

新しい非線形分光で明らかになる液体界面の局所分子構造

—— 和周波発生光のヘテロダイン検出 ——

二本柳聡史・山口 祥一・Jahur A. Mondal・田原 太平

Heterodyne-Detection of Vibrational Sum Frequency Generation and Local Molecular Structures at Liquid Interfaces

Satoshi NIHONYANAGI, Shoichi YAMAGUCHI, Jahur A. MONDAL and Tahei TAHARA

Interface-selective vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy is a unique and powerful tool for research in interface science. Recently, we realized multiplex phase-sensitive heterodyne-detection of VSFG (HD-VSFG), which enables us to directly measure complex second-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(2)}$) instead of the modulus square ($|\chi^{(2)}|^2$). This HD-VSFG has remarkable advantages over conventional homodyne-detected VSFG. First, the up/down orientation of interfacial molecules can be uniquely determined from the sign of $\chi^{(2)}$. Furthermore, the imaginary part of the $\chi^{(2)}$ spectra ($\text{Im } \chi^{(2)}$) is free from the spectral deformation that is inevitable in VSFG ($|\chi^{(2)}|^2$) spectra, and hence we can directly compare $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra with the relevant bulk infrared absorption spectra. In this review, we describe the technical aspects of HD-VSFG spectroscopy and several applications to the study of liquid interfaces, including model membrane interfaces.

Key words: nonlinear optics, interface, vibrational sum frequency generation (VSFG), heterodyne-detection

かつて界面の科学を扱うのは電気化学、触媒化学あるいはコロイド界面化学など一定の学問領域に限られていたが、この状況は大きく様変わりしつつある。これには2つの大きな要素がある。ひとつは分子科学の発展により、これまではマクロに扱っていたような複雑で大きな系までを分子レベルで理解したいという欲求が高まったことが挙げられる。例えば生体はマクロに扱われてきたものの典型であるが、これも分子レベルで見ると生体膜と溶液界面が積層したものにほかならず、界面の分子科学が扱うべき問題とみなせる。もうひとつは技術の発展により扱う材料が微小化したことによる。微小化が進むと比表面積が大きくなり、必然的に表面界面を理解して、さらにはそれをコントロールすることが重要になってくる。このように多様な分野あるいは複合領域において界面の重要性は増してきてお

り、これにともなってその研究に必要な計測法の重要性が高まっている。こうした中で、ナノメートルレベルの界面選択性を有する偶数次の非線形レーザー分光は界面研究において非常にユニークな位置を占めている。なかでも、入射光として赤外光を用いる振動和周波発生 (vibrational sum frequency generation; VSFG) は界面の振動スペクトルを得る方法として広く利用されている。

VSFGは二次の非線形光学過程に基づく分光法で、分子の超分極率 ($\beta^{(2)}$) のアンサンブル平均として与えられる二次の非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) を計測する¹⁾。二次の光学過程は三光子混合過程であり、 $\chi^{(2)}$ と $\beta^{(2)}$ はともに電気双極子近似の下で3階のテンソルで与えられるが、3階 (奇数階) のテンソルは1階のテンソルであるベクトルと同じような極性 (あるいは異方性) をもっている。このことは2つの

理化学研究所田原分子分光研究室 (〒351-0198 和光市広沢 2-1) E-mail: tahei@riken.jp

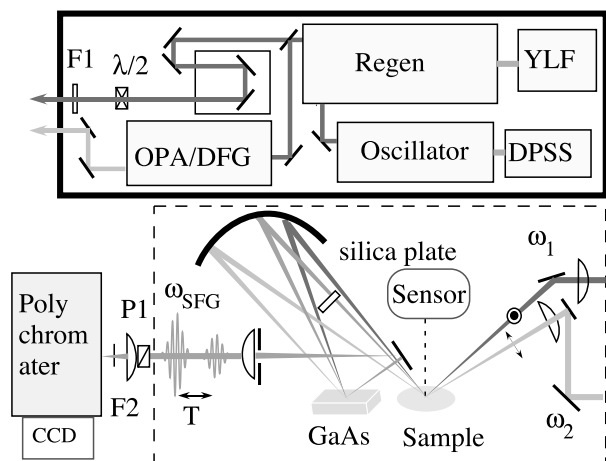


図1 HD-VSFGの実験配置図. F1:バンドパスフィルター, F2:ショートパスフィルター(エッジ波長=750 nm), $\lambda/2$:半波長板, P1:偏光子.

