解った。この異方性は表面に存在する Co の磁化率が、配位子場による異方性を反映したことに由来すると考えられる。 Co イオンの場合、 $\text{rutile TiO}_2(110)$ 面内では、 $[001]$ 方向に沿って酸素原子が配位している。 Co イオンの磁化率はこれらの原子から成る配位子場の影響を受ける。もし磁性の起源が Co 金属クラスターならば、このような結果は期待できない。従って、 $\text{Co}:\text{rutile TiO}_2$ の表面磁性の起源は、 Co イオン間のキャリア誘起の強磁性であることが示唆された[2]。

【参考文献】

- [1] R. Watanabe et al., Surf. and Interface Anal., **40**, 1692-1695 (2008).
 [2] R. Watanabe et al., Appl. Surf. Sci., Submitted.



渡邊 亮輔

2004 宮城工業高等専門学校専攻科生産システム工学専攻修了
 2006 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科博士前期課程修了
 2009 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科博士後期課程修了



水谷 五郎

1981 東京大学理学部物理学科卒
 1986 東京大学理学系研究科博士課程卒
 1986 日本学術振興会特別研究員
 1986 東北大学電気通信研究所助手
 1992 同助教授
 1993 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科助教授
 1996 科学技術振興事業団さきがけ研究21:「場と反応」領域研究員兼任
 2006 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科教授

The spatial distributions of SH and SF signals on a H-Si(111) surface after IR light pulse irradiation

Yoshihiro Miyauchi^{1,2}, Haruyuki Sano^{1,2,3}, Goro Mizutani^{1,2}
JAIST¹, JST-CREST², Ishikawa National College of Technology³

In this study, we have combined SH and SF microscope for UHV condition, and observed simultaneously the resonant electronic and vibrational images of H-Si(111) surface after IR light irradiation with the pulse width of $\sim 6\mu\text{s}$. From SH intensity images, we could monitor the spatial distribution of resonant electronic states associated with dangling bonds after hydrogen is desorbed from the Si surface by the IR light pulses. In the SF intensity images signals attributed to the Si-H stretching vibration on the H-Si(111) surface before the IR light irradiation were detected. After the IR light irradiation, non-resonant SF signals appeared on the irradiated area. It was suggested that the non-resonant SF signals were enhanced by nonlinear optical transition to surface electronic levels formed due to the dangling bonds after hydrogen desorption. We also found that after IR light irradiation the Si surface was divided into three areas, the area of the resonant SF signals, the area of non-resonant SF signals, and the boundary area between the resonant and non-resonant SF signals. On the boundary area, resonant SF signals may be reduced due to the hydrogen desorption or the disturbance of the Si-H orientation. The non-resonant SF signals may have not appeared since the hydrogen coverage was not sufficiently low for the non-resonant SF signals generation.

33

Yoshihiro Miyauchi



2002 Degree of Bachelor of Science in Physics, Rikkyo University
2004 Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science
2007 Degree of Doctor of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology
2009 Assistant professor at School of Materials Science of Japan Advanced Institute of Science and Technology

Goro Mizutani



1981 Degree of Bachelor of Science in physics, Tokyo University
1986 Degree of Doctor of Science in physics, Tokyo University
1986 Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science
1986 Research Associate at the Research Institute of Electrical Communication of Tohoku University
1992 Associate Professor at the Research Institute of Electrical Communication of Tohoku University
1993 Associate Professor at School of Materials Science of Japan Advanced Institute of Science and Technology
2006 Professor at School of Materials Science of Japan Advanced Institute of Science and Technology

IR パルスレーザー照射後の H-Si(111)1x1 表面の共鳴電子準位像と分子振動像の同時観察

宮内良広^{1,2}、佐野陽之^{1,2,3}、水谷五郎^{1,2}北陸先端大 マテリアル¹、JST-CREST²、石川高専³

パルス光照射熱による Si 表面からの水素脱離は Si デバイスの光 CVD 法への応用が期待されており、その Laser induced thermal desorption (LITD) と呼ばれる脱離過程はこれまで良く調べられてきた。この過程を光 CVD 法に応用する場合、被覆率や Si-H 結合の振動状態の空間的な配向の乱れを観察することは均一な Si 薄膜を作る上で必要であるが、その空間分布の観察は難しく報告例は非常に少ない。

そこで、本研究では超高真空用の SH, SF 顕微像同時観測システムを開発し、時間幅~6μs の赤外光パルス照射した H-Si(111) 面の水素脱離後の共鳴電子準位像と共鳴振動像を観察した。SH 顕微像では水素脱離後のダングリングボンドに起因した表面電子準位像が得られた。さらに、水素脱離後の SF 像では Si-H 伸縮振動に非共鳴な増強 SF 信号が発生することが分かった。この増強 SF 信号も SH 信号と同様にダングリングボンドに起因した表面電子準位に共鳴して発生したと推測される。また、赤外光を照射した Si 表面では Si-H 伸縮振動に共鳴した SF 信号が残っている領域、非共鳴な SF 信号が発生した領域、共鳴と非共鳴の SF 信号の空間的な谷間となっている第三の領域があることがわかった。この谷間の領域では赤外光パルス照射によって水素の配向の乱れが起きたか、もしくは水素脱離によって共鳴 SF 信号が減少したが水素の脱離率が十分では無かったためダングリングボンドに起因した非共鳴 SF 信号も発生しなかったと推測される。

宮内 良広



- 2002 立教大学理学部物理学科卒業
- 2004 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科博士前期課程終了
日本学術振興会特別研究員
- 2007 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科博士後期課程修了
北陸先端科学技術大学院大学産学官連携研究員
- 2009 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科
水谷研究室 助教

水谷 五郎



- 1981 東京大学理学部物理学科卒
- 1986 東京大学理学系研究科博士課程卒
- 1986 学術振興会特別研究員
- 1986 東北大学電気通信研究所助手
- 1992 同助教授
- 1993 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科助教授
- 1996 科学技術振興事業団さきがけ研究 2 1 :
「場と反応」領域研究員兼任
- 2006 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科教授

Theory of Local Field at Interfaces

Kazuya SHIRATORI and Akihiro MORITA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

The determination of molecular orientation at interfaces is an important step toward understanding the interfaces. During the last two decades, optical techniques using second-order nonlinear optical processes, such as second-harmonic generation (SHG) and sum frequency generation (SFG), have been successfully applied to the investigations of the molecular orientation at the interfaces. These techniques are applicable to liquid surfaces, and are intrinsically surface specific because SHG and SFG are forbidden in centrosymmetric bulk media.

The quantitative determination of the molecular orientation at the interfaces by the SHG and SFG spectroscopy is difficult despite the fact that their spectra contain the quantitative information. This is because the deduced orientation depends on the knowledge of the surface dielectric constant, ϵ' , which is an unknown parameter in the extensively-used three-layer dielectric model [1]. To deal with this problem, the appropriate value of ϵ' must be determined, but the ambiguity of ϵ' has not been fully eliminated so far.

In the three-layer dielectric model, the radiated fields are calculated from the incident fields with the aid of the unknown parameter ϵ' . Recently, we have developed the theory of the local fields at the interfaces. In this theory, we suppose that the fields obey the Maxwell equations and the matter is a dielectric with the non-local first-order and second-order susceptibilities. The radiated fields are expressed as a function of the susceptibilities and the incident fields. It is significant that the unknown parameter ϵ' is not present in the expression. Comparing our result with that of the three-layer dielectric model, we give the microscopic definition of ϵ' as a function of the non-local susceptibilities. These susceptibilities can be calculated by using molecular dynamics (MD) simulation, so that we successfully give the prescription for calculating ϵ' by using the MD simulation.

References

[1] T.F. Heinz, "Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces" in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, H.-E. Ponath and G.I. Stegeman eds. (Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1991).



Kazuya SHIRATORI

2003 B. Sc., Chemistry, Hokkaido University
 2005 M. Sc., Chemistry, Hokkaido University
 2008 Ph.D, The Graduate University for Advanced Studies
 2008 Post-doc, Tohoku University



Akihiro MORITA

1988 B. Sc., Chemistry, University of Tokyo
 1990 M. Sc., Chemistry, University of Tokyo
 1992 JSPS research fellow
 1992 Research associate, Kyoto University
 2004 Associate professor, Institute for Molecular Science
 2007 Professor, Tohoku University

界面における局所電場の理論と非線形分光への展開

東北大院・理 白鳥和矢、森田明弘

界面分子の配向を決定することは界面を理解することの第一段階として位置づけられる。ここ二十年ほどで第二次高調波発生 (Second-harmonic generation, SHG) や和周波発生 (Sum frequency generation, SFG) といった二次の非線形光学過程を利用した分光法が界面分子の配向を研究するために用いられ、成功を収めてきた。これらの方法は液体界面にも適用可能で、SHG, SFG が中心対称性を持つバルク中では禁制であるため界面選択的である。

SHG, SFG 分光を用いて界面分子の配向を定量的に決定することは、それらのスペクトルがその情報を持っているにもかかわらず困難である。これはスペクトルより決定される配向が、スペクトルの解析に広く用いられる三層誘電体モデル [1] に含まれる未知のパラメーターである界面誘電率 ϵ' に依存しているためである。従って、この困難を解決するためには ϵ' の適切な値を決定する必要があるが、現在まで ϵ' の曖昧さは完全には解決されていない。

三層誘電体モデルでは、輻射場は入射場から未知のパラメーター ϵ' を用いて計算される。近年、我々は界面の局所電場の理論を開発してきた。この理論では電磁場はマクスウェル方程式に従うとし、物質は非局所的な一次及び二次の感受率を持つ誘電体として考える。結果として輻射場を未知のパラメーター ϵ' を用いずに入射場と感受率によって表現することができた。そこで我々の理論で得られた結果と三層誘電体モデルにより得られる結果を比較することで、 ϵ' の微視的立場からの定義を非局所的な感受率の関数として与えることができた。これらの感受率は分子動力学 (Molecular dynamics, MD) シミュレーションにより計算することが可能である。すなわち、この理論により ϵ' を MD シミュレーションにより計算する処方箋を与える事ができたので、ここで報告する。

36

【参考文献】

[1] ¹ T.F. Heinz, "Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces" in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, H.-E. Ponath and G.I. Stegeman eds. (Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1991).



