

4P082

シリカ基板上色素単分子膜—水溶液界面の振動電子二重共鳴和周波発生

(筑波大院・数理物質)○立野 雄也, 奥野 将成, 石橋 孝章

Vibrationally-electronically doubly resonant sum frequency generation study of dye monolayers silanized on silica substrate - water interface

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

○Yuya Tachino, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

【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手法であり, 系の反転対称性が破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. そのため, VSFG 分光法は界面分子の研究に適している. 水溶液界面では水溶液の pH や組成によって界面分子の電子状態や配向が変化する. 我々はこれまでフルオレセイン色素単分子膜の水溶液界面における VSFG スペクトル測定を行い, VSFG スペクトルの pH 依存性からフルオレセイン色素の電子状態や配向の変化について議論した^[1]. 本研究では, フルオレセイン色素や

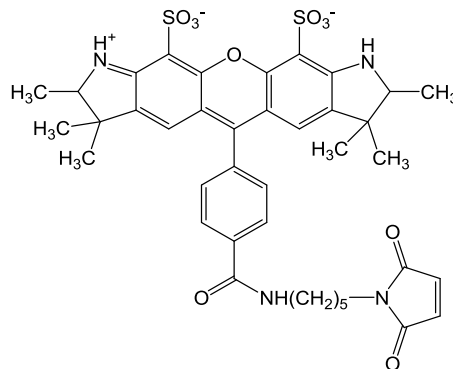


図 2. AF532 の構造式

Alexa Fluor 532(図 2, 以下 AF532)などの色素分子をシリカ基板上に導入し, 水溶液界面で VSFG スペクトルの測定を行うことで, 水溶液の変化による色素分子の電子状態や配向に対する影響について議論する.

【実験】色素単分子膜はシランカップリング剤を用いてシリカ基板上にチオール基を導入し, そのチオール基と色素分子のマレイミド基を反応させることで作製した. 図 3 に AF532 単分子膜の水溶液界面での紫外可視吸収スペクトルを示す. ことなる pH 溶液中でも紫外可視吸収スペクトルの形状と強度がほぼ等しいことから, AF532 の電子状態が pH 依存性を持たないと考えられる. よって, AF532 の電子状態と水溶液の pH を切り離して考えることができる. 緩衝液は一般的な緩衝液(pH 10.0 炭酸塩緩衝液, pH 6.9 リン酸塩緩衝液, pH 6.0 超純水, pH 4.0 フタル酸塩緩衝液, pH 1.7 シュウ酸塩緩衝液)に加え, pH 10.0~4.0 の広域緩衝液^[2]を用いた. 広域緩衝液は同じ成分で広い pH 領域で緩衝能を持っている. 異なる緩衝液を使用することで, 緩衝液の pH だけでなく, 緩衝液に含まれる化学種の違いが色素分子の電子状態や配向に影響を与えていないかについても検討した.

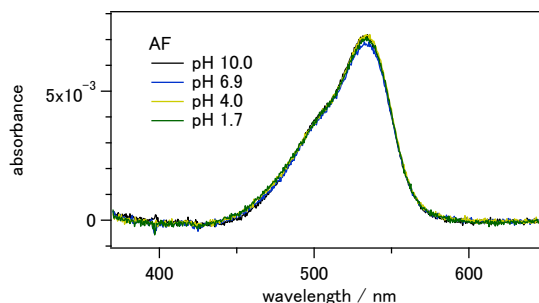


図 3. AF 532 単分子膜の紫外可視吸収スペクトル(一般的な緩衝液を使用)

VSFG スペクトルの測定には広帯域赤外光を用いるマルチブレックス方式の分光装置を用いた^[3]. 測定した SFG 強度は z-cut 水晶の SFG 強度で規格化した. SFG 過程における可視光の波長を変えて測定をすることで, 分子振動に加えて電子状態に関する情報も取得した.

【結果と考察】図 4 と図 5 に, 可視光プローブ 582 nm を使用した AF532 単分子膜の水溶液界面での VSFG スペクトルを示す. 紫外可視吸収スペクトルと同様にスペクトルの形状はほぼ変化がなかった. 一方, SFG 光の強度は各 pH で少し変化している. どちらの緩衝液でも pH 4.0 で強度が大きく, pH 6.9

で強度が小さいため、pH の変化に伴い色素単分子膜の配向が変化している可能性がある。

次に VSFG スペクトルを与える化学種が紫外可視吸収スペクトルを与えた化学種と一致しているのかを確認するため、超純水界面(pH 6.0)で 9 種類の波長(487~656 nm)の VSFG スペクトルを取得した。図 6 にそのスペクトルを示す。これらのスペクトルを複素ローレンツ関数でフィッティングし、バンドの振幅を SFG 波長に対してプロットすることで、SFG 電子励起スペクトルを得た。図 7 に 1658 cm^{-1} のピークについて、測定で得られた SFG 電子励起スペクトルと共鳴ラマンの理論^[4]を利用して紫外可視吸収スペクトルから計算した SFG 電子励起スペクトルを示す。この二つのスペクトルが似た形状になることから、VSFG スペクトルと紫外可視吸収スペクトルは同じ化学種に由来すると考えている。

