

2007年8月31日

独立行政法人 理化学研究所

水と油の間隙を観る新しいレーザー分光法を開発

- 不可能だった“埋もれた”界面の分子振動の観察が可能に -

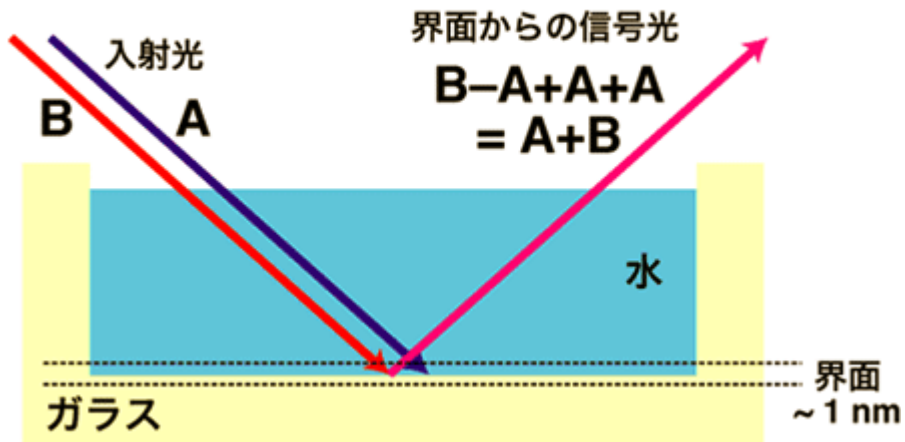
水と油、空気と水、油とガラスなど混ざりあわない物質同士が接する領域を界面と呼びます。この界面の厚さは、1ナノメートル程度と極薄ですが、科学技術のカギを握る機能を発揮しており、魅力にあふれる領域です。たとえば、細胞膜では生命維持に欠かせない物質を輸送し、半導体接合界面では整流作用や光起電力を発生するなど、いくつもの重要な現象が界面で見られます。これは、界面が特殊な性質を持ち、特殊な環境を作り出すためとされています。

この特殊な環境の中で、分子がどのような構造をとっているのか、分子同士が互いにどのように影響をおよぼしあっているのか・・・などを調べるのが、界面を知る糸口となります。ところが、界面、特に両側を濃密な物質にはさまれた「埋もれた」界面を観察する良い方法がない状況でした。

理研中央研究所の田原分子分光研究室は、これまで不可能であった、埋もれた界面だけを観察できる新しいレーザー分光法「四次非線形ラマン分光」の開発に成功しました。この分光法を使って水とガラスの界面の観測に成功、水素結合がこれまで予想もしなかった気相状態で典型的に見られる結合をしていることを、世界ではじめて発見しました。ナゾだらけの界面の解明に革新をもたらすと期待できます。

