

## 1D05

### シリカ薄膜上の化学吸着有機単分子膜—水界面の振動和周波発生分光

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大 QuLiS<sup>2</sup>, 阪大 INSD<sup>3</sup>, 阪大院・基礎工<sup>4</sup>)

○小西翔大<sup>1,2</sup>, Padermshoke Adchara<sup>2</sup>, 荒正人<sup>3</sup>, 多田博一<sup>4</sup>, 石橋孝章<sup>1,2</sup>

#### 【序】

振動和周波発生(VSFG)分光法は二次の非線形光学過程に基づく現象であり、系の反転対称性が崩れる界面の振動スペクトルを選択的に得ることができる。この手法は、特に液体界面に存在する分子の構造や配向に関する研究に対して有用である。

例えば、医療用バイオセンサーは主に水溶液中で使用されることが多く、VSFG 分光法が有効な研究手段になり得る。我々は、基板上の生体(有機)分子膜の水溶液界面に VSFG 分光法を適用する為、シランカップリング用の新規基板を開発している[1]。本発表では、開発した基板の上にシランカップリング反応を利用して作製したフルオレセイン色素単分子膜(図1)の、水溶液中における VSFG スペクトル測定の結果について報告する。

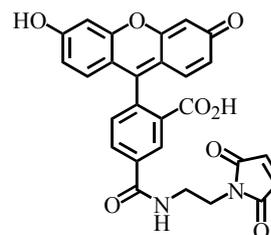


図1.フルオレセイン色素(Fluorescein Maleimide)の構造式

#### 【実験】

通常、VSFG 分光では可視(紫外)光と赤外光をサンプル側から入射して測定を行うことが多い(図 2a)。しかし、水溶液中での測定は水による赤外光の吸収が起こるのでこの配置を適用することができず、基板側から各プローブ光を入射させる必要がある(図 2b)。さらに、この配置での測定を行う為には基板が紫外～赤外領域に対して透明であることが要求される。そこで我々は、この条件を満たすシランカップリング用の基板として、紫外～赤外領域に対して透明なフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)板上に、シリカ薄膜(125 nm)を蒸着させたものを新規に開発した(図3)。そして、この基板のシリカ薄膜上にチオール(-SH)基をもつシランカップリング剤を導入し、チオールと色素分子のマレイミド基を反応させて分子を固定した。

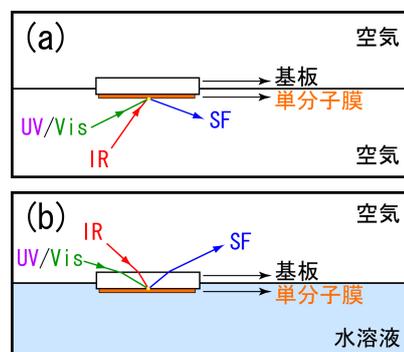


図2.SFG 測定配置の模式図

a)サンプル側入射、b)基板側入射

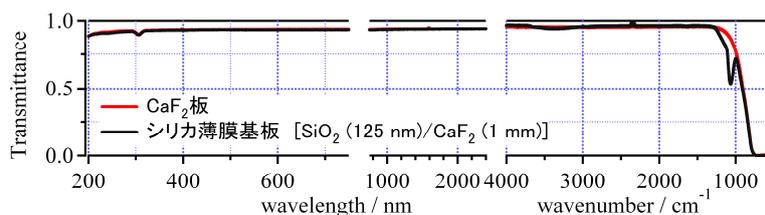


図3.シリカ薄膜基板[SiO<sub>2</sub> (125 nm) / CaF<sub>2</sub> (1 mm)]の紫外～赤外領域における透過スペクトル

VSFG スペクトルの測定には広帯域赤外光を用いるマルチプレックス方式の分光装置を用いた(繰り返し周波数 1 kHz) [2]。発生した広帯域 VSFG 信号を、プリズム分光器と回折格子を組み合わせた非対称ダブル分光器によって分散させ、マルチチャンネル検出器を用いて一度に検出した。

