

学 位 論 文 題 名

Quantitative Analysis of Interfacial Structures of
Thin Films by Nonlinear Vibrational Spectroscopy:
Effect of Coherent Interference

(非線形振動分光法による薄膜界面構造の定量解析：コヒーレント干渉効果)

学位論文内容の要旨

Interfaces and surfaces play very important roles in many chemical, physical and biological processes. In order to reveal the molecular structures on the surface or interface at a molecular level, one needs effective interface-sensitive techniques. As a second order non-linear optical technique, sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy intrinsically meets the requirement. Due to the coherent property of SFG, the interference effects arising from different vibrational modes, different interfaces and changes in the film thickness, are always involved in the observed SFG signals. The quantitative understanding and analysis of the interference effects on SFG spectra are crucial for resolving molecular structure from SFG measurement. However, a general model dealing with the interfacial effect on the SFG spectra is still not widely available yet.

In this thesis, a general model has been developed to illustrate the interferences effects involved in the observed SFG spectra. With the aid of the model, the molecular structures on the surfaces of different thin-film systems have been quantitatively investigated by the SFG vibrational spectroscopy.

The thesis consists of nine chapters. Chapter 1 gives a general review on the recent SFG studies on the molecular structure at interfaces from a viewpoint of interference effects. Chapter 2 describes a general background on the SFG vibrational spectroscopy. Chapter 3 shows principle and experimental details for the broad-band SFG laser system constructed in the study.

In Chapter 4, a general model to quantitatively analyze the SFG spectra by considering the effects of coherent interference has been newly developed. The modeling calculation takes account of the coherent interference effects in the SFG spectral analysis, especially those from the different vibrational modes, different interfaces and those from the interference in the thin-film with change of film thickness. As an

example, the SFG spectra from a monolayer of arachidic acid on a dielectric thin-film on gold substrate has been calculated as a function of the film thickness of the dielectric thin-film for polarization combinations of *ssp*, *sps* and *ppp*. The spectral shape and the intensity of the SFG spectra are significantly dependent on the film thickness. The interference dependence of the SFG spectra is also significantly affected by the polarization combinations. Based on the modeling calculation, a simple method is proposed to predict the SFG spectral shape as a function of the film thickness. The modeling calculation is expected to be an essential tool to analyze the SFG spectra in any thin film systems by appropriately changing the parameters.

In Chapter 5, the validity of the modeling simulations described in Chapter 4 has been verified by the various experimental observations. The modeling calculations consist well with these experimental observations. Furthermore, the dependences of the substrate and optical incident geometry on the SFG spectra have been discussed in detail based on the calculation. Contribution from different interfaces has also been quantitatively separated by the calculation. Finally, the general design for the SFG measurement on an electrochemical interface using the thin-layer cell has been considered based on the modeling calculation.

In Chapter 6, the modeling calculation has been successfully applied to study the adsorption of solvent molecules on the surface of the LiCoO_2 thin film, which is an important cathode material for lithium ion batteries, to further improve its efficiency and life-time. Based on the interference calculation model proposed in Chapter 4, two adsorption geometries of propylene carbonate (PC) solvent on LiCoO_2 surface have been obtained from the SFG observation. The analysis show that the tilt angles of C=O group of PC molecules adsorbed are approximately 48° and 202° with respect to the LiCoO_2 surface normal. The calculation demonstrates that more PC molecules are adsorbed on the LiCoO_2 surface by pointing their C=O groups to the surface.

In Chapter 7, the modeling method was employed to investigate the hydrolysis process of supported lipid bilayers catalyzed by a phospholipase A_2 enzyme. A novel hydrolysis reaction mechanism has been proposed based on the analysis on the SFG observation. The SFG observations directly confirm the “lag-burst” behaviors for the hydrolysis process. In the lag-phase, the lipid molecules in both leaflets become more ordered with a decrease of the tilt angle of the alkyl chain. In the burst-phase, although the apparent decay rates of the SFG signals for both leaflets of an L-lipid bilayer under PLA_2 catalysis seem to be similar, by utilizing the enantioselectivity of PLA_2 for the L- and D-enantiomers, it was found the

hydrolysis starts from the leaflet of the bilayer that is adjacent to the solution. A 'flip-flop' process is required for the lipid molecules in the other leaflet (substrate side) to be hydrolyzed by PLA₂.