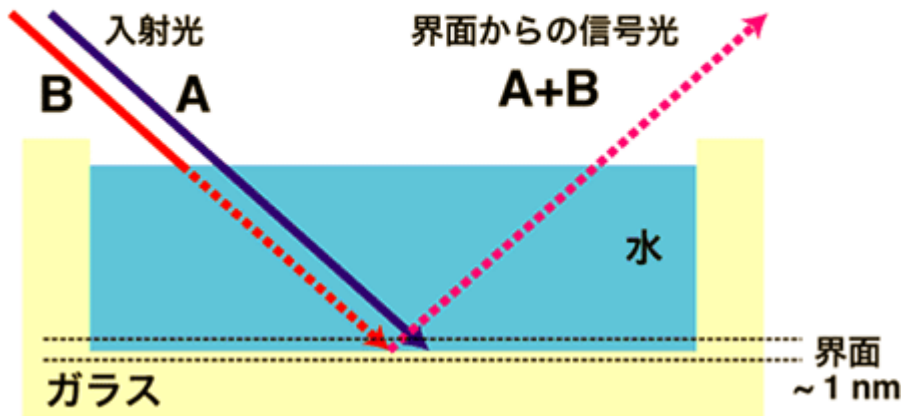
新方法：四次非線形ラマン分光

A, B とも可視光で界面まで届き, 信号が出る



従来法：赤外可視和周波発生 (VSFG) 分光

B の赤外光が界面まで届かず, 信号が出ない



界面を観察する新方法と従来法の違い

2007年8月31日
独立行政法人 理化学研究所

水と油の間隙を観る新しいレーザー分光法を開発

- 不可能だった"埋もれた"界面の分子振動の観察が可能に -

◇ポイント◇

- ・混ざり合わない媒体と媒体の間の領域（界面）だけを観察する新手法が誕生
- ・新手法「四次非線形ラマン分光法」を活用、さまざまな界面を見る
- ・"水とガラス"の界面で、予想外の水素結合を発見

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、これまで不可能であった、互いに混ざり合わない媒体同士（例えば"空気と水"、"水と油"、"油とガラス"、"ガラスと金属"など）を隔てる間の領域（界面）だけを選択的に観察する新しいレーザー分光法を開発しました。これは、理研中央研究所（茅幸二所長）田原分子分光研究室の山口祥一専任研究員と田原太平主任研究員による研究成果です。

界面は、1ナノメートル程度の厚みしかない非常に薄い領域ですが、科学技術分野で鍵となる機能を発揮し、さまざまな役割を演じています。例えば、細胞膜では生命に必須な物質の輸送、触媒と液体の界面では高効率な化学反応、半導体接合界面では整流作用や光起電力など、分野を問わず重要な現象が界面で見られます。これは、界面という領域が非常に特殊な性質を持っているためで、"水と油"の界面は、水から油へと急激に性質が変化する領域で、普通の水の中（バルクの水）、あるいは単体の油の中（バルクの油）では全く有り得ないような特殊な環境を作り出しています。

この界面という特殊な環境の中で、分子がどのような構造を取っているか、また、分子同士がどのように互いに影響を及ぼし合っているかを調べることは大変重要ですが、同時に難しい課題です。特に、"水と油"、"油とガラス"のような、両側に濃密なバルクがある界面（"埋もれた"界面と呼びます）については、これまで観測する良い手法がありませんでした。

研究グループは、「四次非線形ラマン分光法」という新しい方法を開発して、水の中に微量の色素「ローダミン分子」を混ぜた水溶液とガラス、空気との境界面の観測に成功しました。水とガラスの界面では、ローダミン分子のCN（シアノ）三重結合は、気相中と同じように、左右両側に水分子が位置する水素結合をとっていることを、世界ではじめて観測しました。新しい手法は、埋もれた界面を含むいろいろな界面に適用でき、バルクには見られない界面特有の分子の構造解析に威力を発揮します。今後、謎だらけの界面の解析に活用できるなど幅広い応用の可能性があります。

本研究成果は、ドイツの科学雑誌『*Angewandte Chemie International Edition* (アングヴァンテ ケミー インターナショナル エディション)』に近く掲載されます。

1. 背景

界面は、生物、化学、物理の幅広い基礎的科学の分野で非常に重要な研究対象であり、応用面でも、電子材料から塗料、化粧品、食品に至る多くの製品開発におい

て、界面科学の知識が必須となっています。この界面の重要性は、界面という環境の特殊性に由来しています。その特殊な環境を原子・分子レベルで調べるために、界面だけを選択的に観察・測定する計測法の開発が盛んに行われてきました。とりわけ、レーザーを用いた二次非線形分光法^{*1}は、分子1、2個程度の厚みしかない非常に薄い界面領域を選択的に観察できる手法として、広く用いられてきました。その中でも、赤外可視振動和周波発生 (VSFG) ^{*2}という方法は、界面に照射する赤外光の波数^{*3}を変えながら、分子の振動準位との共鳴によって信号が増大するのをとらえ、界面の分子固有の振動スペクトル^{*4}を測定することができ、その性質を知る強力な実験手段として知られています。分子固有の振動スペクトルは、すべての分子が構造や環境によって固有のパターンを生じることから、「分子の指紋」と呼ばれています。