### 【結果と考察】

作製した単分子膜の電子吸収スペクトルを図 4 に示す。500 nm 付近に色素分子の発色団による吸収バンドが現れている。この吸収バンドとの電子共鳴効果を得る為、546 nm の可視光(0.1 μJ)と赤外光(1800~1300 cm<sup>-1</sup>, 2 μJ)をプローブ光に用いて二重共鳴条件化で VSFG スペクトルの測定を行った。強度標準試料は GaAs(111)、偏光条件は ssp(順に、SF 光、可視光、赤外光)である。

測定された VSFG スペクトルを図 5 に示す。サンプル側入射、基板側入射両方の配置で測定を行った。基板側入射に関しては、空気中と水溶液中における単分子膜の VSFG スペクトルを測定した。その結果、両測定配置において発色団の骨格振動に由来すると考えられる振動スペクトルを良好な SN 比で得ることに成功した。

サンプル側入射と基板側入射(空気中)によって得られた VSFG スペクトルを比較すると、全ての振動バンドにおいて基板側入射のスペクトル強度がより大きいことが分かる。これは、測定の光学的配置が変わったことによる膜界面のフレネル係数(媒質の屈折率に依存するパラメータ)の変化が主な要因であると考えられる。

水溶液中における測定では、溶液の pH によってスペクトルが大きく変化している。この原因は、フルオレセイン色素の電子構造に対する pH 依存性によって二重共鳴効果の大きさに違いが生じた為であると考えられる。フルオレセイン色素は pH 5 ではモノアニオン、pH 10 ではジアニオンになっており、測定波長の領域では溶液の pH が高い程電子吸収が大きいことが知られている[3]。即ち、VSFG 分光において、ジアニオン分子の方がより大きな二重共鳴効果を得ることができ振動スペクトルの強度が大きく変化したと考えられる。

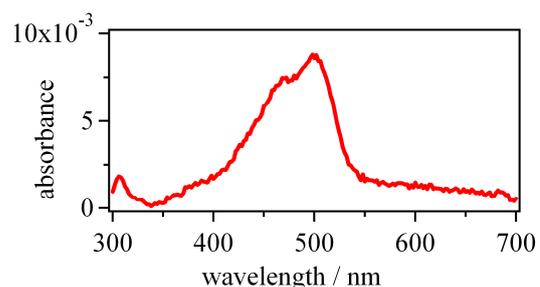


図 4. シリカ薄膜上の色素単分子膜の電子吸収スペクトル

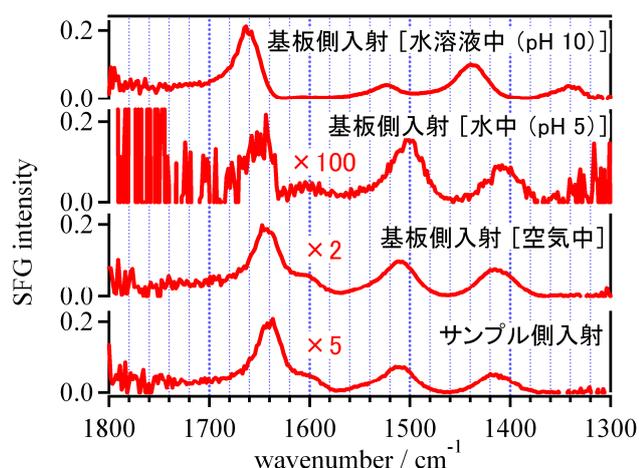


図 5. 色素単分子膜の VSFG スペクトル

### 【参考文献】

- [1] P. Adchara 他, 第 3 回分子科学討論会, 1P082 (2009).
- [2] T. Maeda, T. Ishibashi, Appl. Spectrosc, **61**, 459 (2007).
- [3] R. Sjöback et al., Spectrochimica Acta Part A, **51**, L7-L21 (1995).