

ヘテロダイン検出振動 SFG 分光法によるリン脂質 DPPC の L 膜および LB 単分子膜の分子構造の研究

(筑波大学大学院数理物質科学研究科) ○竹下尚樹、奥野将成、石橋孝章

Molecular structures of DPPC phospholipid Langmuir and Langmuir-Blodgett monolayers studied by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy

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

○Naoki Takeshita, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

【序】両親媒性の分子が気液界面に形成する Langmuir 膜 (L 膜) や、L 膜を固体基板に累積した Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) は、生体膜の機能や構造を理解するためのモデル系として様々な手法で研究されている。L 膜は、一分子当たりの占有面積 A が減少するにしたがい圧力 (表面圧 π) が上昇し、特定の値で分子構造や配向を変化させる相転移挙動を示すことが知られている (図 1)。表面/界面の振動分光法であるヘテロダイン検出振動 SFG 分光法 (HD-VSFG) [1] では、L 膜や LB 膜と

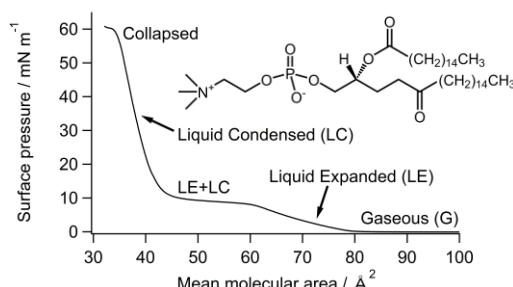


図 1. DPPC の L 膜の π - A 等温線と分子構造.

いった分子膜の振動スペクトルを複素スペクトル ($\chi^{(2)}$ スペクトル) として高感度に測定し、分子構造や配向に関する情報を得ることができる。本研究では、生体膜の簡単なモデルとしてリン脂質 dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) の純水上の L 膜および溶融シリカ基板上的 LB 単分子膜に HD-VSFG を適用し、表面圧に依存する $\chi^{(2)}$ スペクトルの変化を検討した。

【実験】様々な表面圧の DPPC の L 膜を純水表面に調製した。また、L 膜を溶融シリカ基板上に 1 層累積し、表面圧の対応する LB 単分子膜を作製した。HD-VSFG 測定では、y-cut 水晶板から発生させた SFG 光と試料からの SFG 光との干渉スペクトルを測定した (図 2)。波長 630 nm の可視プローブ光を用い、C-H 伸縮領域について行った。得られた $\chi^{(2)}$ スペクトルは試料表面の分子数面密度で規格化した。

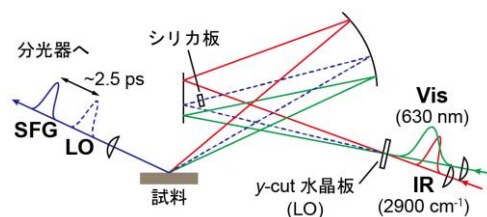


図 2. HD-VSFG の光学配置.

【結果と考察】図 2(a) に DPPC の L 膜の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ スペクトルの表面圧依存性を示す。 π - A 等温線の異なる領域に対応して、異なるスペクトルが得られた。2879、2937、2960 cm^{-1} の 3 つの主要な振動バンドは、それぞれメチル基の CH_3 対称伸縮振動、フェルミ共鳴、逆対称伸縮振動に帰属した。これらのバンドの符号は、DPPC 分子がアルキル鎖の末端メチル基を空気側に向けて配向していることを反映している [1]。また、これらのバンドの振幅は、表面圧の上