ところが、VSFGで使う赤外光には、水や油のような液体や、ガラスのような固体に非常に吸収されやすい、という性質があります。そのため、液体や固体に両側を挟まれた、いわゆる"埋もれた"界面を、VSFGで観察しようとしても、赤外光が界面まで到達できず共鳴による信号増大を得られないため観察ができない、ということが大きな問題となっていました (図 1)。また、VSFGの振動スペクトルは一度に得られる波数範囲が数百 cm^{-1} と狭く、いわば指紋の一部しか得られない状態でした。

2. 研究手法と成果

(1) 「四次非線形ラマン分光法」を開発

研究グループは、「四次非線形ラマン分光法」という新しい方法を開発して、VSFGでは不可能だった、埋もれた界面の振動スペクトル、すなわち分子の指紋を得ることに成功しました。四次非線形ラマン分光では、吸収されやすい赤外光は用いず、液体や固体にあまり吸収されない可視光のみを用いることで、VSFGの欠点を克服しました (図 1)。研究グループは、"水とガラス"、"水と空気"の界面を観察するため、波数幅 20 cm^{-1} 、波長 795 nm の狭帯域なフェムト秒パルスAと、波長 $540 \sim 1,200 \text{ nm}$ の広帯域なフェムト秒パルスBを界面に照射し、信号の増大をとらえて分子の振動と共鳴する波数を測定しました。具体的には、二次非線形信号A+Bを界面で発生させると同時に、四次非線形信号としてB-A+A+Aのエネルギーを持つ光を発生させました (図 2)。四次の信号は、B-Aのエネルギーが界面の分子の振動準位に共鳴すると増大し、界面の分子の振動スペクトルを得ることができます。B-AにさらにAを2回加えることで四次の信号とします。B-A+A+A=A+Bであるため、二次と四次の信号は同じエネルギーを持ちます。二次非線形信号A+Bでは、分子の振動をとらえることができませんが、強い信号を発するため、より強い二次の信号の上により微弱な四次の信号を乗せて、高感度な測定を行うことができます。フェムト秒パルスBは広帯域であるため、この新手法で一度に得られる波数範囲は $200 \sim 2,800 \text{ cm}^{-1}$ と非常に広く、分子を特徴付ける振動準位をほぼ全て見つけることが可能です。この方法によっていわば分子の完全な指紋が得られるので、界面の分子構造について明瞭な結論を導き出すことができます。

(2) "埋もれた"界面の分子構造を観る

実際に"空気と水"の界面、また、"ガラスと水"の界面を観測するため、色素「ローダミン 800^{*5}」を水中に溶解させ、界面の色素分子を四次非線形ラマン分光で観測し、水分子との会合状態を調べました。その結果、色素分子のCN（シアノ）基と水分子の間の水素結合^{*6}の型は、バルクの液体中に見られる型ではなく、むしろ気体中の型に近いことを初めて見出しました。図 3 の振動スペクトルは、界面でもバルクでも、波数 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 以下の振動準位の位置がほぼ同一であることを示しています。しかし、波数 $2,200\text{ cm}^{-1}$ 付近のCN三重結合の伸縮振動のピークは各々のスペクトルで大きく異なっています。波数 $2,200\text{ cm}^{-1}$ 付近を拡大した図 4(a)で確認すると、ピークの位置は、空気と水の界面、ガラスと水の界面では低波数側に、バルクの水とエタノール中では高波数側にあることがわかります。この結果は、色素分子のCN三重結合と水分子の水素結合の型が、界面とバルクで異なっていることを意味しています。

分子科学計算から得られる分子構造と振動数を確認した結果、界面では、図 4(b)のようにCN三重結合の左右両側に水分子が位置し（ π 型水素結合）、バルクでは、図 4(c)のように下側に水分子が位置している（ σ 型水素結合）ことがわかりました。これまで π 型水素結合は気相中ではしか見出されていないことから、このような特殊な型の水素結合が、空気と水の界面やガラスと水の界面に存在するという観測結果は、これまで全く予想すらされていない、世界ではじめてのものとなりました。特に、ガラスと水の界面という埋もれた界面が、少なくともこの水素結合に関しては気相に近い性質を有しているということは、とても意外なことで、今回の結果は界面という環境の特殊性を端的に示す好例となりました。

