

中赤外非線形分光法による水分子ダイナミクスの時間分解観察

芦原 聡^{*,**}

Time-Resolved Observation of Molecular Dynamics in Liquid Water by Mid-Infrared Nonlinear Spectroscopy

Satoshi ASHIHARA^{*,**}

In liquid water, water molecules form the disordered three-dimensional hydrogen bond network which is continuously changing in time. The physical and chemical processes in liquid water are intimately connected with the microscopic dynamics of the hydrogen bond network, such as the structural fluctuation, the energy transfer, etc. This article presents the ultrafast processes of such microscopic dynamics in liquid water, especially the vibrational energy relaxation studied by the mid-infrared nonlinear spectroscopy. The vibrational energy relaxation in liquid water is a phenomenon that determines the thermalization and affects the chemical reactions in aqueous environments. It has been revealed that the energy relaxations of the intra-molecular vibrational modes occur at the time-scale of about 200 fs. In addition, the vibrational relaxation rates of these modes have been found to increase with decreasing temperature. This anomalous temperature dependence sheds light on the role of the HB's for rapid energy transfer.

Key words: water, molecular dynamics, time-resolved vibrational spectroscopy, molecular dynamics, mid-infrared light

1. 水と水素結合のダイナミクス

水は最も身近でありながら特異な性質をもつ液体である。そして、その性質の多くが地球上の生命の維持に深くかかわっている。例えば、水は大きな比熱をもつため熱の出入りに際して温度が変化しにくい。これは、生体の温度を一定に保つ働きをしている。また、水の質量密度は温度に対して単調に変化せず 4°C で最大となる。そのため、氷点下でも湖沼が完全には凍結せず生物の生きる環境が保たれる。これら比熱や質量密度といったマクロに現れる物性の基礎には、分子レベルの物理が存在する。これまで水の物性に関して多くの研究がなされ¹⁾、現在でも新しい光源技術や分光技術が積極的に水物性の研究に適用されている。しかし、それにもかかわらず、分子レベルの構造とダイナミクスについては未解明な部分が多く残されている。

水分子 (H₂O) は 2 個の水素原子と 1 個の酸素原子からなり、折れ曲がった構造をもつ。電気陰性度の違いから、水素原子は正の電荷を帯び、酸素原子は負の電荷を帯びる。酸素原子は 2 組の非共有電子対をもつため、酸素原子を中心として正四面体の頂点の方向に 2 つずつ正電荷と負電荷が配置される。このような電荷分布のため、水分子と水分子の間には水素結合とよばれる静電的相互作用が生じる。結合の強さは分子間の距離と配向に依存し、O-H...O の 3 つの原子が一直線状に並ぶとき結合が最も強くなる。X線回折や中性子回折から、氷 Ih では水素結合がほぼ一直線状になり、分子が規則正しく並んだ正四面体構造をとることが知られている (図 1)。液相では正四面体構造が部分的に崩れていると考えられているが、回折法からわかるのは、時間的にも空間的にも平均化された情報である。