白鳥 和矢

2003 北海道大学理学部化学科卒業
 2005 北海道大学大学院理学研究科化学専攻修了
 2008 総合研究大学院大学物理科学研究科構造分子化学専攻博士課程修了
 2008 東北大学理学研究科化学専攻計算分子科学研究室 博士研究員



森田 明弘

1988 東京大学理学部化学科卒業
 1990 東京大学大学院理学系研究科相関理化学専攻修士課程修了
 1992 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程中退
 1992 日本学術振興会特別研究員
 1992 京都大学大学院理学研究科助手
 2004 計算科学研究センター・分子科学研究所計算分子科学研究系助教授
 2007 東北大学大学院理学研究科化学専攻教授

Molecular Dynamics Simulation of Surface Structure and Sum Frequency Generation Spectrum for Aqueous Sulfuric Acid Solution

Tatsuya ISHIYAMA and Akihiro MORITA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

The interface of aqueous electrolyte plays important roles in physical, chemical, atmospheric chemical reaction processes, and biological processes. For instance, it has been suggested that the Hofmeister series, which is an order of ions to prescribe a protein stability, is related to the ion distribution at surface of protein molecule. Ions are also important for the stability of aggregates of amphiphilic species, such as vesicles or micelles, and interactions between colloid particles. Most inorganic salts inhibit bubble coalescence, which is one of the reason why foam is formed when waves break in the ocean but not in freshwater lakes. Electrode and corrosion processes are promoted by ions at an electrolyte/metal interface. Air/aqueous interfaces play a key role in the atmospheric chemical reaction processes at surfaces of seawater and aerosol [1]. It is necessary to elucidate the behavior of ions at the interface from a microscopic point of view to understand ion specificity at such aqueous interfaces. The interface of air/aqueous sulfuric acid solution is responsible for hydrolysis of N_2O_5 , which is one of the important reaction for the ozone destruction, and a large number of studies shed light on the interfacial structure of it to reveal the reaction mechanism. However, the details of ion distribution at the interface remains poorly understood. In fact, it is controversial whether the acid dissociation constant at the interface is same as that in the bulk. Sum frequency generation (SFG) spectroscopy is one of the powerful experimental probe for such a local interfacial structure, and it has already been reported that the sulfuric acid interface generates a characteristic SFG signal [2,3]. However, there are several interpretations for the origin of the spectrum [2-4].

In the present study, we elucidate the interfacial structure of sulfuric acid solution by calculating the vibrational SFG spectrum in molecular dynamics (MD) simulations to solve the above mentioned problem (For the recent progresses of theoretical SFG analysis and calculation methodologies, refer to [5,6]).

【Reference】

- [1] E. M. Knipping *et al.* *Science* **301**, 288 (2000).
 [2] C. Rad'uge, V. Pflumio, and Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 140 (1997).
 [3] S. Baldelli, C. Schnitzer, and M. J. Shultz, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10435 (1997).
 [4] T. Miyamae, A. Morita, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2010 (2008).
 [5] T. Ishiyama and A. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 78 (2006), *J. Phys. Chem. C*, **111**, 721(2007), *ibid.*, 738 (2007), *J. Phys. Chem. A*, **111**, 9277 (2007).
 [6] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801 (2008).



Tatsuya ISHIYAMA

2000 B. Eng., Department of Mechanical Science, Hokkaido University
 2004 PhD, Department of Mechanical Science, Hokkaido University
 2005 Research Associate, Institute for Molecular Science
 2007 Assistant Professor, Department of Chemistry, Tohoku University



Akihiro MORITA

1988 B. Sc., Chemistry, University of Tokyo
 1990 M. Sc., Chemistry, University of Tokyo
 1992 Research Associate, Kyoto University
 2004 Associate Professor, Institute for Molecular Science
 2007 Professor, Tohoku University

硫酸水溶液表面構造と和周波発生スペクトルの分子動力学計算

東北大院理 石山達也, 森田明弘

電解質水溶液の界面は物理, 化学, 大気反応過程, 生体反応過程においてしばしば重要な役割を担っている. 例えば, 蛋白質の安定性に関して Hofmeister series として知られているイオン順列の機構は, 近年蛋白質分子表面でのイオンの分布との関連が強く示唆されている. 一般にイオンは電解質中のコロイド粒子間の相互作用や, ベシクル, ミセルといった両親媒性分子の集合体の安定性に対しても重要である. また, 多くの無機塩水溶液は気泡の合体を抑制する働きがある(これは湖よりも海水の波打ち際で気泡が多く発生する理由である). 金属表面の腐食過程は, 電解質水溶液/金属界面におけるイオンによって促進される. 空気/水溶液界面は, 海水表面, 大気中エアロゾル表面における化学反応過程においても重要な反応場となっている [1]. このような水溶液界面でのイオンの効果を理解するためには, 界面でのイオンの振る舞いを微視的観点から解明する必要がある. 今回我々が取り上げる硫酸水溶液表面は, オゾン層破壊にとって重要な N_2O_5 の加水分解反応場となっており多くの研究者の関心をひいているが, その構造に関してはまだ多くのことが分かっていない. 例えば, 硫酸は水溶液中で2段階のイオン化を行うが, 界面領域での酸解離定数はバルクでの値と異なるのかどうかといった問題が議論されている. こういった界面局所構造の解明に対して和周波発生分光法は強力な実験手段であり, 実際に硫酸水溶液界面からは非常に特徴的なスペクトルが発生することは知られている [2, 3]. しかし, そのスペクトルの起源に関しては様々な解釈がある [2-4].

今回, 我々は分子動力学シミュレーションにより [5, 6] 硫酸水溶液の振動和周波発生スペクトルを計算することによって硫酸水溶液表面構造との関係を明らかにする. 振動和周波発生スペクトル計算には, 分子の双極子モーメントや分極率が分子振動と共に変化するモデルを用いなければならない. この要請に対して, 我々は Charge Response Kernel (CRK) 理論をベースとした量子化学計算を用いて H_2O , H_3O^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 に対する振動かつ分極モデルを新たに開発した(計算の詳細は紙面の都合上, 発表で詳しく説明する). さらに, 純水と低濃度 (0.02x, x: mole fraction) 硫酸水溶液表面の和周波発生スペクトルを計算したのでその結果を報告する. 高濃度 (0.2x) についての計算は現在実行中であり, 今後随時報告していく予定である.

【参考文献】

- [1] E. M. Knipping *et al.* *Science* **301**, 288 (2000).
- [2] C. RadTuge, V. Pflumio, and Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 140 (1997).
- [3] S. Baldelli, C. Schnitzer, and M. J. Shultz, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10435 (1997).
- [4] T. Miyamae, A. Morita, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2010 (2008).
- [5] T. Ishiyama and A. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 78 (2006), *J. Phys. Chem. C*, **111**, 721(2007), *ibid.*, 738 (2007), *J. Phys. Chem. A*, **111**, 9277 (2007).
- [6] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801 (2008).



石山 達也

2000 北海道大学工学部機械工学科卒業
 2002 北海道大学大学院工学研究科機械科学専攻修士課程修了
 2004 北海道大学大学院工学研究科機械科学専攻博士後期課程修了
 2005 分子科学研究所・計算分子科学研究系 研究員
 2007 東北大学大学院理学研究科化学専攻 助教



森田 明弘

1988 東京大学理学部化学科卒業
 1990 東京大学大学院理学系研究科相関理化学専攻修士課程修了
 1992 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程中退
 1992 京都大学理学部助手
 2004 岡崎国立共同研究機構 計算科学研究センター助教授
 2007 東北大学大学院理学研究科化学専攻教授

Detection of THz electric field in near surface region: toward the measurements of vibrational spectra of interfaces

Tomonori NOMOTO and Hiroshi ONISHI

Department of Chemistry, Kobe University

Time-domain spectroscopy is a promised method for observation of low-frequency vibrations on interfaces. In time-domain vibrational spectroscopy, time-dependences of vibrational coherences are probed as intensity modulations of probe light or its second harmonic. We have developed an interface-selective spectroscopy which observes Raman induced vibrational coherence impulsively pumped with visible femtosecond light pulse by probing a second harmonic (SH) of probe pulses.

On the other hand, in the THz time-domain spectroscopy (THz-TDS) which has been developed recently, the electric field of THz pulses is probed in time-domain. In a detected signal of THz-TDS, vibrational coherence of detection media impulsively induced by a THz electric field is also included. Hence using a reflection setup of a sample surface, the vibrational resonances near the surface are expected to be observed.

Recently, we succeeded to observe THz electric field and induced vibrational component impulsively pumped by a THz pulse in observation of SH of a probe pulse. Because SH induced by THz electric field and vibrational coherences are detected in this method, this method corresponds to a measurement of $\chi^{(3)}$ near the surface. In the case of TiO₂ surface, the 20~30 nm thickness region near the surface was probed considering absorption coefficient at 330 nm. Because infrared absorption and hyper-Raman process are used in pump and probe processes, this method corresponds to an infrared spectroscopy for near-surface region. We would also like to discuss about possibility of detection of time-domain sum frequency generation component by detecting reflection of probe pulses.

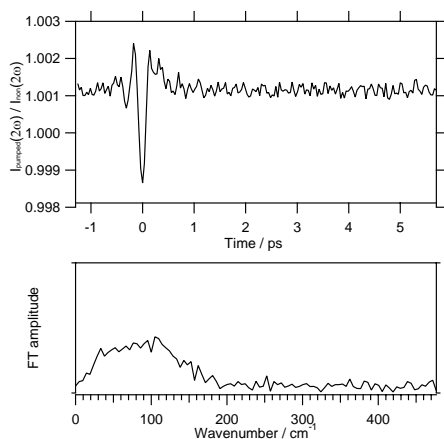


Figure 1. (a) A time profile of SHG intensity in measurement of ZnO, and (b) a Fourier-transformed amplitude spectrum. The spectrum corresponds to frequency distribution of pump electric field because infrared-active mode of ZnO is over 400 cm⁻¹.

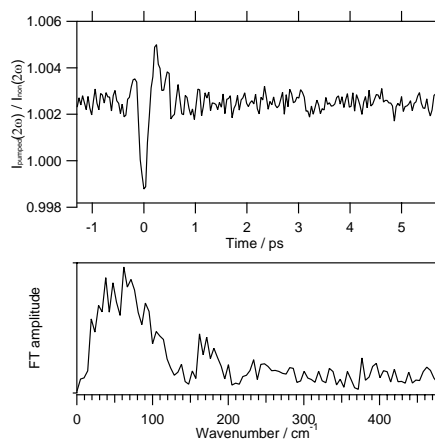


Figure 2. (a) A time profile of SHG intensity in measurement of TiO₂, and (b) a Fourier-transformed amplitude spectrum. A spectral structure was observed between 100-200 cm⁻¹ which is expected to be derived from optical phonon modes of TiO₂.