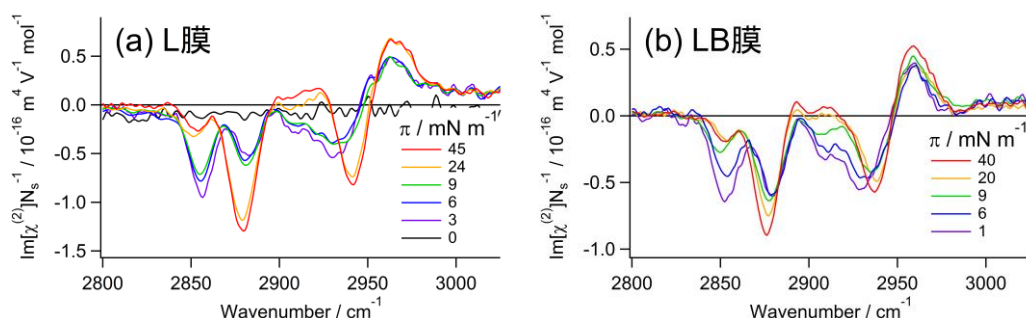


図3. DPPC の(a)L膜と(b)LB膜の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ スペクトル(SSP 偏光配置)の表面圧依存性.

昇とともに増大した。このことは、LE 相から LC 相への転移に伴って、メチル基の配向性が向上していることを示している。一方、メチレン基の CH_2 対称伸縮振動およびフェルミ共鳴に帰属した 2853 、 2907 cm^{-1} の 2 つのバンドの振幅は、表面圧が上昇するにしたがい減少した。

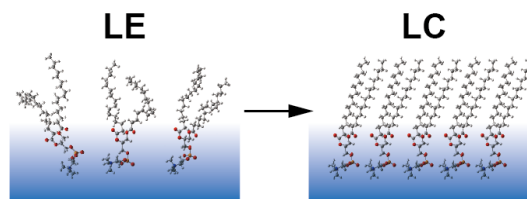


図4. DPPC の L 膜の、LE 相から LC 相への転移に伴う分子構造と配向性の変化の模式図.

全トランス形のアルキル鎖においてはメチレン基の振動は反転対称性を持つため近似的に SFG 禁制である[2]。よって、これらのバンド振幅の減少は、LE 相から LC 相への転移に伴いアルキル鎖に含まれるゴーシュ形が減少し、全トランス形に近づいていることを示唆している。図4に相転移に伴うこれらの変化を模式的に示した。また、累積した L 膜の表面圧に依存して LB 膜の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ スペクトルも変化し(図3(b))、その変化の定性的な傾向は L 膜のスペクトルと一致した。

L 膜と LB 膜の分子構造および配向性をより定量的に比較するため、 CH_3 対称伸縮と CH_2 対称伸縮のバンド振幅を、屈折率や入射角に依存するフレネル因子の寄与を取り除いて比較した(図5)。 CH_3 対称伸縮のバンド振幅は、LB 膜の方が L 膜に比べて表面圧に対してより緩やかに変化し、LE 相においてはより大きな、LC 相においてはより小さな値を与えることがわかった。これは、水上とシリカ基板上で膜のパッキングに適した分子占有面積が異なり、膜が基板に累積されることによって配向性が変化することを示している。一方 CH_2 対称伸縮のバンド振幅は、LC 相においてはほぼ等しく、LE 相においては L 膜の方がより大きな値を与えることがわかった。このことは、LE 相の膜が基板上に累積されるとき、アルキル鎖に含まれるゴーシュ形が減少することを示している。これらの膜と基板の相互作用による配向性および分子構造の変化は、LB 膜をモデル系として用いる際の重要な知見となる。

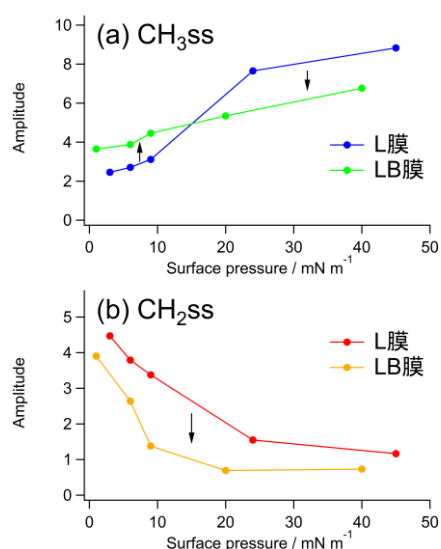


図5. (a) CH_3 対称伸縮と(b) CH_2 対称伸縮バンドの振幅の表面圧依存性. 縦軸の単位は $10^{-15} \text{ m}^4 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

[1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).

[2] P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1597 (1987).