*東京農工大学大学院共生科学技術研究院 (〒184-8588 小金井市中町 2-24-16) E-mail: ashihara@cc.tuat.ac.jp

**科学技術振興機構(JST) さきがけ

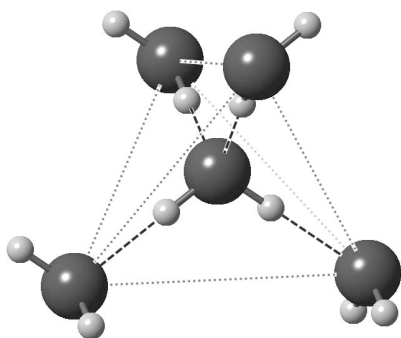


図1 四配位した水分子と周囲の水素結合構造。破線は水素結合を、薄い点線は正四面体構造を表す。

実際には分子が熱運動をするため、水素結合の組み換えを起こしながらネットワーク構造が揺らいでいる。各瞬間においては、いくつかの特徴的なクラスターが形成され、それらが不均一に分布している。また、この揺らぎの中で、水分子同士は絶えずエネルギーの授受を行っている。これら揺らぎやエネルギー移行といった分子レベルのダイナミクスが水の物性の基礎をなしており、生命現象とも密接に関連している。例えば、タンパク質のコンフォメーション変化には周囲をとりまく水が必要であるといわれる。しかし、水がどのようにしてコンフォメーション変化を可能にしているか、といった問題を分子論的に解き明かすには、水の分子レベルのダイナミクスに関する知見が必要なのである。

このような問題意識から、過去10余年間に水ダイナミクスに関する理論・実験研究が精力的になされてきた²⁾。特に、構造揺らぎやエネルギー移行のダイナミクスは、中赤外超短パルスを用いた非線形分光法によって解明されてきた。本稿では、中赤外非線形分光法の原理を概説し、それによって明らかになった水の高速度現象を解説する。

2. 水の赤外吸収スペクトルとダイナミクス

2.1 赤外定常吸収スペクトル

多くの分子振動モードの共鳴振動数は $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に存在する。これは中赤外光(波長 $2.5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$)の振動数に相当する。分子振動を調和振動子にモデル化したときの実効的な質量 m とばね定数 k から、共鳴振動数が $\sqrt{k/m}$ と決まる。この共鳴振動数は、分子の構造や周囲の環境を鋭敏に反映して変化する。そのため、赤外分光法やラマン分光法などの振動分光法は、分子の構造や局所環境を知るためのツールとして広く利用されている。

孤立した水分子は振動の自由度を3つもつ。図2(a)~(c)に示す通り、それぞれOH逆対称伸縮振動モード(3756 cm^{-1})、OH対称伸縮振動モード(3657 cm^{-1})、OH変角振

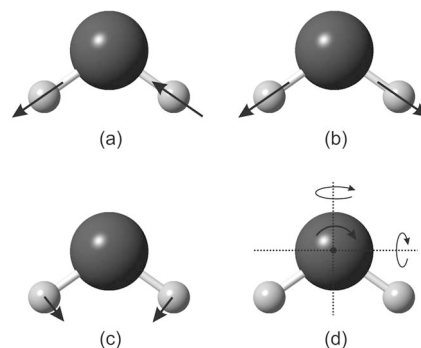


図2 水分子のもつ各振動モード。(a) OH逆対称伸縮振動、(b) OH対称伸縮振動、(c) OH変角振動、(d) 束縛回転振動。

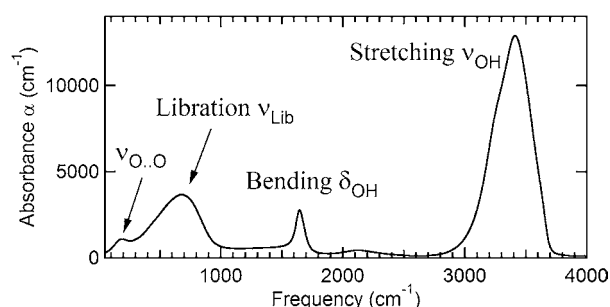


図3 液相における水 H_2O の赤外吸収スペクトル²⁾。

動モード(1595 cm^{-1})である。括弧内には気相での共鳴振動数を記した。図3に示す通り、液相の水 H_2O の赤外吸収スペクトルには、高振動数側からOH伸縮振動、OH変角振動、束縛回転振動(libration)に由来するピークが観察される³⁾。OH伸縮振動モードの共鳴振動数は、気相と比べて 300 cm^{-1} ほど低振動数側へシフト(レッドシフト)している。これは、水素結合によって実効的なばね定数が小さくなることを示す。対称モードのバンドと逆対称モードのバンドはそれぞれ広がって重なっているため、もはや明確に区別できない。OH変角振動モードの共鳴振動数は、気相と比べて 50 cm^{-1} ほどブルーシフトしている。これは、水素結合によって実効的なばね定数が大きくなっていることを示す⁴⁾。束縛回転振動は、水素結合によって回転運動が束縛され振動的になった運動である(図3(d))。分子動力学(MD)計算によると、このモードの大部分は $10\sim 100$ 個の分子が協同的に振動する分子間振動である⁵⁾。注目すべきは、束縛回転振動モードが 700 cm^{-1} を中心とする主要バンドから高振動数側へ裾野を伸ばし、 1700 cm^{-1} あたりまで続いている点である。