Tomonori NOMOTO

2000 B. Sc., Department of Chemistry, The University of Tokyo

2005 Ph. D., Department of Chemistry, The University of Tokyo

2005 Postdoctoral researcher, JST CREST

2008 Postdoctoral researcher, Molecular Photoscience Center, Kobe University

界面近傍での THz 光パルス検出： 界面の低波数振動スペクトル測定に向けて

神戸大学 野本知理, 大西洋

界面の低波数振動スペクトル測定手法として時間領域の振動分光法は有力な測定手段である。時間領域の振動分光法ではポンプ光により誘起された振動コヒーレンスの時間挙動をプローブ光やその第 2 高調波の強度変化として検出する。これまで我々は可視光フェムト秒パルスでラマン励起された振動コヒーレンスをプローブ光の第 2 高調波強度変化として検出することで界面選択性を持たせた振動分光法の開発を行ってきた。

一方、近年広く行われている THz 時間領域分光法 (THz-TDS) では検出過程で THz パルス電場を時間領域で検出する。THz-TDS の検出過程においては THz パルス電場で誘起された検出媒質の振動コヒーレンスも同時にプローブされる。従って THz 検出媒質として測定したい表面を使用して反射型の配置を取れば、入射波長より薄い表面近傍の振動モードに共鳴したスペクトルが得られるはずである。

最近、我々は THz パルス電場をポンプ光とし、プローブ光の第 2 高調波を観測とすることで TiO₂ 表面近傍における THz 電磁場の検出とそれに誘起された振動由来の成分の検出を行うことに成功した。この方法は THz 電場と振動によって誘起された第 2 高調波を検出することから $\chi^{(3)}$ スペクトル測定に対応し、今回測定を行った TiO₂ 結晶の場合、検出波長 330nm の吸光係数を考慮すると表面近傍 20 ~ 30nm 程度の厚さの領域を観測していると予想される。またこの手法のポンプ過程は赤外吸収に、プローブ過程はハイパーラマン散乱に対応することから主に赤外活性モードが観測されることになり、表面近傍の低波数振動モードを観測可能な赤外分光法であるといえる。反射光自身をプローブすることで得られることが期待される和周波信号の検出可能性についても議論したい。

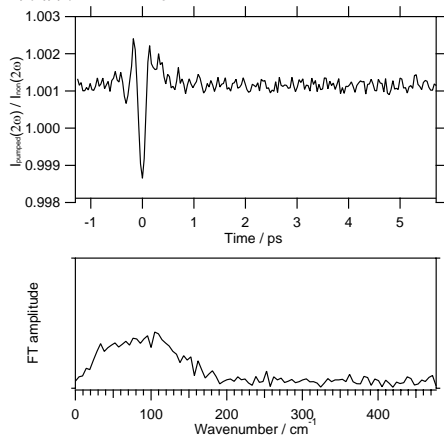


図 1：ZnO 表面を測定した場合の時間領域プロファイル（上段）とフーリエ変換振幅スペクトル（下段）。ZnO の赤外活性モードは 400cm⁻¹ 付近なので得られた信号は入射パルス電場を反映している。

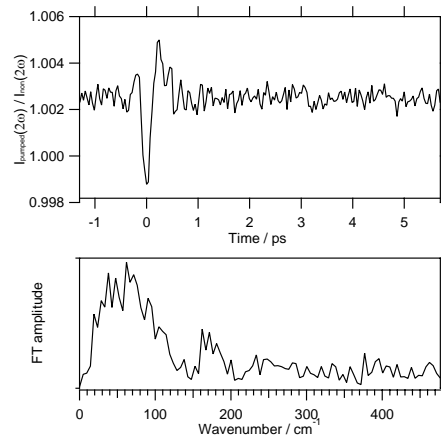


図 2：TiO₂ 表面を測定した場合の時間領域プロファイル（上段）とフーリエ変換振幅スペクトル（下段）。TiO₂ の光学フォノンに由来すると考えられるスペクトルの凹凸が 100-200cm⁻¹ の領域に見られた。



野本知理

2000 東京大学 理学部化学科卒業

2005 東京大学大学院 理学系研究科化学専攻 博士課程修了

2005 科学技術振興機構 C R E S T 博士研究員

2008 神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター 学術研究員

Transmembrane protein topology determined by heterodyne-detected electronic sum-frequency generation (HD-ESFG) spectroscopy

Haruko Hosoi¹, Shoichi Yamaguchi², Satoshi Nihonyanagi², and Tahei Tahara²

Toho University¹ • RIKEN²

Topology diagrams are the most simplified representation of protein structures, as shown in Figure. Despite the simplification, one can clearly understand, for example, how many hydrophobic transmembrane segments exist, to which direction they are oriented, and how they are connected to each other, in a transmembrane protein. However, there is no physical experimental technique to directly obtain a topology diagram for proteins of which atomic coordinates are not yet determined.

We show that a newly-developed second-order nonlinear spectroscopic technique [1] allows us to draw topology diagrams of transmembrane proteins. Uniquely, one can determine “up” versus “down” alignment of molecules on a surface using this technique. This approach is very powerful and useful for proteins to which neither X-ray crystallography nor NMR is applicable. We demonstrate the feasibility of this approach for a 21-residue protein mimicking a segment of a transmembrane protein.

Reference

[1] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 101102.

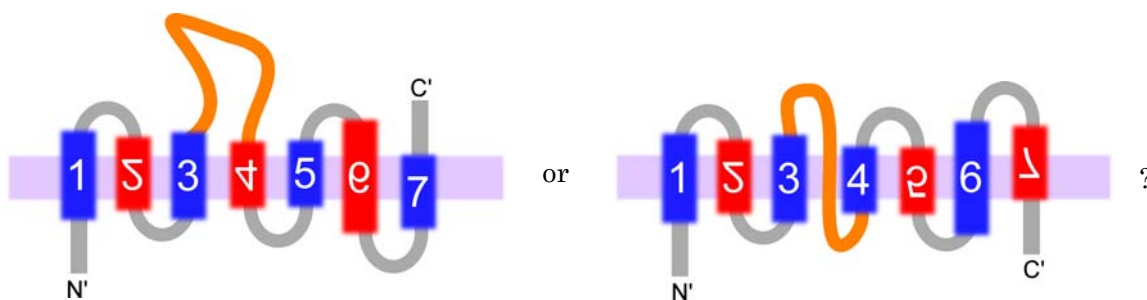
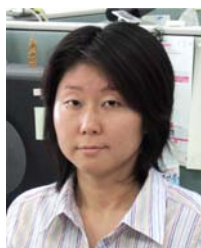


Figure Different topology of a transmembrane protein.



Haruko Hosoi

1993 B. Sc., Department of Chemistry, Japan Women's University
 1995 M. Sc., Department of Chemistry, Ochanomizu University
 1998 PhD, Department of Chemistry, Ochanomizu University
 1999 Research Associate, Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University
 2002 Research Associate, RIKEN
 2008 Assistant Professor, Department of Biomolecular Science, Toho University

ヘテロダイナミクス電子和周波発生(HD-ESFG)分光法の 膜タンパク質トポロジー決定への適用

(東邦大理¹・理研田原分子分光²)

細井 晴子¹・山口 祥一²・二本柳 聡史²・田原 太平²

タンパク質の立体構造を知ることは、生体内におけるタンパク質の機能発現や制御機構を解明する上で非常に重要である。構造解析法として一般的な X 線結晶構造解析法や核磁気共鳴法によって、タンパク質のほぼ全原子の三次元座標という、いわば“完全な”構造情報が得られる。しかし、リボンモデルやシリンダーモデルのような“完全ではないが見やすい”立体構造表示がしばしば用いられるように、完全ではない構造情報でも、十分に役立つことが多い。特に、完全な構造決定がしばしば困難である膜タンパク質やタンパク質複合体に対しては、完全ではないが役に立つ構造情報を得ることが非常に重要となる。

われわれは二次非線形分光を利用して、完全な構造情報を得るのが困難なタンパク質に対して、役に立つ構造情報を与える新しい方法の開発を試みている。われわれがこれまでに開発したヘテロダイナミクス検出電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法は、界面の分子の上下の向きを決定できるユニークな方法である[1]。本方法を用いて、役に立つ構造情報である、膜貫通タンパク質トポロジー (図参照) の新しい決定法を提案する。実際、膜タンパク質のセグメントのモデルである、 α -ヘリックスを形成する 21 アミノ酸ペプチドにこの方法を応用し、その有効性を確認したので報告する。

【参考文献】 [1] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 101102.

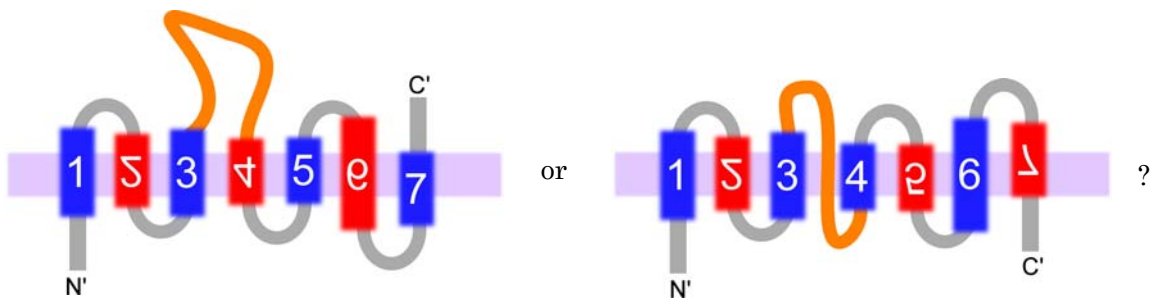
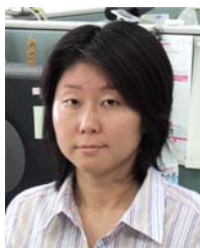


Figure Different topology of a transmembrane protein.



