

1D08

水溶液中のフルオレセイン単分子膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光

(広島大院・理¹, 阪大 INSD², 阪大院・基礎工³) 小西翔大¹・荒正人²・多田博一³・石橋孝章¹

【序】二次の非線形光学過程にもとづく振動和周波発生 (SFG) 分光法は、界面にある分子のみの信号を選択的に観測することができるため、溶液などのバルク層と接した単分子膜の研究に適している。我々は、紫外から赤外にわたる広い波長領域の光に対して透明なシランカップリング用基板を開発し、その基板を利用して水溶液と接したシランカップリング膜の SFG 分光の研究を進めている。本発表では、開発した基板上に作製したフルオレセイン色素単分子膜(図1)の水溶液と接した状態での振動 SFG スペクトルおよび振動電子二重共鳴 SFG 電子励起スペクトルの測定結果を報告する。アルカリ性と中性の水溶液に接している色素分子膜から良好な振動 SFG スペクトルが観測され、それらの強度と形状は両水溶液中で異なっていた。振動電子二重共鳴 SFG 電子励起スペクトルの測定の結果、振動スペクトルはどちらも色素ジアニオン種に対応し、振動スペクトルの形状の変化はジアニオン種の配向や環境の変化を反映していることがわかった。

【実験】試料の単分子膜は、厚さ 125 nm のシリカ層を蒸着した CaF₂ 基板上に作製した。通常、シリカ基板は指紋領域の赤外光に対して不透明であるが、シリカ蒸着基板ではシリカ層の厚さが十分に薄いため 1100 cm⁻¹ 以上の波数の赤外光に対して 75%以上の透過率を持つ。(図2)このため、可視プローブ光と赤外プローブ光を基板側から入射して測定を行うことで、水溶液の赤外光の吸収による妨害を受けずに水溶液と接した分子膜の振動 SFG スペクトルの測定が可能である。(図3)フルオレセイン単分子膜は、シリカ層上にチオール基をもつシランカップリング膜を作製した後、チオール基とフルオレセインに結合したマレイミド基を反応させることで作製した。

振動 SFG 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。[1] 偏光条件は ssp(順に、SF 光, 可視光, 赤外光)である。

【結果と考察】546 nm の可視プローブ光を用いて測定した水溶液と接したフルオレセイン膜の SFG スペクトルを図4に示す。得られたスペクトルは水溶液の pH に依存して、大きく変化している。pH 10 と 6.9 の水溶液中では強い振動 SFG バンドが観測された。一方 pH 5.6, 4.0, 1.7 の酸性の水溶液中では信号強度が著しく小さく良好なスペクトルは得られなかった。また、pH 10 と 6.9 のアルカリ性および中性の水溶液中で得られたスペクトルに関しても、その形と強度が大きく異なっていた。この原因

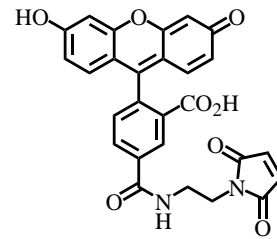


図 1. フルオレセイン色素 (fluorescein maleimide) の構造式

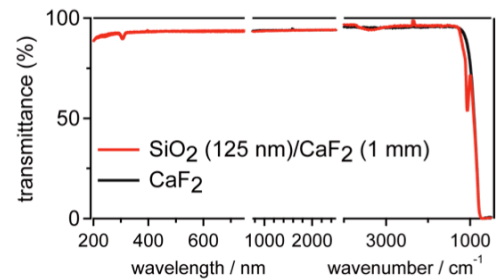


図 2. シリカ蒸着基板の紫外～赤外領域における透過スペクトル

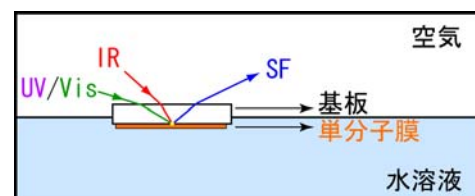


図 3. SFG 測定配置の模式図

として、pH に依存したフルオレセイン色素のプロトン化状態や分子配向などの変化が考えられる。

アルカリ性と中性の水溶液中でのスペクトルの違いがプロトン化状態の違いによるものかを調べる為に、pH 10.0, 6.9 の 2 つ溶液中について、429~639 nm の範囲で 9 種類の可視プローブ光を用いて SFG スペクトルの測定を行った。測定した 9 つの振動 SFG スペクトルの図 5 に示す。異なる可視プローブ波長で得られたスペクトルは、Z カット石英の SFG 信号を使って強度を規格化した。測定された振動 SFG スペクトルをフィッティング解析し、得られた振動バンド振幅を SFG 波長に対してプロットすることで振動電子二重共鳴 SFG 電子励起スペクトルを得た。(図 6) 励起スペクトルの振動モード依存性は小さく、また両 pH においてその形が良く一致している。これは、両 pH で得られた振動 SFG スペクトルが同一の化学種に起因することを強く示唆している。一方、単分子膜試料の透過吸収スペクトルの形状は、フルオレセイン