2.2 吸収線幅の広がり

図3をみると、それぞれの吸収線が広がりをもつことがわかる。この吸収線幅の広がりには、局所的なダイナミク

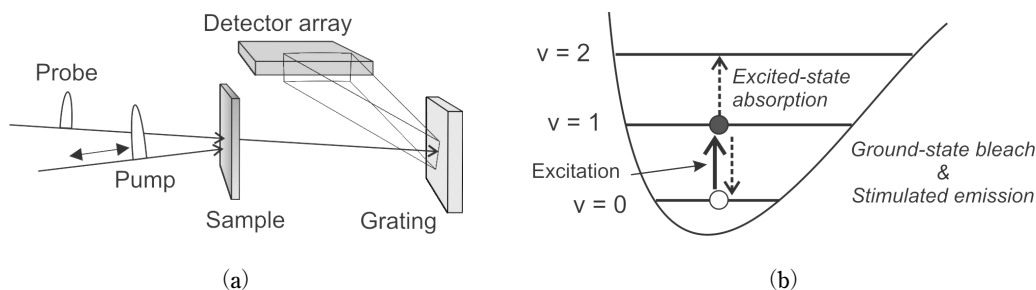


図4 (a) ポンプ・プローブ分光の概念図, (b) 振動ポテンシャルと各エネルギー準位.

スの情報が反映されている。すなわち、励起状態の寿命や振動位相の保持時間が有限であるために線幅が広がる。ところが、液相の水の中では、おのおのの分子が異なる環境下にあるため、集団平均としての吸収スペクトルには大きな不均一幅が存在する。この“環境”とは、一分子の水素結合状態を指し、周囲分子の配置によって決まる。個々の分子のダイナミクスを反映した線幅広がり、この不均一幅に埋もれてしまう。このような不均一系で起こる局所ダイナミクスを知るためには、非線形分光法が必要となる。非線形分光法を用いれば、系全体の中から一部の分子集団を選び、周囲と区別してその時間発展を観測することができるのである。

3. 水の赤外非線形分光研究

非線形振動分光では、振動を励起し振動状態を観測する。ラマン遷移は二光子過程であり赤外遷移は一光子過程であるため、一般には後者の励起効率のほうが高い。また、ラマン遷移による観測では時間と振動数の分解能がトレードオフの関係となるのに対し、赤外遷移による観測では時間と振動数に関する高い分解能を両立できる。このため、分子構造や振動状態の高速な変化を追跡する場面では、おもに赤外非線形分光法を利用する。代表的な赤外非線形分光法として、ポンプ・プローブ法とフォトン・エコー法がある。前者によって振動エネルギー緩和を、後者によって振動位相緩和を測定することができる。

3.1 赤外ポンプ・プローブ分光法

図4 (a) に示す通り、強度の大きなポンプ光によって分子振動を励起し、時間的に遅延して入射したプローブ光の透過スペクトルを測定する。これにより、分子の振動状態や構造、水素結合状態が変化の様子を時間分解して観測することができる。

特に、振動エネルギー緩和時間(励起寿命)は以下の原理によって測定できる。ポンプ光により、第一振動励起状態($v=1$)に励起された分子は、 $v=0 \rightarrow 1$ 遷移に対応する吸収の飽和、 $v=1 \rightarrow 0$ 遷移に対応する誘導放出、そして

