

4P074

白金上のフルオレセイン誘導体膜の二重共鳴 SFG 励起スペクトル

(広島大院理¹, 広島大 QuLiS², 京都工繊大院³)

○前田俊樹^{1,2}・永原哲彦³・相田美砂子^{1,2}・石橋孝章^{1,2}

【序】

電子共鳴条件下での振動 SFG (sum-frequency generation) 分光は、信号光強度の電子共鳴増強による感度の向上だけでなく、振動 SFG バンドの強度の可視プローブ波長依存性 (二重共鳴 SFG 励起スペクトル) として振動バンドごとに界面選択的に界面化学種の電子スペクトルが得られるという優れた特徴を持つ。我々は、この特徴に着目し、白金基板上の FITC (fluorescein-4-isothiocyanate isomer 1, $C_{21}H_{11}NO_5S$, 図1) 膜について、二重共鳴 SFG 分光の研究を進めてきた。これまで、FITC は異なる電子状態をもつ 2 つの化学種として白金上に存在しており、両化学種のキサテン環部分の振動バンド (1643 および 1610 cm^{-1} バンド) は異なる二重共鳴 SFG 励起スペクトルを示すことを明らかにした[1]。今回、装置を改良することにより、広い波長範囲で多くの測定点を持つ精度の高い励起スペクトルの測定を行った。

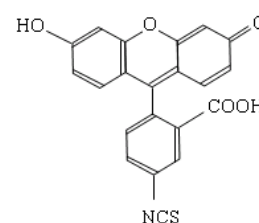


図 1. FITC の構造式

【装置】

マルチプレックス法を採用した装置のプローブ光源部分は、繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力 (800 nm) をもとに構成している。広帯域赤外プローブ光 (約 1600 cm^{-1} , 約 150 cm^{-1} FWHM, p 偏光) は、フェムト秒 OPA のシグナル出力とアイドラー出力の差周波として得た。狭帯域可視プローブ光は、ピコ秒に伸長した再生増幅器の基本波の倍波を発生させた後、ピコ秒 OPA のシグナル出力 (470~580 nm, 約 10 cm^{-1} FWHM, p 偏光) として得た。発生する広帯域 SFG 信号光を、プリズム前置分光器および回折格子を用いた主分光器により分光し、CCD 検出器で一度に検出した[2]。

SFG 励起スペクトルを得るために、一連の異なる可視プローブ波長を用いた振動スペクトルを自動測定できるように、1 つの測定プログラムから 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を自動制御した[3]。

【結果と考察】

今回、あらたに装置の改良として、可視プローブ波長を変更する際のピコ秒 OPA の出力ビームの出射位置と方向の変化をプローブレザー集光レンズの位置によって補償した。補償を行わない場合、波長変更に伴いサンプル部での可

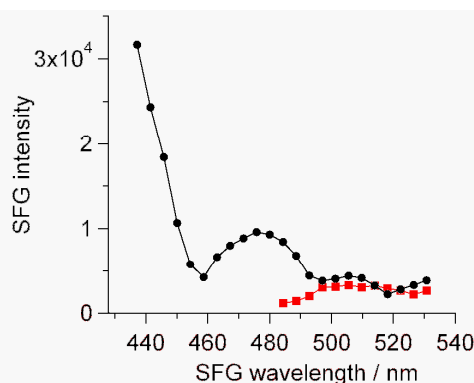


図 2. SFG 波長に対する銀ミラーの SFG スペクトルの面積強度

(赤外プローブ波数: 約 1600 cm^{-1})
赤(■): レンズの制御無し、黒(●): レンズ制御有り (縦軸の値は検出器の出力を露光時間、可視プローブパワーで割り算したもの)

視プローブ位置が変化し、SFG 信号強度が大きく減少するため、広い波長範囲での測定が困難となる。このことを銀ミラーの振動非共鳴 SFG 信号光を例に説明する。図 2 は、SFG スペクトルの面積強度を SFG 波長に対してプロットしたものである。補償のためのレンズ位置の制御を行わなかったものが赤(■)、行ったものが黒(●)のプロットである。制御を行わない場合、この例では短波長 (< 490 nm) での SFG 強度の低下が起こり、自動測定の可能な波長範囲が約 50 nm 程度と制限された[3]。一方、制御を行うと、良好な信号強度を維持したまま、100 nm 以上の範囲にわたって SFG スペクトルの自動測定が可能となる。尚、制御した場合のデータで 450 nm より短波長で SFG 強度が特に大きくなるのは、回折格子 (ブレイズ波長 330 nm) の回折効率波長依存性のためである可能性が高い。

