

MDC・SHG 同時測定によるヘミシアニン水面上単分子膜の配向評価

(東工大院理工) 小口 聡, 間中 孝彰, 岩本 光正

界面単分子膜の諸物性は、膜構成分子の配向、秩序状態に大きく依存する。本研究では、界面膜の誘電物性に着目し、界面膜に特異的に見られる自発分極と非線形分極を光第2次高調波発生(SHG)・マックスウェル変位電流(MDC)の同時測定により計測し、ヘミシアニン水面上単分子膜の、圧縮過程における膜構造の評価を行った。その結果、圧縮過程でずり流動により C_v 、 C_s への転移が発生することなどが分かった。

1 まえがき

光、熱、圧力などの外部刺激により水面上単分子膜の配向状態や凝集状態は変化する。こうした変化は分極 P の変化となって現れる。

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} : EE + \dots \quad (1)$$

特に自発分極 P_0 と2次の非線形分極 ${}^{(2)}:EE$ ($=P^N$) は界面単分子膜に特異的に発生する。そこで、自発分極 P_0 の変化を変位電流(MDC)で、レーザー光による高電界で発生する2次の非線形分極 ${}^{(2)}:EE$ を光第2次高調波発生(SHG)として測定し、界面膜の構造を評価している。

今回の実験で用いたヘミシアニン分子は分子内電荷移動による大きな非線形分子分極率を持ち、H会合体を形成するという特徴がある。そこで、今回はMDCとSHG測定を用いて、圧縮に伴う界面単分子膜の構造について評価を試みた。

2 原理

2-1 マックスウェル変位電流(MDC)測定

図1に示す装置で、左右のバリアを圧縮すると水面上単分子膜の状態が変化し、電極に誘起される電荷量が変化する。この電荷量の変化は電流となるが、このとき観測される電流がMDC: I_d である。電流 I_d は式(2)のように表される。

$$I_d = \frac{dP_0}{dt} = \frac{N_s \mu}{d} \cdot \frac{dS_1}{dt} + \frac{\mu S_1}{d} \cdot \frac{dN_s}{dt} \quad (2)$$

第1項が分子の配向変化に起因する項、第2項が電極下の分子数 N_s の変化に起因する項である。よって、変位電流の測定により、分子の平均の配向角を表すオーダーパラメータ S_1 ($= \cos \theta$ 、 θ は水面垂直方向からの分子の傾き角)を評価で

きる。

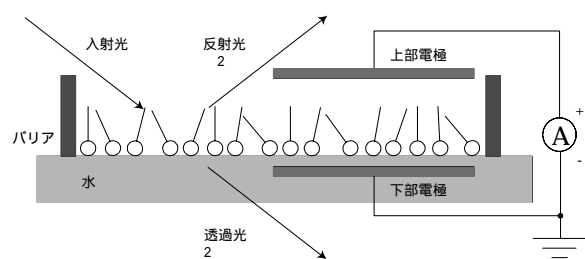


図1 MDC・SHG測定装置(水面-電極間1mm)

2-2 第2次高調波発生(SHG)測定

SHGとは角周波数 2ω の光を入射することで2 ω の光が発生する現象であり、水面上単分子膜のような非対称な系で発生する(図1)。SHGは、角周波数 2ω に光による界面の非線形分極 P^N の形成と関係が深い。膜構造が C_v であれば、 P^N は水面法線ベクトル $\vec{n} = (0, 0, 1)$ を使って、

$$P^N = (s_{33} - s_{31} - s_{15}) (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 \vec{n} + s_{15} (\vec{E} \cdot \vec{n}) \vec{E} + (\vec{E} \cdot \vec{E}) \vec{n} \quad (3)$$

となる。ここで係数 s_{31} 、 s_{33} 、 s_{15} は分子膜の2次の非線形感受率で、界面膜の構造にかかわるオーダーパラメータ $S_1 = \cos \theta$ 、

$$S_3 = \left\langle \frac{5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta}{2} \right\rangle \text{ と分子分極率 } s_{ijk} \text{ の}$$

関数である。従って、この場合には入射光が界面に平行な電気ベクトルを持つ s 波に対しては $\vec{s} \cdot \vec{n} = 0$ となるので P^N によるSH発生はない。

3 実験

3-1 試料

実験に用いたヘミシアニンの分子構造およびダイポールモーメント μ ($=13.8 \text{ D}$)、分子分極率 333 ($=3.7 \times 10^{-49} \sim 3.7 \times 10^{-48} \text{ Cm}^3/\text{V}^2$) を図 3 に示す。

