2Dp12

二重共鳴和周波発生分光法による 金電極表面に吸着したアントラキノン誘導体の構造評価

(北大院理・NIST) 八木一三・W.S. McGiven・飴沼紳一郎・二本柳聡史・J.S. Stephenson・魚崎浩平

【緒言】界面における吸着分子層の構造に関する研究は、和周波発生(SFG)分光法や二次高調波 発生(SHG)分光法などの非線形分光(NLO)法の発展に伴い、新しい展開を遂げつつある。特に SFG 分光は、フェムト秒レーザーの普及に伴い、広帯域赤外光を容易に生成することができるように なり、マルチプレックス測定[1]が可能になったことから、様々な界面の振動構造をその場測定可 能なツールとして有望である。しかしながら、その感度は低被覆率分子層を詳細に検討すること が可能なレベルとは言いがたい。SFG 信号の高感度化のためには、従来、波長固定・非共鳴状態 で用いられている可視光を波長可変にし、電子励起との共鳴を利用した二重共鳴(DR-)SFG 測定 が有効であると考えられる。本研究では、紫外 赤外 DR-SFG(または DFG)分光計を構築し、単 分子層の数%程度の被覆率でも検出可能な高感度界面振動分光システムの可能性を検討した。

DR-SFG の感度と有用性を確認するための試料として、主として金基板表面に構築したアント ラキノン-2-カルボン酸(AQ-CA)の自己組織化単分子層(SAM)を用いた。多くのカルボン酸誘導体 は、銀や銅の表面上では、カルボン酸基を表面に向けて、分子が表面に対して垂直に配向して吸

着し、SAM を構築することが知られて いるが、金表面では、この AQ-CA のみ が同様の SAM (図1)を構築すると報 告[2,3]されている。本研究では、可視光 の波長を変えることにより、AQ-CA 分 子のどの振動モードが増強されるのか、 そして AQ-CA と金基板との間にどのよ うな相互作用があり、それが SFG(DFG) スペクトル上にどのように反映されるの かを評価したので、報告する。





【実験】シリコンウェハーまたはスライドガラスに金を蒸着し、基板とした。この金基板をAQ-CA を含むエタノール溶液中に2日間浸漬し、AQ-CAのSAMを調製した。SFGの測定にはフェム ト秒Ti:S再生増幅システムからの出力(波長810 nm)を2つに分け、一方をOPA/OPG および DFG により広帯域中赤外光に変換し、もう一方を回折格子により狭帯域化(<5 cm⁻¹)した。可 視 赤外SFG測定には狭帯域化した可視光をそのまま使用したが、紫外-赤外SFG/DFG測定の 場合には、可視出力を非線形光学結晶を用いて三倍波(波長270 nm)に変換した。以上のレー ザー光を試料表面に集光し、発生したSFG またはDFG スペクトルを分光器/CCD 検出器で測 定した。電気化学測定は、試料を作用電極とし、白金線を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とする三 極式セルを用いて、0.1 M NaClO4 溶液中で行った。 【結果および考察】図2に金基板 上に構築した AQ-CA 分子 SAM の 1200~1800cm⁻¹の領域にお ける紫外(270 nm) - 赤外 DFG スペクトルを示す。この場合、 CCD の感度の波長依存性を考慮 して、SFG ではなく DFG 信号を 測定した。このスペクトルは GaAs からの DFG 信号を用いて 規格化を行っている。驚くべきこ とに、当初予想された金基板から



図 2 AQ-CA 分子 SAM の紫外 - 赤外 DFG スペクトル。3 種類の領域で測 定した DFG スペクトルを GaAs からの DFG スペクトルで規格化し、つな ぎ合わせた。

の非共鳴バックグラウンドはこの波長領域ではほとんど見られなかった。アントラセン骨格の C - C 伸縮振動バンド (1333 cm⁻¹)が著しく強く観測されたほか、アントラキノン中心環の C=O 伸縮バンド(1680 cm⁻¹)が比較的強く観測された。しかし、同じ領域のスペクトルを可視(800 nm) - 赤外 SFG で測定すると、まったく異なる形状となった。それらの違いについては、反射赤外分 光 (IRAS) および共鳴ラマン散乱 (UVRRS) スペクトル等との比較も含めて議論する。可視 -赤外 SFG および紫外 - 赤外 DFG スペクトル双方の特徴から、AQ-CA 分子は既報[2,3]のとおり、 アントラキノンの長軸を表面垂直方向に向けて配向しているが、丁度、図1の3D イメージのと おり、中心環の C=O 結合が傾いている状態にあると推定される。

また、800 nm を用いた SFG 測定では金からの非共鳴信号が AQ-CA 分子の吸着により大きく 変化した。しかしながら、AQ-CA 分子の吸着力がアルカンチオール分子等と比較すると非常に弱 く、SAM が不安定であるため、現在、予めアミノ末端チオール SAM を構築した表面に化学結合 によりアントラキノンを固定した系について検討を行っている。

参考文献

- [1] R. Richter et al., Opt. Lett., 23, 1594-1596 (1998).
- [2] S.W. Han et al., J. Phys. Chem. B, 104, 11987-11995 (2000).
- [3] S.W. Han et al., *Langmuir*, **14**, 6113-6120 (1998).