重大な意味をもつ. 第1に, 等方的に分布したベクトルの総和がゼロになるように, $\chi^{(2)}$ は等方的でキラルでないバルク媒質中ではキャンセルしてゼロになる. 一方, 界面は等方的でないので, 分子が異方性を感じている界面層においては $\chi^{(2)}$ はゼロでない値をもちうる. これが二次(あるいは偶数次)の非線形光学が界面選択的であるゆえんである*1. 検出される厚みがプローブの性質(例えば, 波長や脱出深さ)ではなく界面(にある物質)の性質で決定されるところが, この方法の特徴的なところである(第2節参照). 第2に, $\chi^{(2)}$ が値をもつときは正か負の符号をもっていて, その符号は分子の上向き/下向きを反映している. すなわち, 分子軸に対する $\beta^{(2)}$ の向き(符号)が既知であれば, $\chi^{(2)}$ の符号から界面における分子の絶対配向を決定することが原理的に可能である. しかしながら従来のSFG分光法では光の強度, つまり光電場の2乗を計測していたため, この $\chi^{(2)}$ が本来もっている位相情報, すなわち $\chi^{(2)}$ の符号を検出することができなかった. この問題を解決する方法として, 位相敏感の波長走査型SFG分光法がShenらによって考案されたが²⁾, われわれはこれを超えて, 精度の高い $\chi^{(2)}$ スペクトルを広い波数範囲で一度に効率よく測定できるマルチプレックス型のヘテロダイン検出SFG(HD-VSFG)分光法を開発した³⁾.

本稿ではわれわれが開発したHD-VSFG分光法の測定・解析方法の実際とそのモデル生体膜界面への適用例について解説する. なお, 従来型のVSFG分光法については英文・和文ともに詳しい解説が多数ある⁴⁻⁶⁾. また, VSFG以外の界面選択的分光法である電子共鳴のSFG(ESFG)⁷⁾お

よび四次のラマン⁸⁾については, 筆者らの別の解説を参照されたい^{9,10)}.

1. 測定と解析方法

図1はHD-VSFGの装置図である. ダイオード励起グリーンレーザー(Spectra Physics, Millennia: 5 W, CW)により励起されたチタンサファイア発振器(Spectra Physics, Tsunami: 80 MHz, 0.4 W, ~100 fs)をシード光とし, ダイオード励起Qスイッチレーザー(Spectra Physics, Empower: 1 kHz, 18 W)で励起された再生増幅器(Spectra Physics, Spitfire Pro: 1 kHz, 3.5 mJ, ~100 fs)の出力を光源としている. この光源の出力は2:1に分けられ, およそ2.4 Wが光パラメトリック増幅器(Light Conversion, TOPAS-C)の励起に用いられる. これから得られるシグナル光とアイドラー光の差周波発生(DFG)により広帯域赤外光, ω_2 (中心波数 3200 cm^{-1} , 波数幅 500 cm^{-1} , 18 mW)を得る. 残りの基本波はバンドパスフィルター(F1: CVI, 中心波長 795 nm, 線幅 1.5 nm (24 cm^{-1}))により狭帯域化し, VSFG測定の可視光 ω_1 パルスとして用いる. この ω_1 と ω_2 パルスが試料界面に照射されるところまでは, 通常ホモダイン検出のマルチプレックスVSFGと同じであるが, HD-VSFGでは試料界面で反射された ω_1 , ω_2 パルスを共通の凹面鏡によってGaAs(110)表面上の一点に再度集光して, GaAs表面で再び和周波光を発生させる. われわれの光学配置の特徴は, 試料とGaAsを直列に配置して試料由来の ω_{SFG} パルスも共通の凹面鏡によってGaAs上に導くことで, 信号光である試料からの ω_{SFG} パルスと局部発振器であるGaAs由来の ω_{SFG} パルスを全く同じ光路をたどらせているところにある. これによって高い位相安定性が実現している. 試料界面で発生した ω_{SFG} パルスは, 試料と凹面鏡の間に置かれた厚さ1 mmの石英板を透過させることで, 反射された ω_1 , ω_2 パルスよりも時間的に1.7 ps程度遅らせてあり, 結果として試料からの ω_{SFG} パルスは, GaAsからの ω_{SFG} パルスよりも1.7 ps遅れる. このときの和周波光の時間領域の全電場 $E_{\text{total}}(t)$ は次のように表される.

$$E_{\text{total}}(t) = E_{\text{sample}}(t - T) + E_{\text{GaAs}}(t) \quad (1)$$

ここで $E_{\text{sample}}(t)$ と $E_{\text{GaAs}}(t)$ はそれぞれ試料とGaAsからの ω_{SFG} パルスの電場で, T は2つの ω_{SFG} パルスの時間差でいまの場合1.7 psである. 和周波光は, 分光器(Jobin Yvon, HR320, 1200 g/mm)で分散され, CCD(日本ローパー, spec10: 2KB)でマルチチャンネル検出される.