$v=1 \rightarrow 2$ 遷移に対応する励起状態吸収という3種類の吸収変化を生み出す。一般に振動ポテンシャルには図4 (b) のような非調和性が存在するため、 $v=1 \rightarrow 2$ の遷移エネルギーは $v=0 \rightarrow 1$ のそれと比べて小さい。このため、振動励起に伴い、 $v=1 \rightarrow 0$ 遷移に対応する振動数で吸収が減少し、 $v=1 \rightarrow 2$ 遷移に対応する低振動数域で吸収が増加する。これらの吸収変化が消失する様子から励起寿命がわかる。励起したモードとは異なる振動モードの吸収変化を測定することで、エネルギーがモード間を移行するダイナミクスを観測できる。

3.2 赤外フォトン・エコー法および二次元相関分光法

赤外フォトン・エコー法では、2つの赤外パルス間の時間遅延 τ をスキャンしながら、エコーパルスの強度を測定する。エコー強度が遅延時間 τ に対して減衰する様子から、分子振動の位相緩和時間を測定することができる。均一幅と同程度の不均一幅があるとき、エコー強度が最大となる遅延時間 τ はゼロからずれる。このピークシフト量から不均一幅を知ることができる。つまり、この実験から、均一幅と不均一幅を区別できるようになる。

不均一幅は、個々の振動子の局所的な環境が異なるために分子集団の平均として現れる。液体中では1つの振動子の環境が時々刻々と変化するため、その共鳴振動数は一定の時間内に不均一幅の中をくまなく変化する。これをスペクトル拡散とよぶ。上のフォトン・エコー法に時間遅延の自由度を1つ付け加えた3パルスフォトン・エコー法を用いると、スペクトル拡散時間を知ることができる。また、3パルスフォトン・エコー法で得られた信号を、励起振動数と観測振動数の二次元軸上に展開して表示すること(二次元相関分光法)により、均一幅・不均一幅の区別やスペクトル拡散過程を直観的に観測し、さらにモード間カップリングの符号と大きさを知ることができる^{6,7)}。

4. 振動エネルギー緩和ダイナミクス

振動エネルギー緩和とは、特定の分子振動のエネルギーが分子内外の運動自由度に再配分される現象である。なか

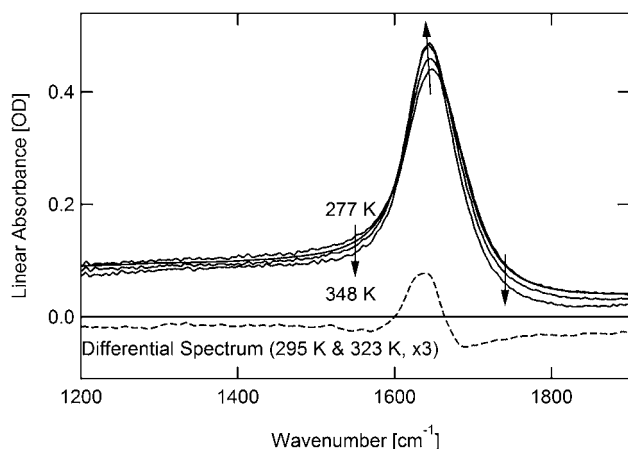


図5 温度 277 K, 295 K, 323 K, 348 K における OH 変角振動モード付近の吸収スペクトルとその温度依存性¹⁷⁾.

