

オクタデカンチオール単分子膜中の振動エネルギー移動ダイナミクス: 温度ジャンプ-和周波発生分光

(伊ノイ大ア・バナ・化*, 厦門大・化化工**) ○藤原 洋規*, 王朝暉**, Carter Jeffrey A.*, Dlott Dana D.*

【序】直鎖分子の一端から他端へ熱エネルギーが伝達されるダイナミクスを超高速度分光法によって明らかにした。アルキルチオールの単分子膜を金薄膜表面に形成し、レーザーパルスで裏面より金薄膜を加熱した後、単分子膜の C-H 伸縮振動基音領域のスペクトルをサブピコ秒時間分解観測した。和周波発生法(SFG)を用いることで、末端 CH₃ 基由来のスペクトルのみを選択的に観測した。われわれはこれまでに、C-H 対称伸縮振動に由来する SFG 信号強度が、2ps 程度の遅延の後、15ps 前後の時定数で減衰することを報告した¹⁻³。今回は、スペクトルを最小二乗フィットすることで、信号強度が小さい反対称伸縮振動の時間変化を明らかにした。

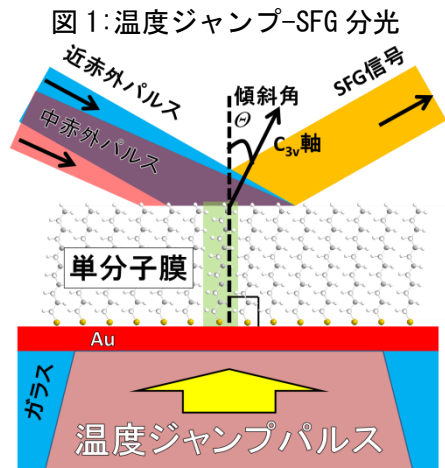


図 1: 温度ジャンプ-SFG 分光

【実験】金薄膜の加熱には、Ti:Sapphire レーザーパルスをそのまま用いた (800nm, 500fs)。単分子膜観測には、中赤外 (3.4 μ m, 半値幅 150cm⁻¹)、近赤外パルス (800nm, 半値幅 7cm⁻¹) を単分子膜上でクロスさせ、SFG を分光器と CCD で検出した(図 1)。金由来の SFG を抑制するため、近赤外パルスの中赤外パルスに対して約 1ps 遅延させた³。また、エタロンを用いて、近赤外パルスを非対称な時間形状にした。試

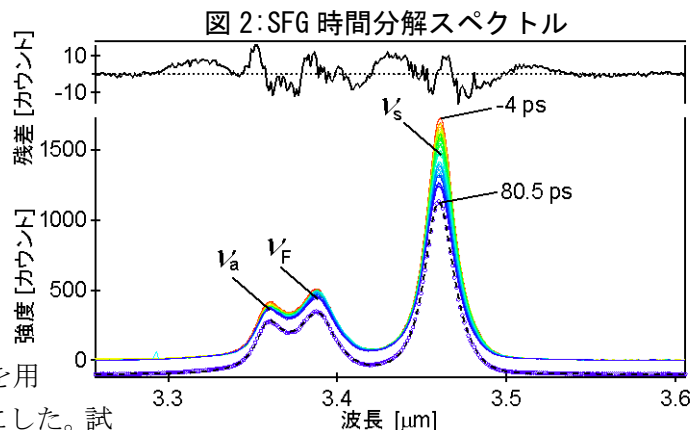


図 2: SFG 時間分解スペクトル

料には、1-octadecanethiol(ODT)を用いた。1mM 脱気エタノール溶液に、金薄膜をコーティングしたガラス板を一昼夜浸けることで、自己組織化単分子膜を形成した。金薄膜は、厚さ 50nm で、物理気相成長(PVD)法を用いてクロミウムコートティング(0.8nm)上に生成した。