*1 一次や三次の(超)分極率は偶数階のテンソルで与えられ, その総和で与えられる感受率は等方的なバルクでもゼロでない値をもつ.

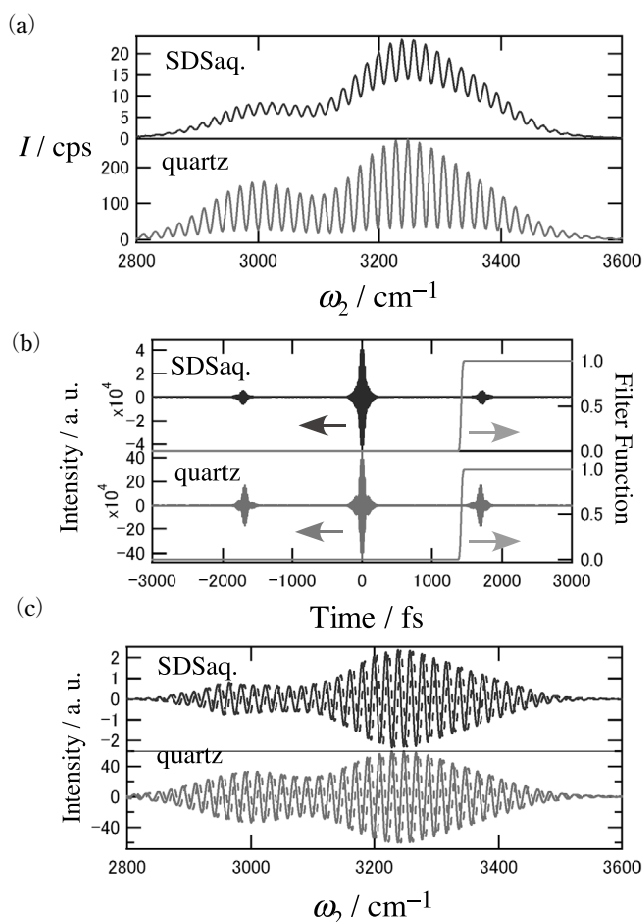


図2 (a) SDS水溶液の気液界面(上)と水晶表面(下)のHD-VSFGスペクトル。(b) (a)のスペクトルを逆フーリエ変換して得られた時間領域のインターフェログラムの実部(実線)とフィルター関数(点線)。(c) (b)のインターフェログラムにフィルター関数かけた後フーリエ変換して得られた周波数領域のインターフェログラムの実部(実線)と虚部(点線)。(文献³⁾より許可を得て転載。Copyright 2009, American Institute of Physics)

試料として界面活性剤の水溶液の気液界面を用いて、実際に得られたスペクトルを図2(a)の上を示す。横軸は ω_2 パルスの波数である。通常のSFGスペクトルと大きく異なり、一定間隔のフリンジパターンが現れている。これが後述するヘテロダイン項に相当する。また、フリンジを除いた全体的なスペクトルはブロードな2つのバンドに見えるが、これはおもに入射赤外光のスペクトル(強度分布)を反映したものである。この強度分布および和周波光の位相を校正するために、試料を参照のz-cut水晶基板に置き換えて水晶+GaAsのヘテロダインスペクトルを測定する(図2(a)の下)。このとき $\omega_{\text{SFG}}T$ は 2π ラジアン程度の100分の1程度の精度で一定でなければならず、そのためには試料である水溶液の液面の位置(高さ)と参照である

水晶の高さは $1\ \mu\text{m}$ 程度の精度で厳密に再現されなければならない。そこで、レーザー変位計(キーエンス, SI-F10, 分解能 $0.01\ \mu\text{m}$)を使って両者の高さを決定している。さらに、液体試料を測定する場合には、蒸発による液面の低下を補正するために試料台の高さをフィードバックコントロールしている。なお、ここに示すデータはすべて、 ω_{SFG} , ω_1 , ω_2 パルスがそれぞれs-, s-, p-偏光(ssp偏光)のものである。