でも水の振動エネルギー緩和は、水の熱平衡化やエネルギー伝達過程を決定づけ、水環境下の化学反応に影響を与える、重要な現象である。本章では、水の振動エネルギー緩和に関する過去の研究例とわれわれの成果を紹介する。

4.1 OH 伸縮振動モードのエネルギー緩和ダイナミクス

1991年、Laubereauのグループ⁸⁾は時間幅5 psの中赤外パルスを用い、重水 D₂O に分散させた HOD 分子 (HOD : D₂O) の OH 伸縮振動モードの励起寿命を観測した。しかし、利用した中赤外パルスの時間幅が長すぎたために、現実の姿をとらえていなかった。その後、チタンサファイアレーザーシステムの進展により、100 fs オーダーの中赤外パルス発生が可能となった。1998年、Bakkerのグループ⁹⁾は時間幅200 fsの中赤外パルスを利用して HOD : D₂O の OH 伸縮振動モードの励起寿命を測定し、それが約700 fsであることを明らかにした。

2002年になって、純粋な H₂O の中では OH 伸縮振動モードのエネルギー緩和が加速され、室温での励起寿命が約250 fs となることが報告された¹⁰⁾。興味深いことに、その励起寿命は温度上昇とともに長くなる¹⁰⁻¹²⁾。これは、普通の液体とは逆の振る舞いである。この温度依存性から、OH 伸縮振動の励起エネルギーの主たる移行先が OH 変角振動の倍音である、と結論づけられた¹⁰⁾。同じく純水 H₂O 中の OH 伸縮振動モードを対象とした偏光分解ポンプ・プローブ測定により、励起エネルギーは100 fs 以内に分子間を共鳴的に移動することが明らかにされた¹¹⁻¹³⁾。

4.2 OH 変角振動モードの特徴

われわれは、もうひとつの分子内モードである OH 変角振動モードに着目し、その励起寿命と温度依存性を明らかにした¹⁴⁻¹⁶⁾。OH 変角振動モードは、分子内モードの中で

最も低い共鳴振動数をもつため、1分子に局在したエネルギーを分子間モード、すなわち水素結合ネットワークへ放出する窓口として機能している。水の振動エネルギー緩和現象の全貌を解き明かす上で、この分子内モードから分子間モードへのエネルギー移行に関する知見は欠かせない。また、温度によって水素結合強度を変えることができるため、励起寿命の温度依存性から、水素結合がエネルギー緩和に与える影響を知ることができる。

各温度での純水 H₂O の定常吸収スペクトル (厚み約 4.2 μm) を図5に示す。OH 変角振動モードの共鳴振動数は、温度上昇につれて緩やかにレッドシフトする。振動数 1200~1600 cm⁻¹ では温度上昇に伴って吸収が減少している。これは、束縛回転振動モードとその倍音・和音モードがレッドシフトしているため、と解釈できる。

4.3 OH 変角振動モードのポンプ・プローブ分光測定

中心波長 6060 nm (約 1650 cm⁻¹)、スペクトル幅 200 cm⁻¹ の中赤外パルスを利用して、ポンプ・プローブ分光実験を行った。このときの時間分解能は約 100 fs であった。試料温度 277 K (4°C), 295 K (22°C), 323 K (50°C), 348 K (75°C) において過渡吸収変化を測定した。そのうち、277 K および 348 K の結果を図6 (a) (b) に示す。いずれの温度でも大まかな振る舞いは同様であった。振動励起直後、1650 cm⁻¹ 付近に吸収の減少が、その低振動数側に吸収の増加がみられる。前者は、第一励起状態の占有数が増加したことによる基底状態吸収 ($v=0 \rightarrow 1$) の飽和と誘導放出 ($v=1 \rightarrow 0$) に起因する。1610 cm⁻¹ 以下に現れる吸収の増加は、励起状態吸収 ($v=1 \rightarrow 2$) に起因する。これらの傾向は 300 fs 程度で消え、その後 1 ps 程度かけて 1640 cm⁻¹ にピークをもつ吸収変化が現れる。時間遅延 3 ps での吸収変化は、図5に示した温度上昇に伴う吸収変化と酷似している。このことから、ピコ秒オーダーのダイナミクスは、OH 変角振動モードの励起が緩和した後、エネルギーがあらゆる運動自由度に再配分され、系が新しい熱平衡状態に向かう過程と解釈できる。