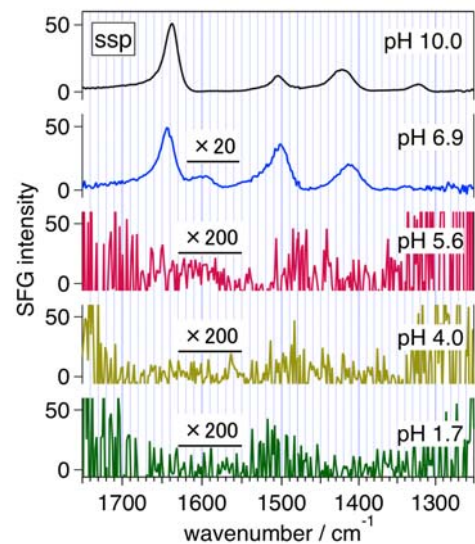


図 4. 水溶液中での色素単分子膜の SFG スペクトル(可視プローブ波長 546 nm)

水溶液の吸収スペクトル [2] と良く対応しており、膜中のほとんどの色素は pH 10 の溶液中ではジアニオン種、pH 6.9 の溶液中ではアニオン種であることを考えられる。SFG 電子励起スペクトルの強度は pH 10.0 の水溶液中で pH 6.9 の水溶液中よりも約 4 倍大きいことから、測定された振動 SFG スペクトルはジアニオン種に対応していると推定できる。したがって、pH によるスペクトル形の変化はジアニオン種の配向や環境の変化を反映していると考えられる。

発表では、単分子膜の吸収スペクトルと SFG 電子励起スペクトルの関係についても議論する。

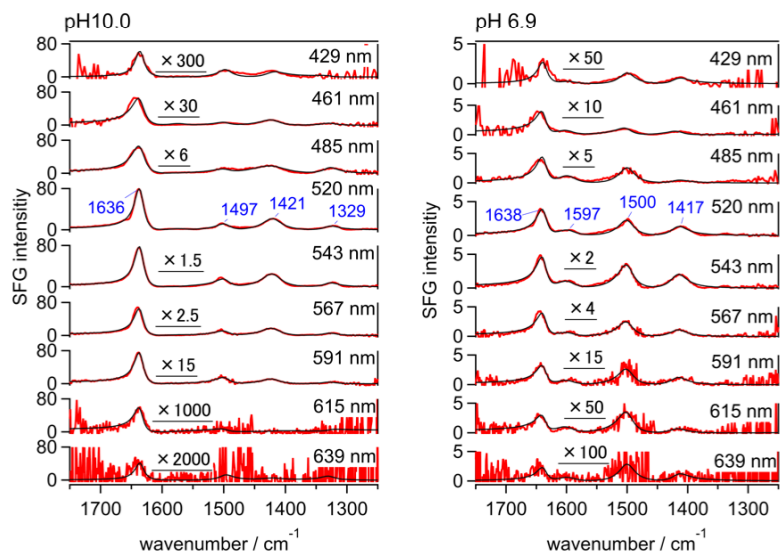


図 5. 水溶液中での色素単分子膜の SFG スペクトル (右上の数字は可視プローブの波長)

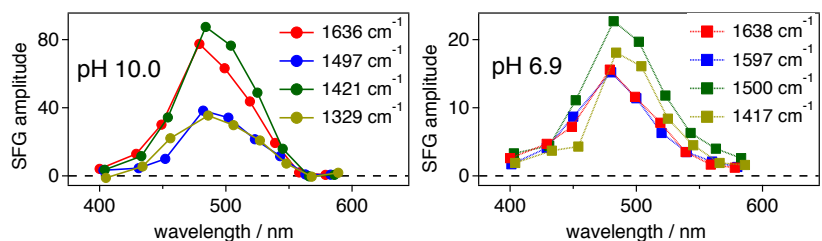


図 6. 各振動バンドの SFG 電子励起スペクトル

【参考文献】

- [1] T. Maeda, T. Ishibashi, Appl. Spectrosc, **61**, 459 (2007).
- [2] R. Sjöback et al., Spectrochimica Acta Part A, **51**, L7-L21 (1995).