続いて解析の手順を述べる。スペクトルは、式(1)をフーリエ変換した周波数領域の全電場 $\tilde{E}_{\text{total}}(\omega)$ の絶対値の自乗である(周波数領域の電場はチルダを付けて表す)。

$$|\tilde{E}_{\text{total}}|^2 = |\tilde{E}_{\text{sample}}|^2 + |\tilde{E}_{\text{GaAs}}|^2 + \tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T) + \tilde{E}_{\text{sample}}^* \tilde{E}_{\text{GaAs}} \exp(-i\omega T) \quad (2)$$

上式(2)の右辺には4つの項が含まれているが、複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルを得るには試料からの和周波電場 $\tilde{E}_{\text{sample}}$ に比例する第3項のみが必要である。図2(b)は、(a)のスペクトルを逆フーリエ変換して得られた時間領域のインターフェログラムの実部である。この図にみられる -1.7 ps, 0 ps, $+1.7$ psの3つのピークは、それぞれ(2)式の $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(-i\omega T)$, $|\tilde{E}_{\text{sample}}|^2 + |\tilde{E}_{\text{GaAs}}|^2$, $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}} \exp(i\omega T)$ に由来している。したがって第3項のみを取り出すには、同図に示したフィルター関数をインターフェログラムに乗じた後、フーリエ変換して周波数領域に戻せばよい。図2(c)の上がそのようにして得られた $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ の複素スペクトルである。試料を参照のz-cut水晶基板に置き換えたときの $\tilde{E}_{\text{quartz}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ の複素スペクトルを、図2(c)の下に示す。 $\tilde{E}_{\text{quartz}}$ と \tilde{E}'_{GaAs} はそれぞれ水晶とGaAsからの ω_{SFG} パルスの電場である(\tilde{E}_{GaAs} と \tilde{E}'_{GaAs} の違いは、試料と水晶の反射率の違いによる)。 $\tilde{E}_{\text{sample}}$ は $i\chi^{(2)}_{\text{sample}}$ に比例し、 $\tilde{E}_{\text{quartz}}$ は $\chi^{(2)}_{\text{quartz}}$ に比例する($\chi^{(2)}_{\text{sample}}$, $\chi^{(2)}_{\text{quartz}}$ はそれぞれ試料界面と水晶表面の二次非線形感受率⁷⁾。また今の場合、水晶は正のx軸方向が同定されていて、かつこの測定は水晶の電子振動非共鳴下で行われているため、 $\chi^{(2)}_{\text{quartz}}$ は正の実定数とみなせる。したがって、図2(c)の上のスペクトルを下のそれで規格化して、さらに虚数単位*i*で割ることによって、試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得ることができる。

2. 帯電した界面における水の配向

図3に実線で示したスペクトルは、上で述べた方法によって得られたSDS(sodium dodecylsulfate)水溶液の気液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。SDSは代表的なアニオン

*2 赤外吸収スペクトルは $\chi^{(1)}$ の虚部のスペクトルに対応する。

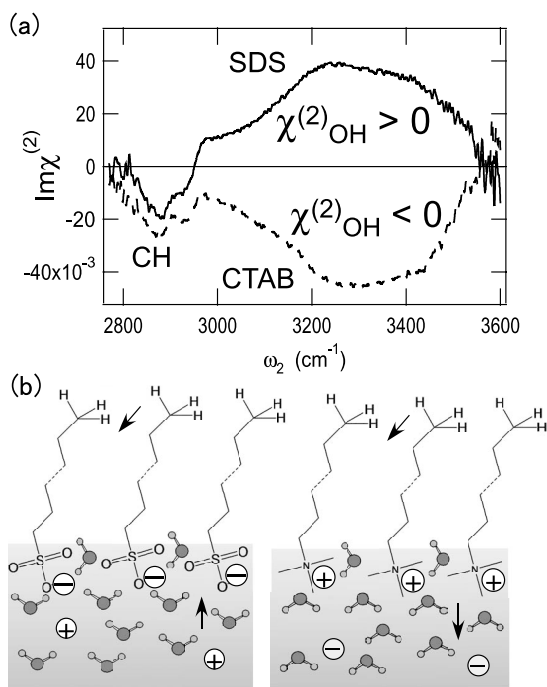


図3 (a) SDS (実線) と CTAB (破線) の水溶液の気液界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル. SDS と CTAB は気液界面に単分子膜を作るが、界面活性剤とその対イオンの作る電気二重層とその中の水分子の配向の模式図を (b) に示した. 図中の矢印は水の OH 伸縮振動とメチル基の CH 伸縮振動に共鳴した $\beta^{(2)}$ の向きを示す. (文献³⁾ より許可を得て転載. Copyright 2009, American Institute of Physics)