【結果と解析】SFG 時間分解スペクトルを図 2(下図実線と○)に示す。全て末端 CH₃ 基由来で、短波長側から順番に、C-H の反対称伸縮振動 ν_a 、フェルミ共鳴 ν_F 、及び対称伸縮振動 ν_s である。CH₂ 基は隣接基と擬似的な中心対称性を持っているため、強度が小さい¹。 ν_s の信号強度は、スペクトル形状から時間と共に減衰していることが分かる。一方、 ν_a のスペクトル形状は殆ど変わらない。しかし、 ν_a のスペクトルは、 ν_F と重なっている。SFG では、両者の信号が干渉し合うため、スペクトル形状は両者のスペクトルの和ではない。そこで、下式による最小二乗フィットを行った³。

$$S_{\text{SFG}}(\nu; \mathbf{A}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\phi}) = S_{\text{Au}}(\nu) \left| A_0 + \sum_{k=1}^4 L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k) \exp(i\phi_k) \right|^2 \quad (\text{式 1})$$

ただし、 $S(\nu)$ はプローブ光強度の波長分布、 $L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k)$ はローレンツ型関数である。上記 3 つの振動モードと CH₂ 由来の C-H 対称伸縮モードのピーク位置に $L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k)$ を置いた。 $A_0 (\in \mathcal{R})$ は、金由来の SFG をあらわす。 ϕ_k は、 $L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k)$ の位相で、 A_0 を基準にした(図 2: 下図破線と上図)。

【考察】SFG 信号強度は、ローレンツ型関数の面積に比例する(図 3:実線)。 ν_s モードは、加熱後約 2ps 一定で、その後時定数 20ps 程度で 15%程度減衰した。速い成分は、金表面の熱エネルギーが ODT の硫黄原子から末端の CH_3 基まで伝達される過程に対応すること、遅い成分は、ODT の末端部分の配向自由度の励起過程に対応することを既に報告した¹。一方、 ν_a モードは、速い成分では 7%程度減衰し、遅い成分では 20%程度増大した。なぜ、 ν_s モードと異なる信号強度変化を示すのだろうか？

CH_3 基 C-H ν_s / ν_a モードの SFG 信号強度 I は、 C_{3v} 対称軸と金表面のなす傾斜角 θ を用いて、以下のように表される(図 4)²。

$$I_{\text{対称}}(\theta) \propto r \langle \cos \theta \rangle + (1-r) \langle \cos^3 \theta \rangle$$

$$I_{\text{反対称}}(\theta) \propto \langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (\text{式 2})$$

ただし、 r は CH_3 基 C-H ν_s モードの減極比である。 θ が $0 \sim 55^\circ$ の範囲では、 $\nu_s \cdot \nu_a$ モードの信号強度は逆の時間変化をするはずだ。このとき、遅い過程では θ が増加している。さらに、両関数の傾きの変化から、 θ の値を求めることができる。式の $\langle \cos^3 \theta \rangle$ の時間変化を指数関数で表し、 $\langle \cos^3 \theta \rangle \approx \langle \cos \theta \rangle^3$ と近似してグローバルフィットした(図 3:破線)。 $\langle \cos(\theta) \rangle \approx \cos(\langle \theta \rangle)$ と近似して、 $\langle \theta \rangle$ の値を求めた(図 5)。**遅い過程では、 $\langle \theta \rangle$ がおおよそ 30° から 34° まで約 80ps で増大することが分かった。**熱平衡分子動力学法(MD)で求めた室温の $\langle \theta \rangle = 25^\circ$ は、初期値とほぼ一致している。