細井 晴子

1993 日本女子大学家政学部家政理学科 I 部化学系卒業
 1995 お茶の水女子大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了
 1998 お茶の水女子大学大学院人間文化研究科人間環境学専攻博士後期課程修了
 1999 お茶の水女子大学大学院人間文化研究科人間環境学専攻 助手
 2002 理化学研究所田原分子分光研究室 博士研究員
 2008 東邦大学理学部生物分子科学科 講師

Molecular orientation and nonlinear susceptibility of coumarin at the air/water interface: Theoretical studies for microscopic behavior of interfacial molecules

H. Watanabe¹, S. Yamaguchi¹, A. Morita², T. Tahara¹,
(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN¹, Tohoku Univ.²)

Liquid interfaces show various chemical and physical properties that are different from the bulk. Liquid interfaces play important roles in many fields such as electrochemistry, atmospheric chemistry, and biochemistry, and hence it is very important to understand the molecular behavior at the interfaces. Interface-selective even-order nonlinear spectroscopy is a powerful and unique experimental technique for the investigation of interfaces. Nevertheless, theoretical studies are indispensable to understand the methodological essence of even-order nonlinear spectroscopy. Actually, Morita and Hynes analyzed theoretically the sum frequency generation (SFG) spectra of the water surface [1], which gave deep insight into the interface-selectivity of SFG and the relation between the water structure and SFG spectra. The orientation and dynamics of a solute molecule at the interface were also analyzed theoretically [2]. The combination of nonlinear spectroscopy and complimentary theoretical approach is expected to provide detailed picture of liquid interfaces at the molecular level.

So far, we have investigated typical polarity indicators, coumarin, at the air/water interface by using the second harmonic generation (SHG) and electronic sum frequency generation (ESFG). We obtained very interesting experimental results about the orientation and solvatochromism of the interfacial coumarin. In the present work, we perform molecular dynamics (MD) simulations of a coumarin at the air/water interface to reproduce the SHG and ESFG data and to elucidate the microscopic mechanism of the molecular orientation and solvatochromism. We have already calculated tensor elements of nonlinear susceptibility and absolute orientation of the coumarin to compare with experimental values. Furthermore, we are clarifying important microscopic behavior such as distribution of the orientation angle of coumarin, the number of solvated water molecules, and the structure of the external hydration shell, which cannot be accessed by experiments directly.

【References】

- [1] A. Morita, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* 2000, 258, 371-390.
[2] D. A. Pantano, D. Laria, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 197, 2971-2977.



Hidekazu WATANABE

1992 B. Sc. Department of chemistry, Keio university.
1994 Ms. Sc Department of chemistry, Keio university
1996 PhD. Graduate University for Advanced Studies.
1996 Institute for Molecular Science.
1997 RIKEN
1999 Advanced Industrial Science and Technology, (AIST Shikoku).
2004 Computing and Communications Center, Kyushu University
2006 RIKEN

空気-水界面におけるクマリン分子の配向と非線形感受率： 界面分子の微視的挙動についての理論的研究

渡邊秀和*、山口祥一*、森田明弘**、田原太平*(理研・田原分子分光*、東北大院理**)

液体界面では、バルクと異なる化学反応や物性、動力学が見られ、多くの関心が持たれている。さらに電気化学や大気化学、生化学などさまざまな分野で、液体界面は重要な役割を果たしており、その性質を分子論的に正しく理解することはきわめて重要である。界面の分子過程を調べる強力かつ独特の実験手法として、界面選択的偶数次非線形分光がさかんに用いられている。しかし、偶数次非線形分光測定で得られる信号を正しく解釈するためには、また、観測している界面の厚みの評価など、方法論自体に対する本質的理解のためにも、理論的な研究は不可欠である。すでにいくつか分子動力学(MD)を用いた水溶性界面の和周波発生(SFG)スペクトルの解析[1]や、溶質分子の界面での配向や動力学の解析[2]などが報告されており、実験だけではわからない詳細な微視的描像を得るための理論・計算化学からのアプローチが始まりつつある。

われわれは、これまで第2高調波発生(SHG)と電子和周波発生(ESFG)を用いて、典型的な極性指示薬であるクマリン分子の空気/水界面での挙動を実験的に調べてきた。その結果、界面でのクマリン分子の配向と溶媒和発色の関連について、興味深い知見が得られている。本研究ではこの問題を理論の立場から取り上げ、界面におけるクマリン分子のMDシミュレーションを行ない、SHGやESFGの実験結果と比較することで、界面での配向や溶媒和発色の微視的機構を理論的に解明することを目的としている。これまでに、クマリン分子の二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分や絶対配向を計算によって求め、実験と比較した。さらに現在、クマリン分子の配向の角度分布や、溶媒和分子の数、あるいは外側の水和構造の様子などを計算し、実験だけでは明らかにできない重要な分子挙動を理論的に解明しつつある。

【参考文献】

- [1] A. Morita, J. T. Hynes, Chem. Phys. 2000, 258, 371-390.
[2] D. A. Pantano, D. Laria, J. Phys. Chem. B., 2003, 197, 2971-2977.



渡邊秀和

1992 慶応義塾大学工学部化学科卒業
1994 慶応義塾大学工学研究科修士過程修了
1996 総合研究大学院大学博士過程修了
1996 分子科学研究所 博士研究員
1997 理化学研究所 基礎特別研究員
1999 産業技術総合研究所 四国センター 研究員
2004 九州大学情報基盤センター 研究員
2006 理化学研究所 博士研究員

Absolute orientation of water molecules at charged interfaces determined by heterodyne-detected VSFG spectroscopy

Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi and Tahei Tahara

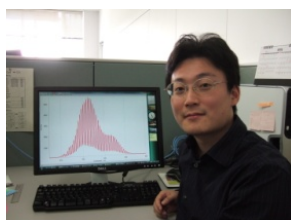
Molecular Spectroscopy Lab, RIKEN

Understanding of water structure at electrified interfaces is critically important in the wide range of scientific fields. Interface-selective vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy is a powerful tool to identify surface species and determine their orientational angles. Furthermore, the second order nonlinear susceptibility ($\chi^{(2)}$) includes information about the absolute orientation of surface species in its sign. In the conventional (homodyne) VSFG spectroscopy, however, the intensity of the sum frequency (SF) light, i.e., a square of the SF field, is detected. Thus, the information on the sign (or phase) of $\chi^{(2)}$ is lost, and therefore, the absolute orientation of surface species cannot be determined by conventional VSFG spectroscopy. To obtain the sign of $\chi^{(2)}$, the heterodyne (or interferometric) technique can be applied to VSFG.¹ Very recently, heterodyne-detection was demonstrated also with broadband VSFG.² These interferometric techniques are very promising, although the number of reports is very limited because of technical difficulty.

In the present work, we developed multiplex heterodyne-detected VSFG (HD-VSFG) that can provide real and imaginary parts of $\chi^{(2)}$ and applied it to aqueous interfaces. Our HD-VSFG is technically based on the heterodyne-detected multiplex electronic sum frequency generation (HD-ESFG) recently developed by us.³ Our method has a great advantage in the phase stability, which allows us to measure complex $\chi^{(2)}$ spectra, and in the short acquisition time as well. The complex $\chi^{(2)}$ spectra of water at the interfaces were measured in the presence of prototypical charged surfactants, sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethyl-ammonium bromide. The absolute orientation of water molecules at charged interfaces was directly determined by the measurement of $\chi^{(2)}$, for the first time.

References

- (1) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Chen, C. Y.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10056.
- (2) Stiopkin, I. V.; Jayathilake, H. D.; Bordenyuk, A. N.; Benderskii, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2271.
- (3) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.



Satoshi Nihonyanagi

- 2004. Ph. D, Hokkaido University
- 2004. Postdoctoral researcher, Temple University
- 2007. Special Postdoctoral Researcher, RIKEN

ヘテロダイン振動和周波発生(HD-VSFG)分光法による 界面水分子の絶対配向の決定

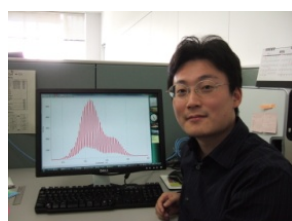
二本柳 聡史、山口祥一、田原太平
(理化学研究所 田原分子分光)

帯電した界面の水分子構造を理解することは科学の広い範囲において本質的に重要な課題である。界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生(VSFG)分光法は表面分子種の同定および分子の配向角を決定する目的で広く用いられている。それに加えて VSFG は表面分子種の絶対配向、即ち、配向の上向き/下向きを決定することも原理的に可能である。しかしながら、従来の VSFG 分光法では光の強度、つまり光電場の二乗を計測するため、2 次の非線形感受率($\chi^{(2)}$)が本来持っている位相情報、即ち $\chi^{(2)}$ の符号の情報を得ることはできない。この問題を解決する方法としていくつかの干渉法が考案されている。^{1,2} しかしながらそのような干渉 VSFG を用いた研究例はその技術的困難のためいまだ非常に少ない。

そこで我々は、当研究室において開発されたヘテロダイン電子共鳴和周波(HD-ESFG)分光法³を基にして、独自の光学配置に基づくヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法を開発した。この分光法を用いるとわずか 10 分程度の測定時間で $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルが良好な信号ノイズ比で得られる。最初の実験として、帯電した界面のモデルであるイオン性界面活性剤水溶液と空気の界面における水分子の絶対配向を HD-VSFG で調べた。その結果、界面活性剤の電荷の正負によって水分子の配向が反転していることが $\chi^{(2)}$ の符号の違いにより分光学的に初めて証明された。さらに、われわれの実験条件において測定から得られる水の $\chi^{(2)}$ の符号と水の配向角の関係を明らかにし、各々の界面における水の絶対配向を決定した。

References ;

- (1) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Chen, C. Y.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10056.
- (2) Stiopkin, I. V.; Jayathilake, H. D.; Bordenyuk, A. N.; Benderskii, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2271.
- (3) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.



二本柳 聡史

2004 北海道大学大学院理学研究科修了、理学博士

2004 テンプル大学、博士研究員

2007 理化学研究所、基礎科学特別研究員

Experimental Observation of Orientational Ordering Phenomena at the Interface by Optical Second-harmonic Generation Measurement

Dai Taguchi, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology

Organic materials are consisting of anisotropic-structure molecules. Therefore, it is important to determine the orientational order of the molecules. At the interface, molecules point in the surface normal direction spontaneously because of the interaction between anisotropic molecules and the substrates. As a result, fruitful dielectric polarization phenomena take place due to the symmetry breaking. The orientational order parameter $S_n = \langle P_n(\cos\theta) \rangle$ (P_n : n th Legendre polynomial; θ : molecular tilt angle; $\langle \rangle$: thermodynamical average) is helpful to specify the orientational order, and more importantly, they are directly determined by experiment. The optical second-harmonic generation technique coupled with other optical and electrical measurements gives us an opportunity to study the orientational ordering phenomena at the interface in the terms of S_n ($n=1, 2$, and 3). For monolayer at air-water interface, combination of SHG and Brewster angle reflectometry is suitable to investigate the ordering phenomena during compression of the monolayer. For the molecular film on solid, making use of the SHG and the optical polarized absorption techniques enables us to determine S_1 , S_2 , and S_3 . The spontaneous orientational ordering of liquid crystal during the monolayer vapor-deposition and the effect of the molecular surface layers on the liquid crystal orientation are discussed.