今回、研究グループは、従来の二次非線形分光を、四次非線形分光にアップグレードしました。非線形の次数を 2 つ上げるだけで、得られる信号の強度は数桁小さくなり、実験は格段に困難になります。これまでに、界面選択的電子和周波発生分光装置、10 フェムト秒時間分解ポンププローブ吸収分光装置、フェムト秒アップコンバージョン蛍光顕微鏡などを独自に開発してきた、世界トップのレーザー分光技術がもととなり、新手法の確立に結びつきました。

3. 今後の期待

このように、界面の分子構造を研究する新しい実験手法を開発しました。分子構造の研究方法は数多くありますが、特に埋もれた界面に適用できる方法のごく限られています。今回開発した四次非線形ラマン分光が、幅広い分野において、これまで観ることのできなかつた、脂質二重膜上のタンパク質の構造や水中の電極反応などを観るのに役立つと期待できます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

中央研究所 田原分子分光研究室

主任研究員 田原 太平 (たはら たへい)
Tel : 048-467-4592 / Fax : 048-467-4539

専任研究員 山口 祥一 (やまぐち しょういち)
Tel : 048-467-7928 / Fax : 048-467-4539

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 二次非線形分光法

周波数 A と B の 2 つの強いレーザー光を物質に照射して、周波数 A+B の光を信号として検出する分光法。例えば水面にレーザー光を照射した場合、A+B の光は水面（水と空気の界面）だけでしか発生せず、水中（バルクの水）では現象が相殺されてしまい光は発生しないので、この分光法によって界面を選択的に見ることができる。

※2 赤外可視振動和周波発生(VSFG)

二次非線形分光法で最も利用されている分光法。周波数 A のレーザー光を可視光（目に見える普通の光）、周波数 B のレーザー光を赤外光（目に見えない光で、家電製品のリモコンなどに使われている）とする分光法。

※3 波数

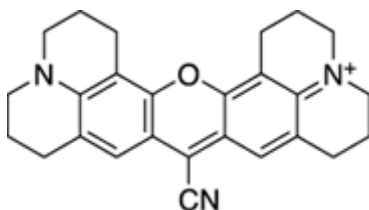
単位長あたりの波の数で、波長の逆数である。振動数をあらわす単位として広く用いられている。

※4 振動スペクトル

分子を構成する原子を玉と見立て、原子と原子を結ぶ結合をバネと見立てる。バネの復元力で玉は振動するが、そのときどのような振動数で振動しているかを記録するデータが振動スペクトルである。振動スペクトルの形状は、分子によって大きく異なり、分子の同定に役立つので、分子の指紋と呼ばれる。