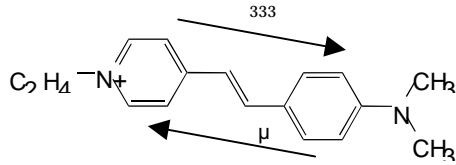


図 3 ヘミシアニンの分子構造

ヘミシアニンのクロロホルム溶液と、それぞれ表面圧 5, 10, 15 mN/m において作成した LB 膜の吸収スペクトルを図 4 に示す。表面圧が大きくなるに従って H 会合体を形成し、吸収ピークが短波長側にシフト (ブルーシフト) する。

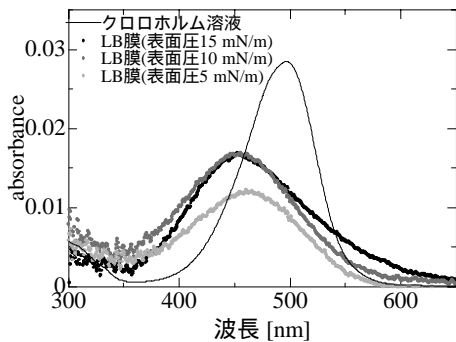
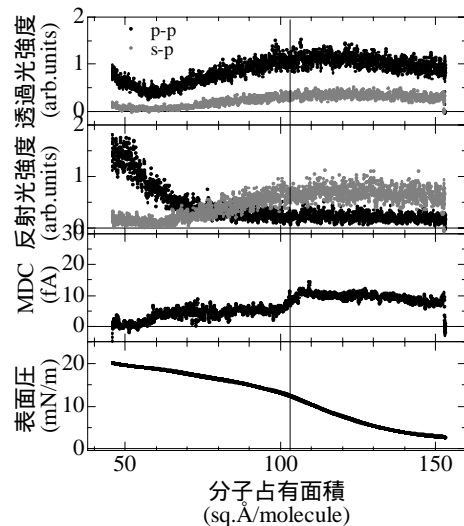


図 4 溶液と LB 膜の吸収スペクトル

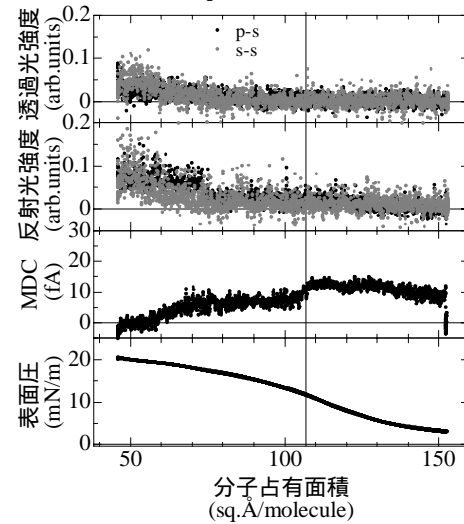
3-2 測定・検討

ヘミシアニククロロホルム溶液 (0.5 mmol/l) を作成し、マイクロシリンジで純水上に展開し、クロロホルムの蒸発のために約 10 分放置した後バリアを圧縮して SHG と MDC の同時測定を行った。基本光波長 1064 nm、圧縮速度は分子一つあたり $2.49 \text{ }^2/\text{min}$ とした。SHG・MDC の占有面積依存性を図 5 に示す。

図 5(a) の p 受光測定において、MDC・SHG 共に信号が観測されたことから、圧縮に伴って分子が徐々に立ち上がり、界面に誘電分極が生じることが分かる。また分子占有面積 $100 \sim 120 \text{ }^2/\text{molecule}$ において、表面圧の傾きが変化し、MDC も減少し、それまで観測されていなかった s 受光 SHG も観測される。以上より分子占有面積の大きい領域では、膜は C_v の対称性を持つと評価できる (式(3))。



(a) p 偏光受光測定



(b) s 偏光受光測定

図 5 MDC と SHG の占有面積依存性

一方、占有面積の小さい領域では s 偏光受光も観測されるので、図 5 に見られる s 偏光受光は、圧縮に伴って $C_v \rightarrow C_s$ への膜構造変化が発生すると結論した。すなわち膜の分極は(3)式で \vec{n} (\vec{m} は水面垂直方向とは異なる) へと変化するので $\vec{s} \cdot \vec{m} \neq 0$ となりうる。なお、 $C_v \rightarrow C_s$ への転移は圧縮に伴うずり流動による膜構造変化と推定される²⁾。

以上のようにして MDC・SHG 測定により界面膜の構造が評価できることが分かった。

参考文献

- 1) M.Iwamoto and C.X.Wu, The Physical Property of Organic Monolayers, World Scientific Singapore (2001)
- 2) M.Iwamoto et.al. Phys. Rev. E, **67** (2003) 041711