性界面活性剤であり、水面に自発的に単分子膜を形成するので、非常に簡単に界面を負に帯電させることができる。ここでは簡単のため、赤外吸収スペクトルと直接比較可能な $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) のみを示す*2. $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の領域には、水素結合した水の OH 対称伸縮振動のバンドが現れる。ssp 偏光において、この OH 伸縮バンドが正であることは、 $\chi^{(2)}$ スペクトルに寄与している水分子の OH 振動共鳴 $\beta^{(2)}$ が上向き配向していることを示している。水の場合はこの $\beta^{(2)}$ の向きは (O→H) であるから、これはそのまま水が水素原子を上、酸素原子を下に向けて配向していることを意味する。また、 2900 cm^{-1} 付近のバンドは、おもに SDS の疎水基末端のメチル基の CH 対称伸縮振動によるものである。OH 伸縮バンドと同様にこの CH 伸縮バンドが負であることは、対応する末端のメチル基の CH 振動共鳴 $\beta^{(2)}$ が下向きであることを意味している。ただし、メチル基の場合は $\beta^{(2)}$ の向きは (H→C) であるから、結局メチル基は水素を上向きに配向していることになる。図3の破線は、同様にして得られたカチオン性界面活性剤 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) 水溶液の気液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。 2900 cm^{-1} 付近の CH 伸縮バンドは、SDS の場合と

同じく、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ が負となっている。これは、CTAB と SDS のアルキル基が気液界面に同じようにメチル基を上 (空気側) に向けて水面に吸着していることを示している。一方、CTAB 水溶液界面の OH 対称伸縮振動のバンドは負の符号を持って現れるが、これは正に帯電した界面においては、水分子が水素原子を下、酸素原子を上に向けて配向していることを意味する。この結論は初歩的な静電気理論と一致するもので、図3の模式図に示したような状況を想像することは全く難しくない。しかしながら、実際に界面での分子配向を分光学的に直接実証することはきわめて困難で、この HD-VSFG 測定によって初めて直接的に示された。その意味で、図3のスペクトルは分子の向きを決定できるヘテロダイン検出二次非線形分光の特徴を端的に表している³⁾。

SDS あるいは CTAB によって帯電した界面における水の OH バンドの大きさは、純水のそれに比べて3~4倍強い。これは界面に形成された電気二重層の中にある水が電場によって配向したため、水の配向の度合いと配向した水の層の厚みが増したためと考えられる。純水表面の MD シミュレーション¹¹⁾ では $\chi^{(2)}$ が表面 2~3 分子層程度の厚みから発生からしていると結論されている。一方、銀電極を模した分極した界面における MD シミュレーションによる水分子中の酸素原子の密度分布の解析では、少なくとも5分子層程度の水が配向しているといわれている¹²⁾。このような数層の厚みの配向層の存在は表面 X 線の実験からも支持されているが¹³⁾、グイ・チャップマン理論に基づく電気二重層の厚みはおよそ 3 nm であり、水の配向を誘起する電場は水 10 分子層くらいにわたって存在している。したがって、帯電した界面における水の配向層の厚みは、シミュレーションの結果と二重層の厚さから考えて 5~10 分子層の間くらいであると考えられる。

3. 生体膜界面への応用

細胞膜を構成する脂質二重膜は生体の構造と機能に深くかかわっている。脂質膜 / 水界面は多様な生化学、生体反応が進行する特異な反応場であり、界面水分子はその重要な構成要素のひとつである。生体界面で進行する複雑な反応過程を正しく理解するためには、まず水を含めた生体界面の構造を分子レベルで理解する必要がある。しかしながら、現実には単純なモデル生体界面の構造でさえも分子レベルでの理解には至っていない。たとえば、Sovago らは最大エントロピー法を用いた VSFG スペクトルのフィッティング解析から、脂質膜 / 水界面における水の配向は膜形成分子の電荷の有無や正負にかかわらず水素下向きであ