本発表では、AF532 の結果に加えフルオレセイン色素単分子膜の水溶液の pH の変化に対する VSFG スペクトル、測定された SFG 電子励起スペクトル、計算された SFG 電子励起スペクトルの変化についても議論する。

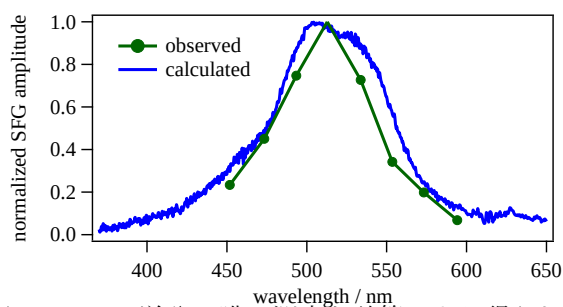


図 7. AF532 単分子膜の測定と計算により得られた SFG 電子励起スペクトル

【参考文献】

- [1]小西翔太, 他, 第 5 回分子科学討論会 札幌, 1D08 (2011).
- [2] H. T. S. Britton, *Hydrogen Ions*, 4th ed., Chapman and Hall, London, pp. 113 (1952).
- [3] T. Maeda, T. Ishibashi, *Appl. Spectrosc*, **61**, 459 (2007).
- [4] D. L. Tonks, J. B. Page, *Chem. Phys. Letters*, **66**, 449 (1979).

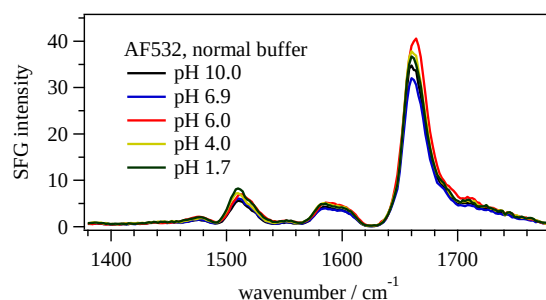


図 4. AF532 単分子膜の VSFG スペクトル
一般的な緩衝液, 可視プローブ 582 nm

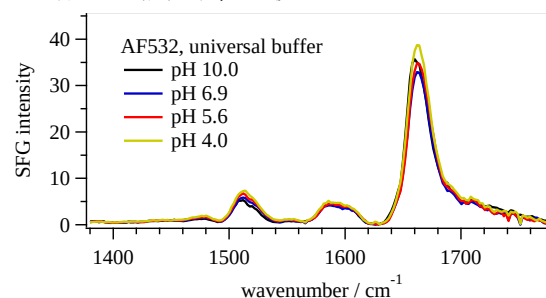


図 5. AF532 単分子膜の VSFG スペクトル
広域緩衝液, 可視プローブ 582 nm

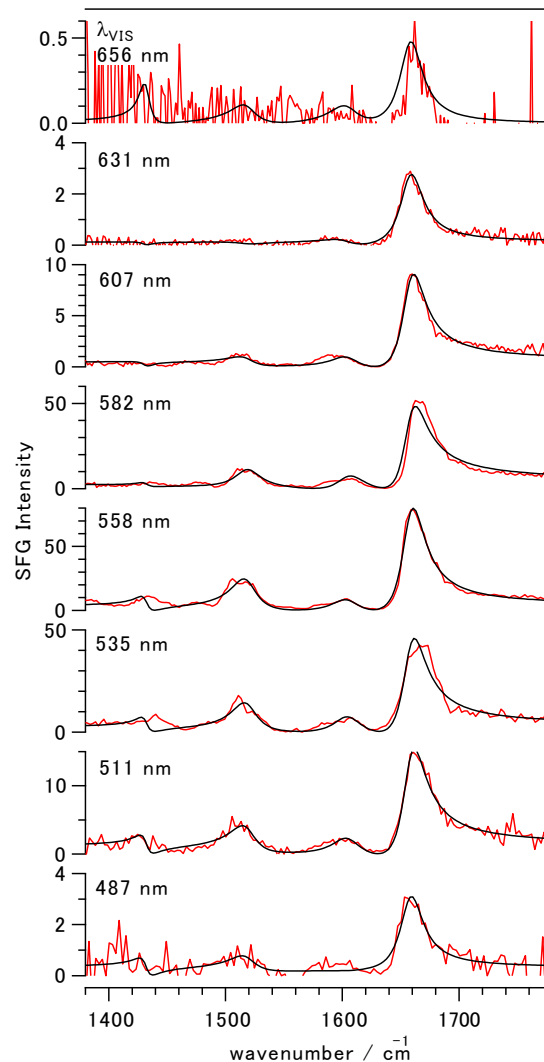


図 6. 超純水 AF532 単分子膜界面から得られた VSFG スペクトル