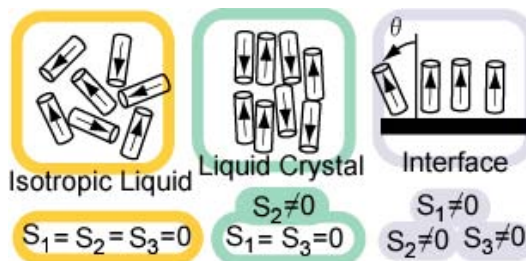


Figure 1. Orientational Order Parameter S_n .

[1] M.Iwamoto, C-X.Wu, *The Physical Properties of Organic Monolayers*, World Scientific, Singapore, 2001.

[2] D.Taguchi, T.Manaka, and M.Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.*, 449 (2007) 138-143.



Dai Taguchi: He obtained M.D. and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 2004 and 2008, respectively. Now he is a research associate (post doctor) of Tokyo Institute of Technology from 2008.



Takaaki Manaka: He graduated from Tokyo Institute of Technology and obtained B.E in 1995. He obtained M.E and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 1997 and 2000, respectively. Now, he is assistant professor of Tokyo Institute of Technology.

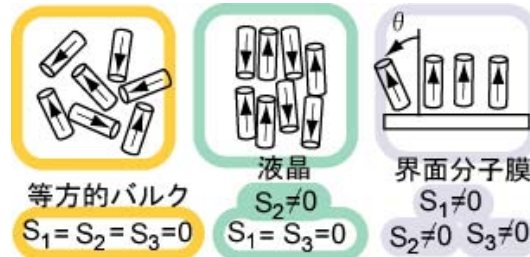


Mitsumasa Iwamoto: He graduated from Tokyo Institute of Technology and obtained B.E in 1975. He obtained M.E and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 1977 and 1981, respectively. Now, he is a professor of Tokyo Institute of Technology.

光第2次高調波発生法による水面上・固体基板上液晶界面膜の配向評価

東京工業大学 田口大、間中孝彰、岩本光正

液晶材料などの有機分子はロッド状など異方的な形を持つ。このため分子の配向秩序の程度が有機膜の性質を議論する上で重要な意味をもつ。水面上・固体基板上では分子が界面に置かれることで自発的にその向きを揃えるために、バルクでは隠れている分子の異方的な性質が陽になる。我々は、このような界面分子膜の材料物性を議論するための界面配向評価技術の確立が不可欠であると考え、研究を進めてきた[1,2]。このような複雑な配向秩序については、配向オーダーパラメータ $S_n = \langle P_n(\cos\theta) \rangle$ (P_n : n次の Legendre 多項式, θ : 分子傾き角, $\langle \rangle$: 熱力学的平均) による記述により、理解の助けとすることができる。配向オーダーパラメータを用いることで図1のように様々な配向秩序の特徴を整理することができる。さて、有機膜の誘電的性質と分子分極とが分子配向を仲立ちとして密接に連絡していることが知られている。分極は一般的に $\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E + \epsilon_0 \chi^{(2)} : EE + \dots$ と表される。ここで有機膜の分極の性質を表す $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ は、配向オーダーパラメータを介して光の吸収異方性(S_2)や光第2次高調波発生(SHG)(S_1, S_3)に結びついている。このことを利用して S_1 、 S_2 、 S_3 を評価し、配向秩序の様子を詳細に検討することができる。本発表では、 S_1 、 S_2 、 S_3 の評価を通じて、水面上単分子膜の圧縮中に生起する配向秩序の変化を SHG 法と Brewster Angle Reflectometry (BAR) によりその場観察した結果と、液晶蒸着界面膜の蒸着過程で自発的に配向秩序が形成されていく過程や基板表面の分子膜が界面配向秩序に与える影響を SHG 法と偏光吸収法によりその場観察した結果について紹介する。

図1: 配向オーダーパラメータ S_n と配向秩序の関係。

[1] M.Iwamoto, C-X.Wu, The Physical Properties of Organic Monolayers, World Scientific, Singapore, 2001.

[2] D.Taguchi, T.Manaka, and M.Iwamoto, Chem. Phys. Lett., 449 (2007) 138-143.



田口 大
2008年 東京工業大学 博士(工学)
現在 東京工業大学理工学研究科 産官学連携研究員



間中孝彰
2000年 東京工業大学 博士(工学)
現在 東京工業大学理工学研究科 助教



岩本光正
1981年 東京工業大学 工学博士
現在 東京工業大学理工学研究科 教授

Study of electric field distribution in organic hetero-layer structure by electroabsorption measurement

Shio Inoue, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology

Organic devices have attracted much attention from the viewpoint of its fascinating properties such as flexibility. Among them are organic electroluminescence (OEL) devices and organic field-effect transistors (OFET). However, the device operation mechanism is still not fully understood. For OFETs, it was suggested that the carrier injection property at source/drain electrodes is an important factor regulating the device operation. By paying attention to the fact that intrinsic carrier density is low for organic materials, we have successfully explained the carrier injection, accumulation, and transportation processes in OFETs [1,2], on the basis of the dielectric physics. According to the Maxwell-Wagner effect, charges are accumulated at the interface between two dielectrics, and internal electric field is redistributed when steady current flows. As a result, direct determination of the electric field by experiment as well as the charge density accumulated at the interface has a critical meaning to relate device operation mechanism with dielectric properties of organic layers. Thus, we have so far employed the optical second-harmonic generation (SHG) and electroabsorption (EA) techniques [3] to clarify the internal electric field distribution in OFETs and OEL structure devices.

In this presentation, the electric field distribution is measured for Alq₃/NPD hetero-structure (one of the most widely studied OEL device structure) by EA technique. A hysteresis behavior observed in the current-voltage characteristics is discussed taking account of the field distribution in the Alq₃/NPD device.

[1] E. Lim, T. Manaka, R. Tamura, M. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2006) 3712.

[2] R. Tamura, E. Lim, T. Manaka, M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 14515.

[3] T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, *Nat. Photon.*, 1 (2007) 581.



Shio Inoue: He graduated from University of Gunma and obtained B.E. in 2008. Now, he is a master course student of Tokyo Institute of Technology.



Takaaki Manaka: He graduated from Tokyo Institute of Technology and obtained B.E in 1995. He obtained M.E and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 1997 and 2000, respectively. Now, he is assistant professor of Tokyo Institute of Technology.



Mitsumasa Iwamoto: He graduated from Tokyo Institute of Technology and obtained B.E in 1975. He obtained M.E and D.E. from Tokyo Institute of Technology in 1977 and 1981, respectively. Now, he is a professor of Tokyo Institute of Technology.

電場変調吸収法による Alq₃・α-NPD 薄膜の電界評価

東京工業大学 井上志生、田口大、間中孝彰、岩本光正

近年有機 EL (OEL) や有機トランジスタ (OFET) が盛んに研究されており、実用化もはじまりつつある。有機材料は本来内在キャリア密度が小さいために、有機デバイスでは電極からのキャリア注入が重要な役割を果たすことが明らかにされてきた。我々は有機材料の誘電体的な性質に着目して、2層積層誘電体界面に電荷が蓄積される現象 (マクスウェル・ワグナー効果) から出発し、積層膜構造をもつ OEL や OFET デバイスの動作機構の解明を進めてきた。これまで、マクスウェル・ワグナー効果のモデルを OFET に適用し、キャリアの注入、蓄積、輸送のそれぞれの過程を解析できることを示してきた[1,2]。ところで有機膜を積み上げた構造をもつ有機デバイスでは、マクスウェル・ワグナー効果で説明されるように界面蓄積電荷が発生する。これらの電荷の発生する電界が内部電界を変えるために、電気伝導特性の評価と共に、電場変調吸収法や光第2次高調波発生法などを用いて実験から内部電界を評価する測定手法の確立にも取り組んできた[3]。

本発表では、OEL 材料としてよく研究されてきた Alq₃ と α-NPD の単層及び2層積層試料について、電場変調吸収法により評価した内部電界の分布について紹介する。2層積層試料では界面電荷の蓄積が起きるために、単層試料に比べて内部電界が変化の様子が強く現れるものと期待される。また、電気伝導特性をインピーダンス分光法により評価し、2層積層デバイスのコンダクタンスと内部電界の関係について議論する。

- [1] E. Lim, T. Manaka, R. Tamura, M. Iwamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2006) 3712.
- [2] R. Tamura, E. Lim, T. Manaka, M. Iwamoto, J. Appl. Phys., 100 (2006) 14515.
- [3] T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, M. Iwamoto, Nat. Photon., 1 (2007) 581.



井上志生
2008年 群馬大学電気電子工学科卒業
現在 東京工業大学電子物理工学専攻修士課程在籍



間中孝彰
2000年 東京工業大学 博士 (工学)
現在 東京工業大学理工学研究科 助教



岩本光正
1981年 東京工業大学 工学博士
現在 東京工業大学理工学研究科 教授

Development of the multiplex SFG spectrometer for the measurement of doubly-resonant SFG excitation spectra

Toshiki Maeda and Taka-aki Ishibashi

*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University,
Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima University*

Sum-frequency generation (SFG) spectroscopy offers a unique technique to observe vibrational resonances of surface species. The vibrational resonant SFG intensity is further enhanced when the SFG photon energy is in resonance with electronic transitions. SFG in such a condition is called doubly-resonant SFG (DR-SFG). By measuring the amplitude of a vibrational SFG band against SFG wavelength, an electronic spectrum (DR-SFG excitation spectrum) of a sample, which contains valuable information on surface species, can also be obtained. We are developing an SFG spectrometer designed for measuring DR-SFG excitation spectra effectively.

Our SFG spectrometer [1,2] employs a multiplex method, where a broad-bandwidth (BB) IR probe and a narrow-bandwidth visible probe were used to generate a BB SFG signal. Both probe beams are obtained from optical parametric amplifiers operated at 1 kHz. The signal was analyzed with a polychromator equipped with a CCD detector. A program implemented on Igor Pro (WaveMetrics, Inc.) software platform controls parameters of the visible probe (wavelength, pulse energy, and optical delay), polychromator, the sample stage, and also the focusing lens of the visible probe. DR-SFG excitation profiles are obtained by measuring vibrational SFG spectra of a sample with a series of visible probe wavelengths.