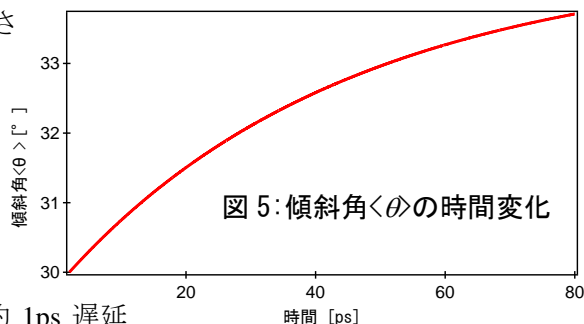
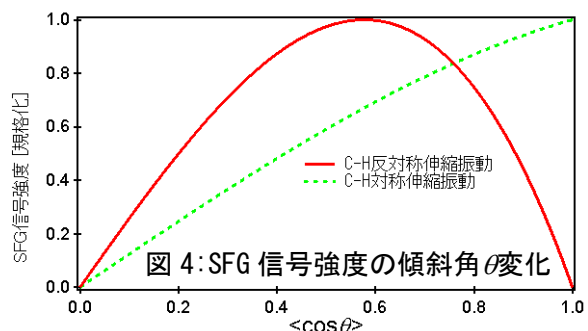
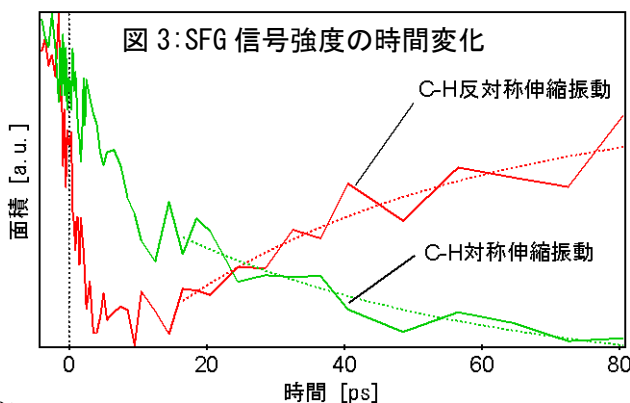
速い過程では、 ν_a モードの信号強度が減衰したので、 θ は減少しなくてはならない。この間、 ν_s 信号強度は一定だった。 $I_{\text{対称}}(\theta)$ は、 θ が 30° より小さい範囲では、余り変化しないことから説明可能だ。しかし θ の軌跡は、速い過程と遅い過程の間で不連続になる。これを説明する 3つの仮説を考えた。

- ① ν_a モードの緩和時定数 T_2 が変化する。
- ② 速い過程では、(式 2)の近似が成り立たない。
- ③ θ の確率分布に 2つのピークが存在する。

仮説①は、近赤外パルスが中赤外パルスに対して約 1ps 遅延していることに由来する。 T_2 が変化すると、近赤外パルスによる ν_a モードの自由誘導減衰の内、中赤外パルスと相互作用する割合が変化する³。しかし ν_a モードの線幅が、この時間スケールで変化しなかったことからこの仮説は棄却される。②は、(式 2)の導出過程で、 θ などの配向変化が T_2 より十分遅いと近似していることに由来する⁴。しかし、近似の誤差は高々数% ($\theta 40^\circ$)である。定性的な議論には影響がない。消去法で、③が残る。③は、不連続な $\langle \theta \rangle$ の軌跡を許容する。

本研究では、SFG スペクトルを、理論式でフィットすることで、一見、変化に乏しい ν_a モードが、 ν_s モードと同程度の信号強度変化をしていることを示した。両振動モードを比較して、遅い成分では、傾斜角を求めた。速い成分では、単分子膜に 2つのドメインがある可能性を示した。

【今後の課題】熱非平衡 MD シミュレーションによる類似系の研究が報告された⁵。これにより、単分子膜を形成するヘキサチオール分子の、金表面を加熱することによる局所温度変化の関数形が明らかになった。そこで、統計力学によって θ の確率密度関数を求め、仮説③を検証したい。



1. Z. Whang et al., *Science* **317** 787 (2007)
 2. A. S. Lagutchev et al., *J. Phys. Chem. B* **109** 5033 (2005)
 3. J. A. Carter et al., *Acc. Chem. Res.* **42** 1343 (2009)

4. X. Wei et al., *Phys. Rev. Lett.* **86** 4799 (2001)
 5. Y. Zhang et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 4435 (2010)