※5 ローダミン 800

代表的な有機色素の 1 つ。下のような構造式で、下部に CN 基を持つ。

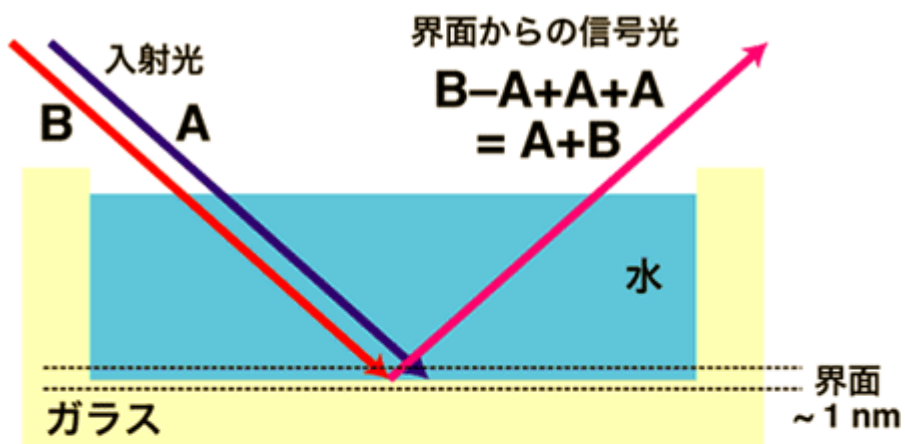


※6 水素結合

分子と分子を、水素原子を介して結びつける結合のこと。水の性質（大きな比熱、高い密度など）について、重要な役割を担っている。

新方法：四次非線形ラマン分光

A, B とも可視光で界面まで届き, 信号が出る



従来法：赤外可視和周波発生 (VSFG) 分光

B の赤外光が界面まで届かず, 信号が出ない

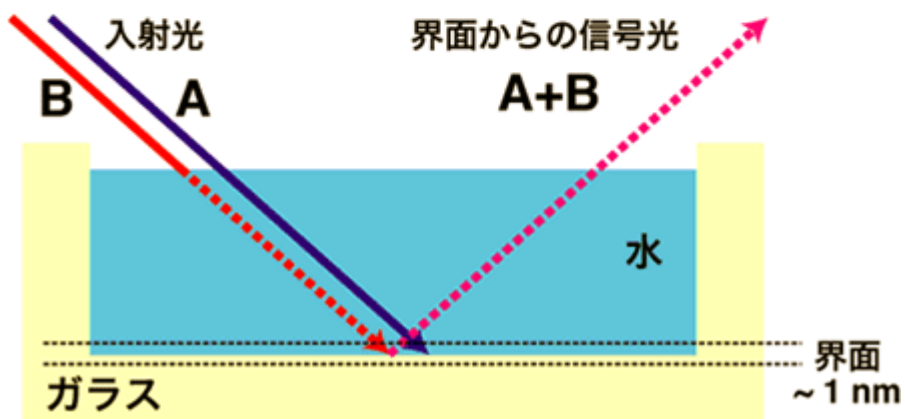


図1 新方法（四次非線形ラマン分光）と従来法（VSFG）の違い

従来法では測定できなかった"埋もれた"界面も、四次非線形ラマン分光では問題なく測定できる。

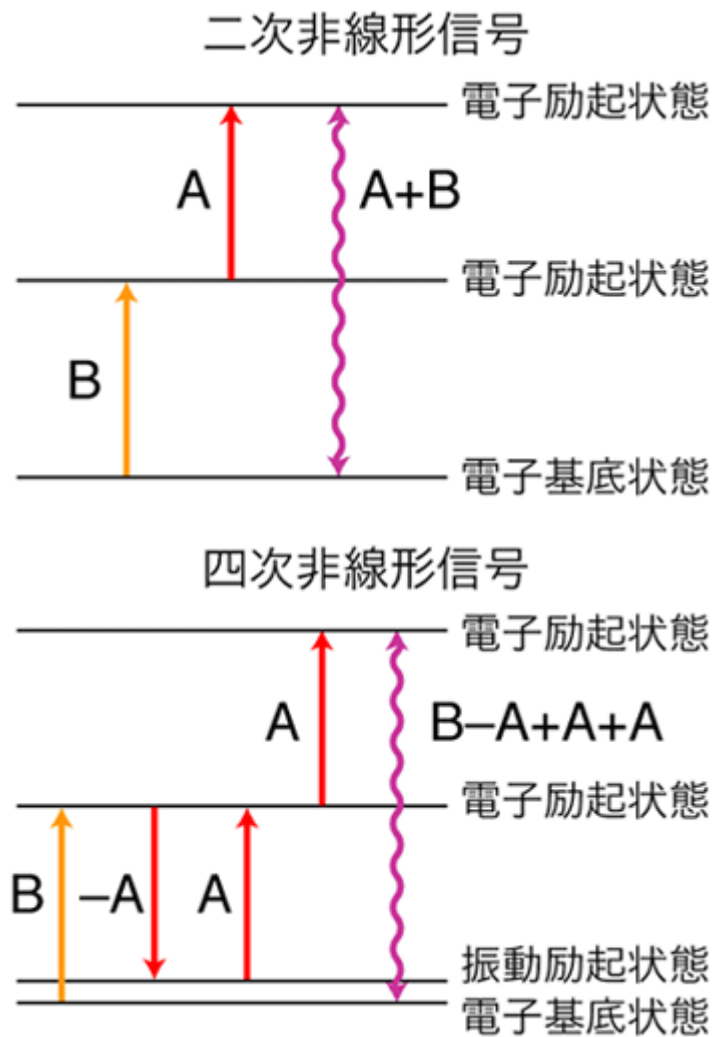


図2 二次と四次非線形信号の発生過程を表すエネルギーダイアグラム

二次非線形信号はパルス A に比例し、四次非線形信号はパルス A の 3 乗に比例する。そのため、パルス A の強度を高めることによって四次非線形信号をより顕在化させることができる。四次非線形信号の発生過程には振動励起状態の共鳴が含まれ、振動スペクトルを得ることができる。