When the wavelength of the visible probe is changed, the temporal and spatial positions of the visible probe are also changed. The optical delay and the position of the focusing lens are controlled so that these changes are compensated. At every visible probe wavelength, SFG spectra of the sample and a reference (e.g. a silver mirror) were alternately recorded several times, so that fluctuation of the visible probe may be partly canceled. The intensity of each vibrational SFG spectrum is calibrated by dividing it by a spectrum of the reference measured with the same probes. The details of the spectrometer and the results of test measurements of DR-SFG excitation spectra (SFG wavelength: 400-530 nm) of fluorescein derivative (fluorescein-4-isothiocyanate isomer 1) monolayers on platinum will be presented.

References

- [1] T. Ishibashi and H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1338 (2002).
[2] T. Maeda and T. Ishibashi, *Appl. Spectrosc.* **61**, 459 (2007).



Toshiki MAEDA

2004 B. Sc., Department of Chemistry, University of Hiroshima
2006 M. Sc., Department of Chemistry, University of Hiroshima
2006 Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University as a PhD course student



Taka-aki ISHIBASHI

1986 B. Sc., Department of Chemistry, University of Tokyo
1988 M. Sc., Department of Chemistry, University of Tokyo
1990 Research Associate, Kanagawa Academy of Science and Technology
1997 Research Associate, University of Tokyo
1999 Research Project sub-leader, Kanagawa Academy of Science and Technology
2004 Associate Professor, Hiroshima University

二重共鳴 SFG 励起スペクトルのためのマルチプレックス SFG 分光装置の開発

広島大院理, 広島大 QuLiS 前田俊樹, 石橋孝章

振動和周波発生分光法 (SFG 分光法) は、振動共鳴を利用して界面の化学種の振動スペクトルを測定する二次の非線形振動分光法である。SFG 光が界面種の電子準位と共鳴する場合は、振動共鳴に加え電子共鳴効果によっても SFG 信号強度が増大する (電子振動二重共鳴 SFG 分光)。さらに、振動バンドの SFG 強度について、SFG 信号光の波長に対する依存性を測定することで電子スペクトルを得ることが可能である (二重共鳴 SFG 励起スペクトル)。SFG 励起スペクトルによる電子遷移の解析は、透過法による電子吸収スペクトルの測定が困難な系 (不透明基板上の単分子膜、気体-液体界面上の分子膜、高分子の表面種など) に特に有効であると考えられる。我々は、より短時間で、より多くの可視プローブ波長を用いた精度の高い SFG 励起スペクトルを測定するために、工夫を加えたマルチプレックス SFG 分光装置の開発を進めている。

振動 SFG スペクトルの測定には、マルチプレックス法を採用した [1, 2]。広帯域赤外プローブ光と狭帯域可視プローブ光を用いて発生する広帯域 SFG 信号光は、プリズムと回折格子によるダブル分光器で分光した後、CCD 検出器で一度に検出した。両プローブ光は、繰り返し周波数 1kHz の光パラメトリック増幅器 (OPA) をもとに得た。自作の測定プログラム (Igor Pro, WaveMetrics, Inc.) により、CCD 検出器、分光器、OPA の波長、回転式可変 ND フィルター、可視プローブ光学遅延ステージ、可動式試料ステージおよび可視プローブ光集光レンズ位置を制御する。

可視プローブ光の波長を変更する際、試料上での可視プローブ光の時間的、空間的位置が変化する。これらの変化を補償するために、遅延ステージとプローブ光集光レンズの位置を制御した。それぞれの振動 SFG スペクトルは、各 SFG 波長毎に対象試料のスペクトルを強度標準試料 (銀ミラーなど) のスペクトルで割り算することにより得た。講演では、装置の詳細と白金上のフルオレセイン誘導体膜 (fluorescein-4-isothiocyanate isomer 1) を用いた SFG 励起スペクトルの測定結果について発表する (SFG 波長: 400-530 nm)。

【参考文献】

- [1] T. Ishibashi and H. Onishi, Appl. Phys. Lett. **81**, 1338 (2002).
 [2] T. Maeda and T. Ishibashi, Appl. Spectrosc. **61**, 459 (2007).



前田 俊樹

2004 広島大学理学部化学科卒業
 2006 広島大学大学院理学研究科化学専攻修士課程終了
 2006 広島大学大学院理学研究科化学専攻博士課程



石橋 孝章

1986 東京大学理学部化学科卒業
 1988 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了
 1990 神奈川科学技術アカデミー極限分子計測プロジェクト 研究員
 1997 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助手
 1999 神奈川科学技術アカデミー極限表面反応プロジェクト 副研究室長
 2004 広島大学大学院理学研究科化学専攻 助教授 (2007 より准教授に職名変更)

Infrared-visible Sum Frequency Generation Spectroscopic Study on the Interfaces of Molecular and Ionic Liquids

Takashi IWAHASHI, Satomi KAGAMITANI, Yasunari SAKAI, Kanai KANAME, Kazuhiko SEKI,

Doseok KIM, and Yukio OUCHI

Dept. of Chem., Nagoya Univ., Dept. of Phys., Sogang Univ.

Liquid/liquid interfaces play key role in a field of synthetic organic chemistry. Additionally, there are many unique chemical and physical behaviors at the liquid/liquid interfaces, and hence the interfaces are considered to be one of the interesting systems in physical chemistry. Room-temperature ionic liquid (RTIL), which consists of cation and anion, is now attracting much attention as a totally new solvent because of its unique properties. Some RTILs can form an interface both with the polar and nonpolar molecular liquids, and hence the advent of RTIL has increased the possible combinations of the liquid/liquid interface extensively. The structural investigation of such interfaces should lead to further understanding of the liquid/liquid interface. In this study, we investigated the RTIL/molecular liquid interfacial structure by SFG spectroscopy. We chose 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[C_n\text{mim}]\text{TFSA}$ with $n = 4$ and 8) as representative RTIL sample.

Fig. 1 shows the SFG spectra of the air/ $[C_n\text{mim}]\text{TFSA}$ interfaces, and we can clearly observe the resonant peaks at $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ which are assigned to SO_2 symmetric stretch ($\text{SO}_2\text{-ss}$) and CF_3 symmetric stretch modes of the TFSA anion, respectively. It is known that the TFSA anion polar orients with its SO_2 groups pointing toward the bulk, and hence the result is consistent with our previous studies because the molecular species with random orientation is SF inactive. For the water/ $[C_n\text{mim}]\text{TFSA}$ interfaces, the SF signal disappears for $n = 4$ as shown in Fig. 2. It indicates that the TFSA anion orients randomly at the water/ $[C_4\text{mim}]\text{TFSA}$ interface. The broad $\text{SO}_2\text{-ss}$ peak for $n = 8$ suggests the presence of inhomogeneous configuration of hydrogen bond, and hence it is likely that the TFSA anion polar orients with its SO_2 groups pointing toward the water.

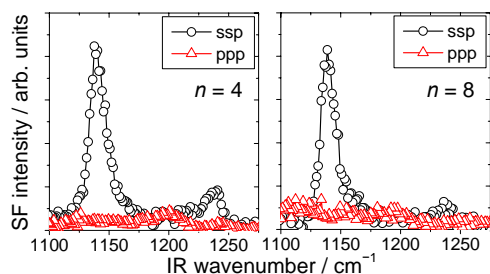


Fig. 1 SFG spectra of air/ $[C_n\text{mim}]\text{TFSA}$ interfaces.

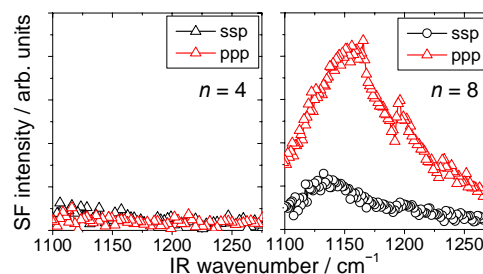


Fig. 2 SFG spectra of water/ $[C_n\text{mim}]\text{TFSA}$ interfaces.



Takashi IWAHASHI

2003 B. Sc., Department of Chemistry, Nagoya University
 2005 M. Sc., Department of Chemistry, Nagoya University
 2008 Ph. D., Department of Chemistry, Nagoya University
 2008 Postdoctoral Fellow, Department of Chemistry, Nagoya University



Yukio OUCHI

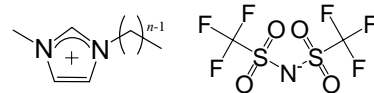
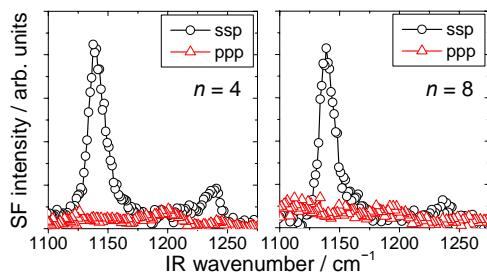
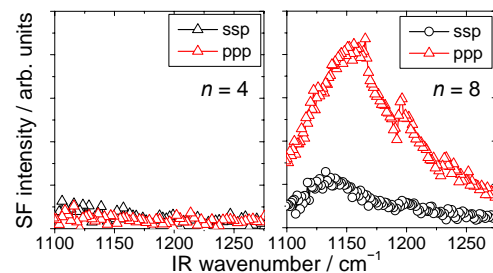
1982 B. Eng., Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
 1987 Ph. D., Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
 1987 Research Associate, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology
 1990 Postdoctoral Fellow, University of California, Berkeley, USA
 1992 Associate Professor, Department of Chemistry, Nagoya University

赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の液/液界面構造の研究

名大院理・Sogang 大 岩橋崇, 鏡谷聡美, 酒井康成, 金井要, 関一彦, Doseok KIM, 大内幸雄

液/液界面は合成有機化学の研究分野における反応・分離・抽出という最も基本的かつ重要な過程において、まさに反応や物質選択・分離の場として機能する重要な界面である。また、微視的にも多くの特徴的な挙動を示す液/液界面は物理化学的な観点からも非常に興味深い。一方、“第三の液体”として近年注目を集めるイオン液体の登場により、液体界面科学はさらに複雑化している。イオン液体はアニオンとカチオンのみからなる液体であるが、自らが極性溶媒でありながら極性・非極性溶媒双方とも界面形成可能な分子種も存在する。もはや極性を完全に無視したその液/液界面は特に新奇であり、その微視的構造の解明は液/液界面科学に新たな知見を与える可能性が高い。本研究では典型的なイオン液体である $[C_n\text{mim}]$ TFSA ($n = 4$ and 8 ; Fig.1)と各種分子性液体との液/液界面構造を赤外-可視和周波発生分光法 (IVSFG)を用いて検討した。

Fig. 2 に空気/ $[C_n\text{mim}]$ TFSA 界面における TFSA アニオンの SFG スペクトルを示す。観測された $\sim 1140\text{cm}^{-1}$ 及び $\sim 1240\text{cm}^{-1}$ のピークはそれぞれ SO_2 対称伸縮振動モード($\text{SO}_2\text{-ss}$)及び CF_3 対称伸縮振動モードに帰属される。過去の研究において TFSA アニオンは空気界面では CF_3 基を空気相、 SO_2 基を IL 相へ向けて極性配向することが知られており、ランダム配向する分子種は SF 不活性であることから空気界面にて SF シグナルが得られたという結果と矛盾しない。一方、Fig.3 に示されるように水/ $[C_n\text{mim}]$ TFSA 界面において $n = 4$ ではシグナルが消失することが分かる。これは $n = 4$ では TFSA アニオンは水界面でランダム配向することを示唆する。一方、 $n = 8$ で観測された広帯域にわたる $\text{SO}_2\text{-ss}$ ピークは SO_2 基が水分子と多様な水素結合状態をとることを示唆しており、水界面で TFSA アニオンは SO_2 基を水相に向けて極性配向すると解釈できる。

Fig. 1 Structures of (left) $[C_n\text{mim}]^+$ cation and (right) TFSA anion.Fig. 2 SFG spectra of air/ $[C_n\text{mim}]$ TFSA interfaces.Fig. 3 SFG spectra of water/ $[C_n\text{mim}]$ TFSA interfaces.