振動数 1650 cm⁻¹ での過渡吸収変化の遅延時間依存性を図7に示す。上述した通り、励起直後には基底状態吸収の飽和と誘導放出の増加が観察され、その後、新しい熱平衡状態へ向かう変化が観察される。これら過渡信号をレート方程式モデルでフィッティングすることにより、OH 変角振動の励起寿命 T_1 を得た。温度 277 K, 295 K, 323 K, 348 K における励起寿命は、それぞれ 176 ± 15 fs, 174 ± 15 fs, 200 ± 15 fs, 250 ± 15 fs であった (図8)。このように OH 変角振動モードの励起寿命が温度とともに長くなり、170~250 fs の値であることが明らかになった。

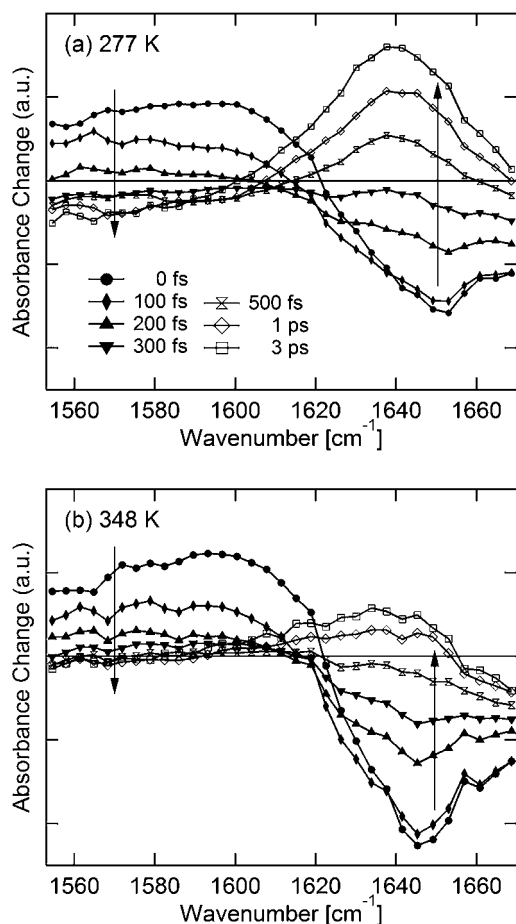


図6 赤外ポンプ・プローブ分光測定により得られた過渡吸収変化。(a) 277 K, (b) 348 K¹⁷⁾。

4.4 エネルギー緩和のメカニズムと水素結合の影響

振動エネルギーの緩和速度はフェルミの黄金律によって与えられる¹⁷⁾。それによると、(1) 対象振動子の共鳴エネルギー付近にある受容モードの状態密度が大きく、(2) 対象振動子と受容モードとの相互作用(カップリング)が強く、(3) 受容モードが熱的に励起されているほど緩和が速くなる。多くの液体では、状態密度やカップリング強度の温度依存性が小さいため、第三の要素が温度依存性を支配する。水の場合は、むしろ前者の二要素が温度依存性を支配していると考えられる。

OH変角振動エネルギーを受容するモードとして、共鳴振動数の近い束縛回転振動の倍音・和音モードがまず挙げられる。図5でみた通り、1200~1600 cm⁻¹の範囲にある束縛回転振動の倍音・和音吸収は温度上昇に伴って減少する。つまり、OH変角振動モード付近の状態密度が減少している。このことと高温ほど緩和が遅くなる事実が整合するため、われわれの観測結果は“OH変角振動モードの励起エネルギーは束縛回転振動の倍音・和音へ移行する”というメカニズムを強く支持する。近年発表された古典的