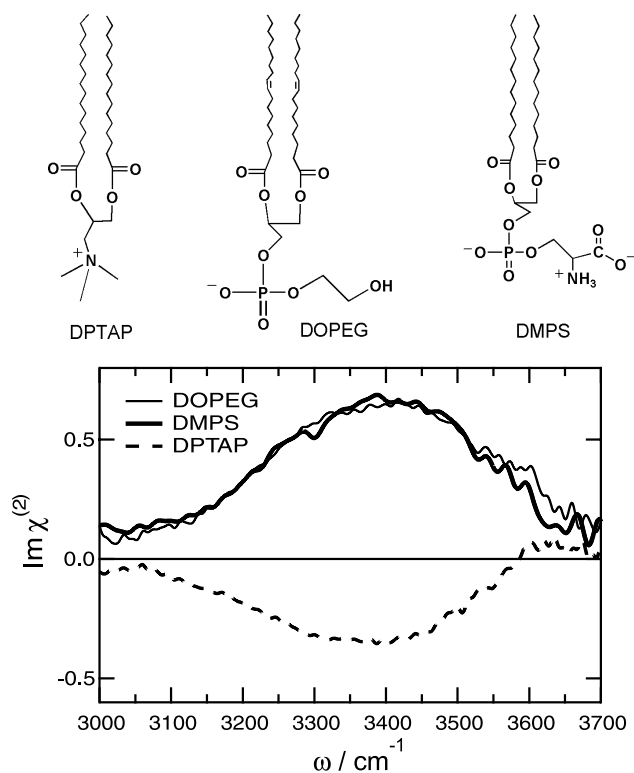


図4 空気 / 脂質膜 / HOD 溶液界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル (太線: DMPS, 細線: DOPEG, 破線: DPTAP). 上部には, 脂質分子の分子式を示した. (文献¹⁶)より許可を得て転載. Copyright 2010, American Chemical Society)

ると結論したが¹⁴, Nagata らは MD シミュレーションによって, 双性イオンの単分子膜と水の界面においてさえ水の配向は水素上向きであると結論している¹⁵.

われわれは HD-VSFG を用いて帯電した親水基をもつ脂質膜 / 水界面の水の構造を調べた¹⁶. この研究では分子間カップリングの影響を除くために重水で薄めた軽水溶液を用いて, OH バンドを与える主な同位体を HOD 種にすることによって, より簡単な議論をできるようにした¹⁷. 図4に空気 / 脂質膜 / HOD 溶液界面における OH 伸縮領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す (太線: 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phospho-L-serine (DMPS), 細線: 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethyleneglycol (DOPEG), 破線: 1,2-dipalmitoyl-3-trimethylammonium propane (DPTAP)). いずれも 3400 cm^{-1} 付近にブロードな OH 伸縮振動バンドが観測されているが, $\text{Im}\chi^{(2)}$ における DMPS, DOPEG, DPTAP の OH 伸縮バンドの符号はそれぞれ正, 正, 負であり, これからそれぞれにおいて水が上向き, 上向き, 下向きの配向を取っていることがわかる. すなわち, 負に帯電した膜界面における水の配向は水素上向きであり, 正に帯電した場合は水素下向きである. これは界面活性剤と水の界面と同様で, 単純な静電気理論から予測される通りで

ある. つまり, 高密度に帯電した膜界面において水の配向を決定しているのは正味の電荷であり, 親水部のヘッドグループの化学構造は重要ではないことを意味している. これについて, 上述の Sovago らはわれわれの実験結果を受けてその後訂正している¹⁸.

さらに $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルが2乗による変形を受けず, バルク赤外吸収スペクトル ($\text{Im}\chi^{(1)}$) と直接比較することができるスペクトルであることを利用して, $\text{Im}\chi^{(2)}$ の形状から帯電した水界面の水素結合についての重要な3つの知見が得られた. すなわち, (1) 界面の OH 伸縮バンドの中心波数は, 対応するバルクの HOD の赤外吸収スペクトルのものにかなり近い. (2) OH 伸縮バンドは基本的にひとつのブロードなバンドであり, “ice-like” とよばれるような特殊な水素結合は存在しない. (3) バンド幅はバルクの赤外吸収よりも有意に大きく, 界面における不均一性幅は増大している. 前章で述べたように, 界面に電場が存在する場合, SFG 活性な配向した水分子は電気二重層内に分布している. 電気二重層内の水が低波数シフトを示さないことは, 従来の VSFG の解釈を覆す重大な発見であった. 一方, 親水部の化学構造による水の構造の違いは, イオン強度を上げて電気二重層を圧縮し, より界面近傍にある水分子のみを観測することで検討することができる. 前章の界面活性剤の界面については, 塩濃度をあげると塩の性質に従って水の OH 伸縮バンドが高波数シフトすることが観測された¹⁷.