岩橋 崇

2003 名古屋大学理学部化学科卒業
2005 名古屋大学大学院理学研究科修士課程修了
2008 名古屋大学大学院理学研究科博士課程修了
2008 名古屋大学大学院理学研究科 研究員



大内 幸雄

1982 東京工業大学有機材料工学科卒業
1987 東京工業大学工学研究科有機材料工学専攻博士課程修了
1987 東京工業大学工学部 助手
1990 米国カリフォルニア大学バークレー校 研究員
1992 名古屋大学理学部化学科助教授
1995 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系)助教授
2007 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系)准教授

IV-SFG Studies on the surface structure of an Ionic liquid [bmim]OTf

Yasunari SAKAI¹, Takashi IWAHASHI¹, Takayuki MIYAMAE², Kaname KANAI³,
Kazuhiko SEKI¹, Doseok KIM⁴, Yukio OUCHI¹

¹Nagoya University, ²AIST, ³Okayama University, ⁴SogangUniversity

Room-temperature ionic liquids (RTILs), which are salts in a liquid phase at room temperature, have attracted much interest due to their unique nature, such as low volatility, low flammability, high ionic conductivity, good solubility. They have been studied as novel solvent systems for organic synthesis, liquid-liquid extraction, electrochemical applications, and biological applications including stabilization of enzyme and drug delivery system. It is important to understand how the presence of water in RTILs affects their surface, particularly for biological applications. In this study, we investigated the surfaces of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim]OTf : Fig.1) + water binary mixtures using a surface tension measurement and infrared- visible sum frequency generation spectroscopy (IV-SFG).

Comparison of the IV-SFG spectra with their corresponding bulk IR and Raman spectra is informative and effective to elucidate the structural difference between the surface and the bulk. The position of the SO₃ symmetric stretching peak of [bmim]OTf (mole fraction = 1.0) in the SFG spectra is blue-shifted by 7cm⁻¹ with respect to that in the bulk IR and Raman. The theoretical calculations of the normal modes reveals that the 7cm⁻¹ peak shift indicates that the OTf anion interacts with a larger number of [bmim] cations at the surface than in the bulk [1].

It is plausible to think that the peak shift may disappear at low concentration, because the aggregated configuration at surface should not exist. Contrary to our prediction, the 7cm⁻¹ peak shift exists even at the 1.2 × 10⁻⁴ mole fraction solution. The theoretical calculations show that the 7cm⁻¹ peak shift can be understood with a specific aggregation configuration of anion, cation and water molecules.

References

- [1] T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 11936–11941

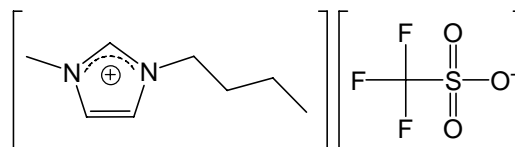


Fig.1 [bmim]OTf



Yasunari SAKAI

2007 B. Sc., Department of Chemistry, Nagoya University

2009 M. Sc., Department of Chemistry, Nagoya University



Yukio OUCHI

1982 B. Eng., Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

1987 D. Eng., Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

1987 Research Associate, Faculty of Engineering Tokyo Institute of Technology

1990 Postdoctoral Fellow, University of California, Berkeley, USA

1992 Associate Professor, Department of Chemistry, Nagoya University

IV-SFG 法を用いた OTf アニオンを有するイオン液体の表面構造の研究

酒井 康成¹, 岩橋 崇¹, 宮前 孝行², 金井 要³, 関 一彦¹, Kim Doseok⁴, 大内 幸雄¹¹名古屋大学, ²産業技術総合研究所, ³岡山大学, ⁴Sogang 大学

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、有機溶媒とは異なる溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、各種応用が期待されている。一方、イオン液体の基礎的性質に関する研究も進んでいるが、未だその全容解明には至っていない。中でも、イオン液体中に置ける酵素の安定化、ドラッグデリバリーシステムなどの応用を考えると、水とイオン液体の共存する表面、界面の構造に関する情報は非常に重要である。そこで、本研究では、イオン液体1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim]OTf: 図1) + 水混合系の表面構造を、表面張力測定と赤外-可視和周波発生分光(IV-SFG)法を用いて検討した。

モル分率1.0の[bmim]OTfにおいて、OTfアニオン由来のSO₃対称伸縮振動のピーク位置がIV-SFGスペクトルでは ~1037cm⁻¹、赤外吸収・ラマン散乱スペクトルでは ~1030cm⁻¹ であった。表面であるIV-SFGスペクトルのほうがバルクに比べて7cm⁻¹ほど高波数へとシフトしていた。このシフトは過去の研究により[1]表面においてアニオン周りを3分子のカチオンが取り囲む凝集構造をとるためであることが分かっている。そのため、水を加えて濃度を薄めることによりこの凝集構造が解消されピークシフトがなくなると期待されたが、モル分率1.2×10⁻⁴においても、7cm⁻¹のピークシフトは保たれたままであった。基準振動計算を行ったところ、アニオンが水分子のみに囲まれている場合には、7cm⁻¹のシフトを説明することができなかった。しかし、アニオンと1分子のカチオンが相互作用している状態で、その周りを水分子がといて囲むことにより、7cm⁻¹のシフトを引き起こせることが分かった。そのため、低濃度におけるピークシフトの要因はカチオン・アニオン・水の複合的な凝集構造によるものであることが判明した。



図1 [bmim]OTf の構造式

【参考文献】

[1] T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 11936–11941

酒井 康成

2007 名古屋大学理学部化学科卒業

2009 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系) 修士課程修了見込



大内 幸雄

1982 東京工業大学 有機材料工学科卒業

1987 東京工業大学 理工学研究科有機材料工学専攻博士課程修了

1987 学位取得(工学博士) 東京工業大学

1987 東京工業大学工学部 助手

1990 米国カリフォルニア大学バークレー校 研究員

1992 名古屋大学理学部化学科助教授

1995 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系) 助教授

2007 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学系) 准教授

Potential dependent adsorption of ionic liquids on Pt electrode surface studied by in situ sum frequency generation spectroscopy

Wei Zhou,¹ Soya Inoue,¹ Takashi Iwahashi,¹ Kaname Kanai,¹
Kazihiko Seki,¹ Takayuki Miyamae,² Yasushi Katayama,³ Yukio Ouchi¹
¹ Nagoya University; ²AIST; ³ Keio University

Room temperature ionic liquids (RTILs) exist as liquid salts composed of a pair of anion and cation. Their special structure and novel properties such as high ionic conductivity, wide electrochemical window have attracted much interest in basic studies and various applications. RTILs have been studied and used as potential alternatives to conventional solvents employed in electrochemical systems, and improved performance as well as high safety are highly expected. However, the picture of the interfacial structure of the electrode/RTILs system is not clear yet. The well known Gouy-Chapman-Sterns (GCS) double layer model for conventional electrochemical system is no longer applicable to the electrode/RTILs interface because there is no solvent but ions with a high density.[1] Recently, various surface analysis techniques including capacitance measurement,[2] surface vibrational spectroscopy,[3] as well as theoretical simulations,[1] have been employed to try to reveal the real image of the electrode/RTILs system.

We try to probe the electrode/RTILs interface by using in situ sum frequency generation (SFG) spectroscopy. SFG, as a second order nonlinear vibrational spectroscopy, is totally different from the conventional vibrational spectroscopic techniques such as IR and Raman because SFG signal is only generated in a noncentrosymmetric environment such as an interface. For an electrode/RTILs system, SFG signal is only generated at the interface region because the centrosymmetry in the interface region is broken due to specific adsorption and electrostatic interaction, while bulk phase is isotropic and SFG inactive. SFG presents us a unique chance to obtain pure information of the electrochemical interface without disturbance from the bulk. This feature makes SFG an ideal technique for the study on the electrochemical interface. Our in situ SFG measurement reveals special potential dependent adsorption of both the anion and the cation on Pt/RTILs interface, and a double-layer structure model on the Pt electrode surface is suggested.