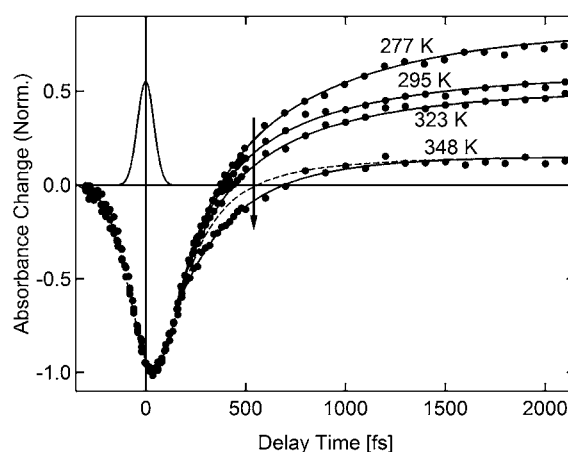


図7 各温度における過渡吸収信号。プローブ振動数 1650 cm⁻¹¹⁷⁾。

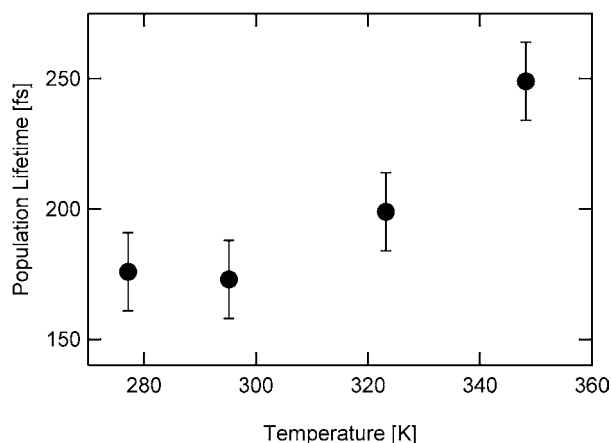


図8 OH変角振動モードの励起寿命 T_1 の温度依存性²⁰⁾。

MDシミュレーション研究においても、このエネルギー移行が支配的であることが示された¹⁸⁾。これらの理論・実験研究の結果から、純水 H₂O の水素結合は、振動数の高い分子間モードを多数作りだすことによって分子内振動モードのエネルギー緩和を高速化しているといえる。

この緩和過程では、フェルミ共鳴もエネルギー移行の高速化に寄与している可能性が高い。束縛回転振動の倍音にはOH変角振動モードと同じ対称性をもち、エネルギー的に近いモードが存在するため、強い非調和カップリングが生じているのである。

5. 関連研究の進展と今後の展開

以上に述べた通り、純水 H₂O の分子内振動モードのエネルギー緩和は、それぞれ緩和メカニズムが異なるものの、いずれも 200 fs という短い時間で起こり、普通の液体とは逆の温度依存性を示すことが明らかになった。最近では、分子間振動モードにも赤外非線形分光法が適用されて

いる。例えば、水の束縛回転振動モードのエネルギー緩和は100 fs以下という、さらに短い時間で起こることが観測されており^{14, 19)}、水という物質がエネルギーを素早く周囲に散逸する機能をもつ描像が明らかになってきた。

赤外非線形分光法によって水素結合の揺らぎを観測する試みも精力的になされてきた。OH伸縮振動モードの共鳴振動数は水素結合強度に応じて敏感に変化するため、振動励起によってラベルした分子の吸収変化を追跡することで、水素結合の揺らぎを知ることができる。Cowanら^{11, 12)}はH₂O中のOH伸縮振動モードのスペクトル拡散が約50 fsで起こることを観測した。これは、水素結合強度の時間相関が約50 fsで消えることを示している。揺らぎは分子の熱運動によって生じているため、その主たる構成要素は、よりエネルギーの低い水素結合の組み換え運動であろう。このピコ秒オーダーで起こる集団運動の観測に興味が集まっている。

将来、生体分子の安定性や機能発現における水の役割を理解する上で、細胞内環境の水に関する知見が重要となる。そこで、ナノ空間に制限された水や界面水の構造とダイナミクスに関する研究が進められている。今後は、タンパク質と水が相互作用する系の揺らぎやエネルギー移行を調べ、どの運動自由度によってコンフォメーション変化が引き起こされるか、といった具体的な問題に取り組む必要がある。