以上のように, HD-VSFG 分光法を用いると界面の複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルを直接測定することができる. $\chi^{(2)}$ を計測すると, その符号から界面分子の up/down 配向を決定することが可能である. また, $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルに対しては赤外吸収スペクトルと類似した議論が可能であり, 解釈が非常に容易になる. これに基づいて現在われわれは, 双性イオン脂質あるいは混合脂質の単分子膜など, より複雑で生体に近いモデル脂質界面における水の構造の解明を試みようとしている. また HD-VSFG 分光法はフェムト秒の赤外パルスを使用するため, 試料を光励起するポンプ光パルスと組み合わせることによって界面の超高速ダイナミクスを振動分光学的に追跡することが可能である. HD-VSFG 法を用いることで, これまで観測できなかった静的な構造のみならず, 界面におけるダイナミクスをも分子レベルで解明できるようになると期待される.

文 献

- 1) Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley, New York, 1984).
- 2) N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen and Y. R. Shen: "Phase-sensitive sum-frequency vibrational spectroscopy and its application to studies of interfacial alkyl chains," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 10056-10057.
- 3) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara: "Direct evidence for orientational flip-flop of water molecules at charged interfaces: A heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study," *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 204704.
- 4) Y. R. Shen and V. Ostroverkhov: "Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: Polar orientation of water molecules at interfaces," *Chem. Rev.*, **106** (2006) 1140-1154.
- 5) 和田昭英, 堂免一成, 廣瀬千秋: "非線形分光法: 原理と応用 X. 表面非線形分光", *分光研究*, **47** (1998) 190-199.
- 6) 叶 深: "非線形振動分光法による界面分子構造の解析", *ぶんせき*, 2006年12号 (2006) 632-639.
- 7) S. Yamaguchi and T. Tahara: "Heterodyne-detected electronic sum frequency generation: "Up" versus "down" alignment of interfacial molecules," *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 101102.
- 8) S. Yamaguchi and T. Tahara: " $\chi^{(4)}$ Raman spectroscopy for buried water interfaces," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 7609-7612.
- 9) 山口祥一, 二本柳聡史, 田原太平: "新しい界面選択的な偶数次非線形分光", *Rev. Polarogr.*, **55** (2009) 83-96.
- 10) S. Yamaguchi and T. Tahara: "Novel interface-selective even-order nonlinear spectroscopy," *Laser Photon. Rev.*, **2** (2008) 74-82.
- 11) A. Morita and J. T. Hynes: "A theoretical analysis of the sum frequency generation spectrum of the water surface," *Chem. Phys.*, **258** (2000) 371-390.
- 12) K. J. Schweighofer, X. Xia and M. L. Berkowitz: "Molecular dynamics study of water next to electrified Ag (111) surfaces," *Langmuir*, **12** (1996) 3747-3752.
- 13) M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee and L. B. Sorensen: "Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface," *Nature*, **368** (1994) 444-446.
- 14) M. Sovago, E. Vartiainen and M. Bonn: "Determining absolute molecular orientation at interfaces: A phase retrieval approach for sum frequency generation spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 6100-6106.
- 15) Y. Nagata and S. Mukamel: "Vibrational sum-frequency generation spectroscopy at the water/lipid interface: Molecular dynamics simulation study," *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 6434-6442.
- 16) J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara: "Structure and orientation of water at charged lipid monolayer/water interfaces probed by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 10656-10657.
- 17) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara: "Water hydrogen bond structure near highly charged interfaces is not like ice," *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 6867-6869.
- 18) M. Sovago, E. Vartiainen and M. Bonn: "Erratum: "Observation of buried water molecules in phospholipid membranes by surface sum-frequency generation spectroscopy" [*J. Chem. Phys.* **131**, 161107 (2009)]," *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 229901.

(2011年3月16日受理)