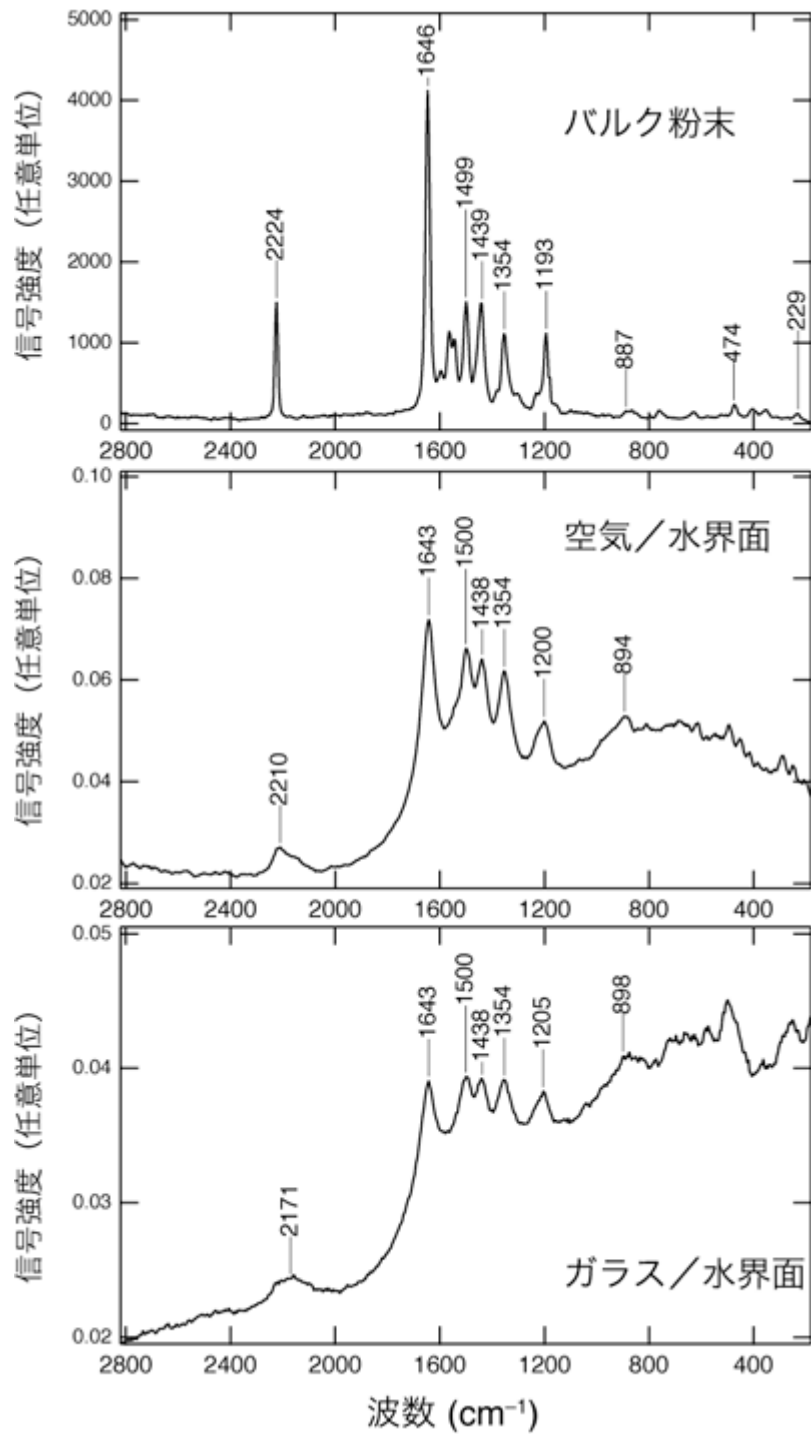


図3 3つの異なる環境下の色素分子ローダミン800の振動スペクトル

バルク粉末、空気/水界面、ガラス/水界面では、波数 $2,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク（CN基伸縮振動）のみが、環境の違いを鋭敏に反映している。