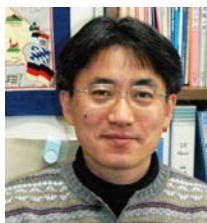
References

- [1] A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 5545-5557
[2] M. M. Islam; M. T. Alam; T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 16568-16574
[3] S. Rivera-Rubero; S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15133-15140



Wei Zhou

1998 B. Sc., Chemistry Department, Fudan University, China
2001 M.Sc., Chemistry Department, Fudan University, China
2005 PhD, Catalysis Research Center, Hokkaido University, Japan
2005 Assistant Professor, Chemistry Department, Keio University, Japan
2006 Assistant Professor, Chemistry Department, Fudan University, China
2007 Postdoctoral Researcher, Chemistry Department, Nagoya University, Japan



Yukio Ouchi

1982 B. Sc., Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan
1987 PhD, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan
1987 Assistant Professor, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan
1990 Postdoctoral Researcher, University of California, Berkeley, USA
1992 Associate Professor, Chemistry Department, Nagoya University, Japan

In-situ 和周波発生分光法による白金電極/イオン液体界面の構造とその電位依存性

¹名古屋大学; ²産総研; ³慶応義塾大学 周 尉,¹井上 聡也,¹岩橋 崇,¹金井 要,¹
関 一彦,¹宮前 孝行,²片山 靖,³大内 幸雄¹

室温イオン液体は室温で液体相示す塩であり、アニオンとカチオンの対で構成されている。イオン液体は特異な構造を持ち、高い導電性に加え広い電位窓を有するため、基礎から応用まで幅広く研究されている。特に、電気化学の分野ではイオン液体が次世代電解質として優れたデバイス性能や高い安全性などに期待が寄せられている。しかし、イオン液体の電極界面での構造は未だに不明のままである。イオン液体にはイオン以外溶媒が存在しないため、電極界面構造の古典理論である Gouy-Chapman-Sterns (GCS) モデルは、電極/イオン液体の界面構造を解釈するには不適切であると言わねばならない[1]。近年、この問題を解決するため、電極/イオン液体界面における電気二重層容量測定や[2]、表面振動分光[3]、理論シミュレーションなど[1]、様々な研究結果が報告されている。

我々は in-situ 和周波発生分光法により電極/イオン液体界面の構造解明にチャレンジしてきた。二次の非線形分光法である和周波発生分光法は界面など反転対称性を失う環境しか発生しないため、線形の振動分光法である赤外分光法やラマン分光法などと根本的に異なり、優れた界面選択性を持っている。電極/イオン液体の場合において、吸着や静電作用などにより界面で和周波発生が可能である一方、界面から離れると和周波発生が不可能となると考えられる。和周波発生分光法は電極界面の構造問題の解決には最適の手法であり、電気化学分野に大きく貢献するだろう。

本研究では、イオン液体のアニオンとカチオンとが共に白金電極に対して電位依存性のある吸着現象を示した事を報告する。あわせて、電極/イオン液体界面の二重層構造モデルも議論する。

参考文献

- [1] A. A. Kornyshev, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 5545-5557
 [2] M. M. Islam; M. T. Alam; T. Ohsaka, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 16568-16574
 [3] S. Rivera-Rubero; S. Baldelli, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 15133-15140



周 尉

1998 中国復旦大学化学系卒業
 2001 中国復旦大学化学系電気化学専攻修士課程修了
 2005 日本北海道大学触媒化学研究センター博士課程修了、理学博士
 2005 日本慶応義塾大学化学系助手
 2006 中国復旦大学化学系講師
 2007 日本名古屋大学化学系博士後研究員



大内 幸雄

1982 東京工業大学有機材料工学科卒業
 1987 東京工業大学理工学研究科有機材料工学専攻博士課程修了、工学博士
 1987 東京工業大学工学部助手
 1990 米国カリフォルニア大学バークレー校研究員
 1992 名古屋大学理学部化学科助教授

Biomaterials and functional surfaces studied by in situ surface vibrational spectroscopies

Hidenori Noguchi, Tatsuhiko Adachi, Yusuke Waki, and Kohei Uosaki

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University

e-mail: noguchi@pchem.sci.hokudai.ac.jp

Molecular level characterization of the structure of "soft matters" (proteins and many other biomaterials), especially in wet conditions, are quite important to understand how they function. We applied vibrational sum frequency generation (V-SFG) spectroscopies, which are one of the useful methods to investigate (1) the structure of interfacial water at (1) hydrogel surface and (2) thermo-responsive polymer surface.

1. Characterization of water structure at poly vinyl alcohol (PVA) gel/quartz interface [1]

We do not feel any friction when blink our eyes. We can walk smoothly without feeling pain at knee even with heavy baggage. All of these phenomena are associated with low friction. The question is why the frictions are so low in these cases. These organs are all made of a soft matter called "hydrogel", which can hold a large amount of water. We could therefore think that water plays important role for the very low frictions in these organs. For development of artificial biomaterials such as an artificial joint cartilage, it is essential to understand the origin of low friction on the surface of the polymer gel. Here, we investigate the structure of interfacial water at polymer gel/quartz interfaces by surface specific SFG spectroscopy.

2. Interfacial water structure at PNIPAM/water interface

Poly-N-isopropyl-acrylamide (PNIPAM) is one of the most thoroughly investigated thermo-responsive polymers in aqueous solution (Figure 1). PNIPAM has a well defined lower critical solution temperature (LCST) around 32°C. Below LCST, PNIPAM chains are strongly hydrated with water molecules. Above the LCST, they dehydrate and collapse to a globular form. Such structural transition induced by temperature may have a number of interesting possible applications. However, the detail molecular information especially about the water molecules around PNIPAM chains is still controversial. In this study, temperature dependence of interfacial water structure at PNIPAM surface was investigated by SFG spectroscopy.

Reference

[1] H. Noguchi et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 4987-4993 (2008).



Hidenori Noguchi

University Education

1994.3: B. Sci., Department of Chemistry, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.

1996.3: M. Sci., Division of Chemistry, Graduate School of Sci., Hokkaido Univ.

1999.12: Ph. D., Division of Chemistry, Graduate School of Sci., Hokkaido Univ.

Professional Career

2000.1–2002.12: Chemical Research Laboratory, Tokyo Institute of Technology (PD)

2001.4–2001.10: Forschungszentrum Jülich (Germany)

Institute of thin films and interface (ISG3) (PD)

2003.1–2004.3: Nara Institute of Science and Technology (NAIST) (PD)

2004.4: Research assistant, Tokyo Institute of Technology

2004.5–: Research associate, Hokkaido Univ.

和周波発生分光法による生体適合高分子表面・界面の構造評価

北海道大学大学院理学研究院 ○野口秀典、脇悠介、簗輪寛、魚崎浩平
e-mail: noguchi@pchem.sci.hokudai.ac.jp

触媒反応をはじめ、電極反応や生体の新陳代謝まで様々な化学や生化学反応は物質の表面や界面で起こる。また、多くの材料の特性は表面の分子構造に大きく影響され、しかも接触する環境によってもダイナミックに変化する。したがって、界面反応の機構や表面特性を理解するためには、界面における分子構造の高感度な計測が不可欠である。ここでは、バイオケミカル界面の構造機能を和周波発生振動分光法により評価した結果について述べる。

【低摩擦性ゲル界面構造評価】 [1]

生体分子の構造・機能発現において周囲の水が大きな役割を果たしていることは良く知られており、生体分子周囲（界面）の水の構造・物性を明らかにすることの重要性は古くから十分認識されている。和周波発生（SFG）分光法は、二次の非線形光学現象に基づく分光法であり界面のみの情報を選択的に得ることが出来、界面水の構造をプローブする上で非常に有力な分光法となる。今回我々は、人工軟骨等の素材として使用されている PVA ゲル表面・界面の水の構造評価を SFG 分光法を用いて行った。生体内での関節の動きは、非常に低い動摩擦係数によって特徴づけられ、PVA ゲルはその生体物質と近いオーダーの摩擦係数を持つ物質である。この低い摩擦係数には、ゲル表面の水が強く関連していると考えられている。本研究は、ゲル／固体界面の摩擦に関係すると思われる界面水の構造を PVA ゲル加圧下で SFG 分光法を用いてその場測定を行い、界面水の構造変化を追跡、検討することで、物理的特性である摩擦との関連を明らかにすることを目的として行った。

【温度応答性高分子の界面構造評価】

温度応答性ポリマーの代表であるポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）は水素結合性部分を有し、水分子がポリマー鎖のまわりに強く付着し、その結果室温において水に溶解している。しかし、温度を上げると水素結合が切断され、水と相分離し縮んでしまう。この相転移温度を境に表面が親水性から疎水性へと変化するが、特に PNIPAM ではこの相転移温度が 32°C と生理温度に近いので、医学や薬学分野で広く利用されている。本研究では、界面選択的な振動分光法の一つである和周波発生（SFG）分光法を用い、温度変化にともなう PNIPAM の構造変化およびそれにともなう界面の水の構造変化をその場追跡した結果について報告する。

Reference

[1] H. Noguchi et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 4987-4993 (2008).



野口秀典

学歴

1994.3: 北海道大学理学部化学科卒業

1996.3: 北海道大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了

1999.12: 北海道大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了

職歴

2000.1–2002.12: 日本学術振興会特別研究員（東京工業大学・資源化学研究所）

2001.4–2001.10: Forschungszentrum Jülich (Germany)

Institute of thin films and interface (ISG3) (博士研究員)

2003.1–2004.3: 日本科学技術振興機構 博士研究員

（奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科）

2004.4: 東京工業大学・資源化学研究所 研究補佐員

2004.5–: 北海道大学大学院理学研究院 助教

講演者リスト（敬称略）

田原太平	tahei @ riken.jp
大内幸雄	ohuchi @ mat.chem.nagoya-u.ac.jp
石橋孝章	taib @ hirosima-u.ac.jp
岩本光正	iwamoto @ ome.pe.titech.ac.jp
魚崎浩平	uosaki @ pcl.sci.hokudai.ac.jp
大西洋	oni @ kobe-u.ac.jp
恩田健	konda @ chemenv.titech.ac.jp
清水啓史	hshim @ u-fukui.ac.jp
平田文男	hirata @ ims.ac.jp
水谷五郎	mizutani @ jaist.ac.jp
宮前孝行	t-miyamae @ aist.go.jp
森田明弘	amorita @ mail.tains.tohoku.ac.jp
山方啓	yamakata @ cat.hokudai.ac.jp
渡邊一也	kw @ kuchem.kyoto-u.ac.jp
石山達也	ishiyama @ mail.tains.tohoku.ac.jp
井上志生	inoue.s.ai @ m.titech.ac.jp
岩橋崇	iwahashi @ mat.chem.nagoya-u.ac.jp
酒井康成	sakai @ mat.chem.nagoya-u.ac.jp
周尉	zhou.wei @ h.mbox.nagoya-u.ac.jp
白鳥和矢	swan @ m.tains.tohoku.ac.jp
田口大	taguchi.d.aa @ m.titech.ac.jp
二本柳聡史	nsatoshi @ riken.jp
野口秀典	noguchi @ pchem.sci.hokudai.ac.jp
野本知理	nomoto @ kobe-u.ac.jp
細井晴子	haru @ biomol.sci.toho-u.ac.jp
前田俊樹	toshimaeda @ hirosima-u.ac.jp
宮内良広	y-miyau @ jaist.ac.jp
渡邊秀和	hidekazu @ riken.jp
渡邊亮輔	r-watana @ jaist.ac.jp
山口祥一	shoichi @ riken.jp