

和周波発生(SFG)分光法を用いたLB膜最表層の分子構造評価

(科技団さがけ¹, 北大院地球環境², 北大触媒セ³)

¹野田浩之, ¹森田成昭, ²西田拓磨, ○^{1, 3}叶深, ³大澤雅俊

【目的】 我々は, これまでに, ステアリン酸(SA)をラングミュアー・ブロッジェット(LB)法により多層累積したLB膜の最外層分子構造を, 界面に敏感な振動分光法として知られている和周波発生(SFG)分光法を用い, 空気中で評価を行ってきた[1]. これまでの研究で, 親水基板上に作成した偶数層LB膜は, 空気中に引き上げることにより“フリップ・フロップ”を引き起こし, 最外層分子構造は奇数層LB膜と同様に疎水基を表面に向ける構造をとることがわかっている[1]. そこで, 今回は, 空気中に引き上げる前の, 溶液中での分子構造を観察し, 偶数層LB膜の水中での分子構造と安定性を観察することで, フリップ・フロップがどの段階で起こるのかを議論する[2].

【方法】 試料は, 半円筒溶融石英プリズムの平面側を親水基板とし, 0.2 mM の CdCl_2 を含む 0.3 mM の NaHCO_3 水溶液 (pH6.6) を用いて基板上にSAのLB膜を累積した. まず溶液中から空気中に引き上げながら第一層を積層し, 続いて空気中から溶液中に浸漬しながら第二層を累積した. 累積した二層膜は, 溶液中に保持したまま試料セルに組み込み, ブロードバンドSFGシステム[1]を用いてその場測定を行った. 測定は, 溶液と接したプリズムの平面側を下にし, 半円筒側からナローバンド可視光 (800 nm) とブロードバンド赤外光 (~ 3300 nm) を導入し, LB膜界面で発生した反射SFG光を分光器に取り付けたCCDによって検出した.

【結果】 図1aに空気中において得られた一層膜のCH伸縮振動領域 ($2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) におけるSFGスペクトルを示す. 測定は *ppp* 偏光 (SFG光-*p*, 可視光-*p*, 赤外光-*p*) で行った. 得られたSFGスペクトルは, $2876, 2940, 2963\text{ cm}^{-1}$ に3本の強いピークが観察された. これらは, それぞれ, SAのアルキル鎖末端メチル基における, 対称伸縮振動, フェルミ共鳴, 非対称伸縮振動, に帰属される. これに対し, アルキル鎖メチレン基の対称 (2849 cm^{-1}) 及び非対称 (2917 cm^{-1}) 伸縮振動に帰属されるピークは弱く観察されたことから, 作成したLB膜は, メチル基を最外層に向け, メチレン基はSFG不活性となるオールトランス構造を持つことがわかった. このことから, SAの親水基が親水基板と相互作用をし, 疎水基を空気界面に向けた一層膜が得られたことがわかった. この試料に二層目を累積し, 直ちに空気中に引き上げてSFG測定を行った結果を図2bに示す. 一層目と二層目の疎水基が相互作用をし, 二層目の親水基が最外層を覆うような理想的な二層膜が得られた場合, 一層目と二層目のメチル基がSFG信号をキャンセルしあい, メチル基に帰属されるピ

ークは観察されない筈だが、図2bでは図1aと同程度のメチル基に帰属されるピークが観察されている。我々は、原子間力顕微鏡による表面モルフォロジー観察から、二層膜を空气中に引き上げることで、いわゆるフリップ・フロップが起こることを報告している[1]。これにより、空气中における二層膜は、疎水基を最外層に向け、奇数膜と類似したSFGスペクトルが得られたと考えている。

そこで、二層膜を作成した後、空气中に引き上げることなく、溶液と接したままSFG測定を行った。図2に得られたその場SFGスペクトルの時間変化を示す。試料作成直後はメチル基に帰属されるピークがほとんど観察されなかったことから、溶液中では最外層を親水基で覆われた、理想的な二層膜を形成していることがわかった。しかし、時間とともにメチル基に帰属されるピークが観察され、徐々に大きくなったことから、溶液中でも時間とともにフリップ・フロップが起こることがわかった。我々はこの結果を溶液中に存在する Cd^{2+} イオンとSAのカルボキシレート基が強く相互作用することにより引き起こされたと考えている。当日は Cd^{2+} イオンが存在しない場合と比較し、SA偶数膜の溶液中での安定性を議論する。また、リン酸緩衝液 (pH6.8) 中でベシクルフュージョン法により作成したジパルミトイルフォスファチジルコリン (DPPC) の二層膜についても比較検討する。

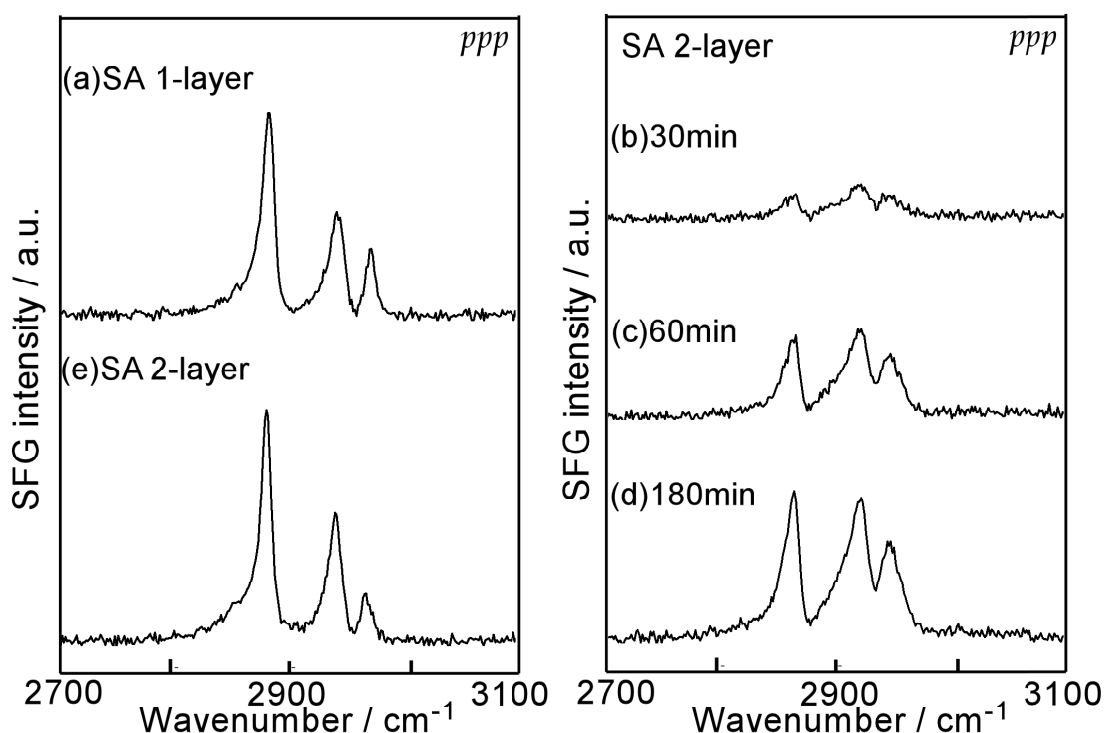


図1. 空气中におけるSA(a)一層膜及び(b)二層膜のSFGスペクトル。

図2. 溶液中におけるSA二層膜のSFGスペクトルの時間変化。

[1] S. Ye, *et al.*, *Langmuir* **2003**, *19*, 2238-2242.

[2] S. Ye, *et al.*, submitted.