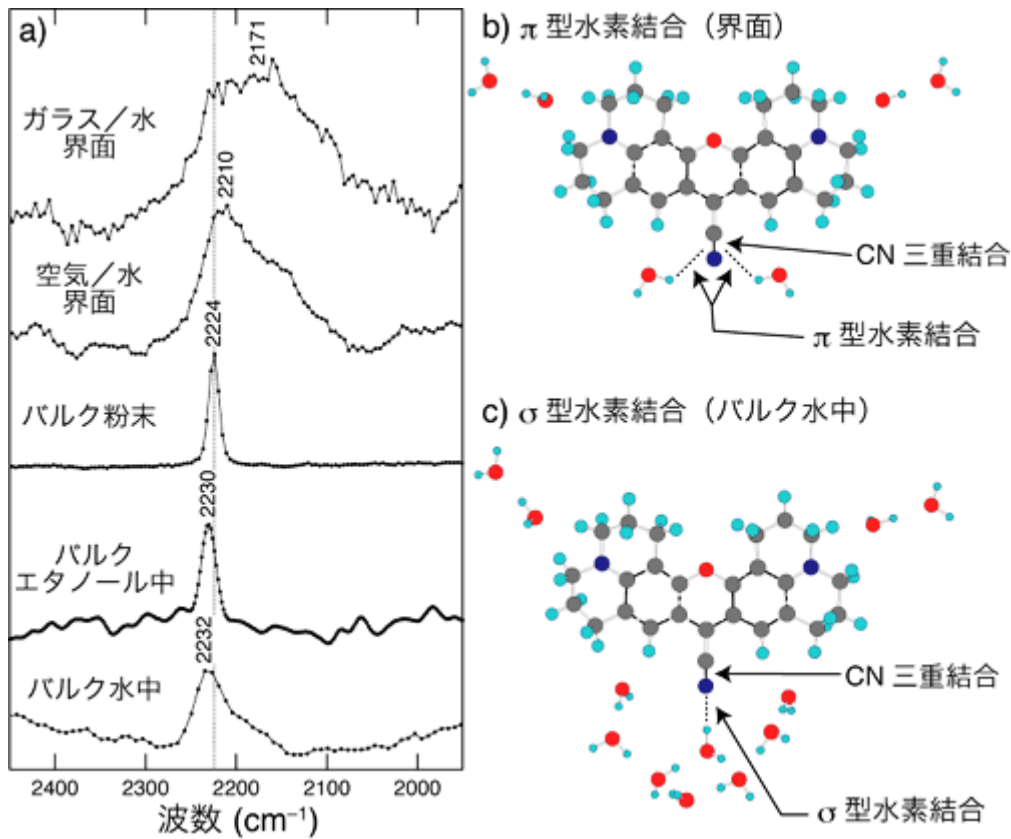


図4 波数 2,200 cm⁻¹付近の色素分子CN三重結合伸縮振動のピーク拡大図とCN基と水分子の水素結合

- (a) 異なる環境下の色素分子のCN三重結合伸縮振動のピーク位置。粉末を基準とすると、バルク水中、エタノール中では高波数側に、界面では低波数側にピークが位置している。
- (b) 色素分子のCN基と水分子のπ型水素結合（分子科学計算による最適化構造）。界面の色素分子のモデルとなる。
- (c) 色素分子のCN基と水分子のσ型水素結合（分子科学計算による最適化構造）。バルク水中の色素分子のモデルとなる。
- (b)と(c)では、灰色の球は炭素、水色は水素、赤色は酸素、紺色は窒素を表す。赤色の球1つと水色の球2つからなる分子は水で、灰色の球の骨格からなる大きな分子はローダミン800である。