当該研究の進展の多くは、短パルス発生や波長変換といった光源技術の発展に負うところが大きい。今後も、光技術と分子科学が強く相互作用することで、それぞれに豊かな発展がもたらされることに期待する。

本稿で紹介した成果は、東京農工大学の藤岡幸氏、渋谷和憲氏、奥泉直人氏の協力のもとで行われた。また、分子科学研究所の斉藤真司先生、マックスボルン研究所のNibbering博士、Elsaesser教授から有益なコメントをいただいた。本研究は、(独)科学技術振興機構の戦略的創造推進事業さきがけの援助のもとで行われた。ここに深く感謝する。

文 献

- 1) D. Eisenberg and W. Kauzmann: *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, Oxford, 1969).
- 2) T. Elsaesser and H. J. Bakker (ed.): *Ultrafast Hydrogen Bonding*

Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase (Kluwer, Dordrecht, 2002).

- 3) J.-J. Max and C. Chapados: "Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H₂O and D₂O spectra from 6000 to 0 cm⁻¹," *J. Chem. Phys.*, **131** (2009) 184505.
- 4) J. M. Vanderkooi, J. L. Dashnau and B. Zelen: "Temperature excursion infrared (TEIR) spectroscopy used to study hydrogen bonding between water and biomolecules," *Biochim. Biophys. Acta*, **1749** (2005) 214-233.
- 5) M. Cho, G. R. Fleming, S. Saito, I. Ohmine and R. M. Stratt: "Instantaneous normal mode analysis of liquid water," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 6672-6683.
- 6) S. Mukamel: *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- 7) E. T. J. Nibbering and T. Elsaesser: "Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase," *Chem. Rev.*, **104** (2004) 1887-1914.
- 8) H. Graener, G. Seifert and A. Laubereau: "New spectroscopy of water using tunable picosecond pulses in the infrared," *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2092-2095.
- 9) S. Woutersen, U. Emmerichs, H.-K. Nienhuys and H. J. Bakker: "Anomalous temperature dependence of vibrational lifetimes in water and ice," *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 1106-1109.
- 10) A. J. Lock and H. J. Bakker: "Temperature dependence of vibrational relaxation in liquid H₂O," *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 1708-1713.
- 11) M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser and R. J. D. Miller: "Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O," *Nature*, **434** (2005) 199-202.
- 12) D. Kraemer, M. L. Cowan, A. Paarman, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser and R. J. D. Miller: "Temperature dependence of the two-dimensional infrared spectrum of liquid H₂O," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **105** (2008) 437-442.
- 13) S. Woutersen and H. J. Bakker: "Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water," *Nature*, **402** (1999) 507-509.
- 14) N. Huse, S. Ashihara, E. T. J. Nibbering and T. Elsaesser: "Ultrafast vibrational relaxation of O-H bending and librational excitations in liquid H₂O," *Chem. Phys. Lett.*, **404** (2005) 389-393.
- 15) S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering and T. Elsaesser: "Vibrational couplings and ultrafast relaxation of the O-H bending mode in liquid H₂O," *Chem. Phys. Lett.*, **424** (2006) 66-70.
- 16) S. Ashihara, S. Fujioka and K. Shibuya: "Temperature dependence of vibrational relaxation of the OH bending excitation in liquid H₂O," *Chem. Phys. Lett.*, **502** (2011) 57-62.
- 17) A. Nitzan: *Chemical Dynamics in Condensed Phases*, Chap.13 (Oxford University Press, Oxford, 2006).
- 18) R. Rey, F. Ingrosso, T. Elsaesser and J. T. Hynes: "Pathways for H₂O bend vibrational relaxation in liquid water," *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 8949-8962.
- 19) S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering and T. Elsaesser: "Ultrafast structural dynamics of water induced by dissipation of vibrational energy," *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 743-746.

(2011年4月14日受理)