学位論文審査の要旨

主 査	准教授	叶	深
副 査	教 授	大 澤	雅 俊
副 査	教 授	太 田	信 廣
副 査	教 授	中 村	博
副 査	准教授	中 林	孝 和

学 位 論 文 題 名

Quantitative Analysis of Interfacial Structures of Thin Films by Nonlinear Vibrational Spectroscopy: Effect of Coherent Interference

(非線形振動分光法による薄膜界面構造の定量解析：コヒーレント干渉効果)

界面や表面は様々な化学や物理、生化学過程において極めて重要な役割を果たすことが知られている。反応機構を理解し、さらにその反応を有効に制御または利用するためには、分子レベル界面や表面の分子構造を解明することは不可欠である。二次非線形分光法である和周波発生(SFG)振動分光法はその高い界面選択性と単分子以下の高感度として知られ、界面構造の研究手法の一つとなりつつある。非線形光学過程のコヒーレント干渉性質により、各振動モード間の干渉効果や、薄膜の膜厚変化に伴う干渉効果は常にSFGスペクトルに現れている。SFG測定結果から界面分子構造の情報を得るには、これらの干渉効果を適正に分離する必要があるが、この過程は非常に煩雑であり、一般に利用できる計算モデルはまだなかったことは現実である。申請者は、SFGの基本理論に基づき、多層薄膜系におけるSFGスペクトルを定量に取り扱う理論モデルを提案した。特に膜厚変化に伴うSFGスペクトルの強度および形状の変化について正確に解析でき、分子構造に関係する非線形感受率を容易に得ることができるようになった。このような理論モデルを実際の薄膜系のSFG計測に適用し、実験結果は理論計算結果とよい一致が得られており、このモデルの有効性が確かめられ、今後の界面分子構造の計測に一般的な応用が期待される。

申請者は金基板に膜厚可変の誘電体薄膜の表面に長鎖飽和脂肪酸分子単分子膜といった基本モデルから出発し、表界面から発生する共鳴SFG信号と埋もれた金界面から発生する非共

鳴SFG信号を考慮し、各振動モード間や薄膜内の各界面間の干渉効果の他に、誘電体薄膜内の光多重反射効果を取り入れて、膜厚の変化に伴う各界面電場強度を正確に計算し、膜厚の関数としてSFGスペクトルを各偏光組合せの条件下で求めた。これらのモデル計算結果に基づき、膜厚干渉効果による各振動モードの強度や位相差より定量的SFGスペクトルの形状を予想する手法を提案した。このモデルを検証するために、申請者は、誘電体薄膜を重水素置換飽和脂肪酸分子の多層膜により金基板表面に構築し、その膜厚変化に伴う表面層にある飽和脂肪酸分子のSFGスペクトルを実測した。実験結果はモデル計算結果と一致しており、モデルの有効性が確かめられた。これらのモデル計算結果に基づき、申請者は基板性質、ビーム入射方法及び膜組成等の効果について実験と計算の両面から検討した。さらに、申請者はこのモデルを有機薄膜に適用できるように拡張し、様々な系にその応用の可能性について検証した。最後に電気化学界面のSFG計測の問題点について定量的に議論した。

申請者はこれまでに開発した薄膜モデルを利用し、従来の分光法では測定困難とされる溶媒分子の界面構造について調べた。申請者はリチウムイオン電池のカソード極材料の一つである LiCoO_2 と有機電解質溶液の界面における溶媒分子構造のSFGスペクトル解析にこのモデルを適用した。膜厚による干渉効果を適切に処理した上、プロピレンカーボネート溶媒分子は LiCoO_2 表面において、異なった二つの溶媒分子の配向状態の存在を明らかにした。

さらに、申請者は加水分解酵素の一種であるホスホリパーゼ PLA_2 との相互作用に伴う脂質二分子膜の界面分子構造変化及びその反応機構について調べた。脂質二分子膜は本来、対称構造の干渉効果によりSFG信号が発生しないが、申請者は重水素置換脂質分子の応用により、この対称構造を解消した上、二分子膜界面での反応過程を追跡した。脂質分子の不斉炭素に接するエステル結合の加水分解反応において、L型分子のみと触媒作用する PLA_2 の立体選択の特性を利用し、反応に伴う脂質二分子膜の構造変化についてその場で追跡した。 PLA_2 による脂質二分子膜の加水分解反応は膜の表面層からスタートし、二層目にある脂質分子が表面層に反転して反応に参加する機構を提案した。

こうした申請者の一連の研究は、これまでに新しいコヒーレント干渉の理論モデルにより、この界面敏感なSFG分光手法を薄膜界面の界面分子構造の解析において分子レベルでの検討に一般的に応用でき、基礎研究のみならず、応用研究でも重要なインパクトを与えるものとする。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、言葉の困難を克服し、長期にわたり研究と勉強に努力し続け、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。