改良後の装置を用いて、白金上の FITC 膜について、可視プローブ光の波長を 470~580 nm の範囲で 5 nm 毎に変更して測定した振動 SFG スペクトルを図 3 に示す。各スペクトルから、キサンテン環の骨格振動である 1643 cm^{-1} および 1610 cm^{-1} バンドの SFG 振幅を振動スペクトルの標準的なモデル関数から算出し、SFG 励起スペクトルを得た。図 4 に自動化測定によって得られた励起スペクトルを、可視プローブ波長を手動で変更した場合に測定した励起スペクトル[1]とあわせて示す。自動化測定により、スペクトル形状に関するより詳細な議論が可能な精度の高い励起スペクトルが得られた。

今後、OPA のアイドラー出力の倍波 (430~475 nm) を利用し、より短波長領域での自動化測定を実現し、全波長領域 (SFG 波長領域 : 401~530 nm) での励起スペクトルの高精度測定を目指す。

【参考文献】

- [1]前田・永原・相田・石橋、2006 分子構造総合討論会 (1A08).
- [2]T. Maeda and T. Ishibashi, Appl. Spectrosc. **61**, 459 (2007).
- [3]前田・永原・相田・石橋、2007 分子科学討論会 (2P136).

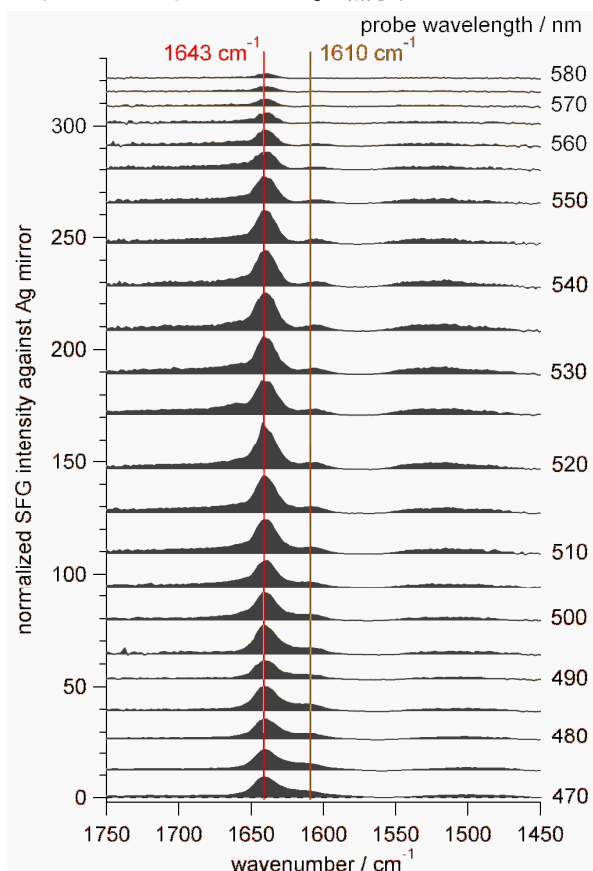


図 3. 白金基板上的 FITC 膜の振動スペクトル 各スペクトルの強度は銀ミラーに対する相対強度である。測定時間 : 約 55 分

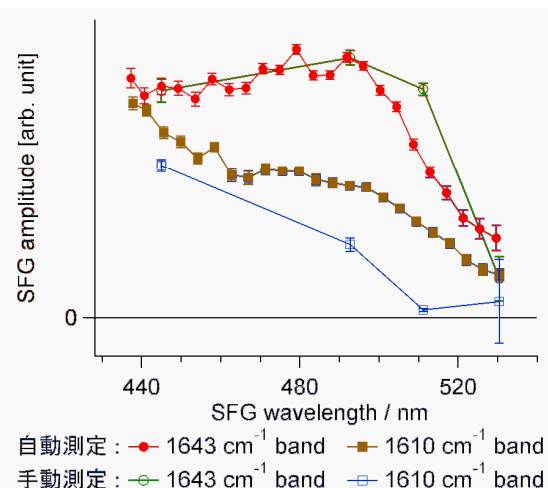


図 4. 白金基板上的 FITC 単分子膜の SFG 励起スペクトル