

(北大電子研) ○中林孝和・太田信廣

(e-mail: takan@es.hokudai.ac.jp)

【序】 我々は電子励起状態の光学特性の測定および光励起ダイナミクスのメカニズムの詳細を明らかにすることを目的として、分子及び分子集団の紫外・可視領域における電子吸収および蛍光スペクトルの外部電場効果を測定している^{1,2)}。本研究では、赤外域まで領域を拡張し、外部電場印加に伴う赤外吸収スペクトルの変化(赤外電場吸収スペクトル)について検討を行った³⁾。赤外吸収スペクトルの外部電場効果については、分子構造を調べる新たな分光学的手法として注目を集めている⁴⁻⁶⁾。我々はタンパク質などの生体系に対して応用を行い、生体分子などにおける新たな構造情報を得ることを目的としている。

【実験】 赤外電場吸収スペクトルの測定には SNIFTIRS(Subtractively Normalized Interfacial FT-IR spectroscopy)を本研究では用いている^{4,5)}。DC 電場 ($0.2-1.5 \text{ MV cm}^{-1}$)が ON のときの赤外吸収スペクトルと OFF のときのスペクトルを交互に測定し、それぞれ積算を行う。ON と OFF の赤外吸収スペクトルの比の常用対数を計算することにより、赤外電場吸収スペクトル(ON-OFF)を得ることができる。高分子膜試料は、半透明アルミニウムが蒸着された CaF_2 基板上にキャスト法によってランダム配向となるように作成した。作成した高分子膜上にさらに半透明アルミニウムを真空蒸着させ、2つのアルミニウム間に電圧を印加した。FIB (Focused Ion Beam) 加工と SEM 観察によって膜厚を評価した(NSG Techno-Research Co.)。

【結果と考察】 Fig. 1 にポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)の赤外電場吸収スペクトルを示す。PBLG はタンパク質と同じくペプチド基を骨格に持つ合成高分子であり、平均分子量や膜の作成方法に従い様々な立体構造を形成することが知られている。アミドバンドの波数位置から、本研究に用いた高分子膜は α -ヘリックスの立体構造を形成していると考えられる⁷⁾。観測された赤外電場吸収スペクトルは通常の赤外吸収スペクトルとは形状が大きく異なり、各振動バンドが特有の電場効果を示していることがわかる。

Liptay らの定式化によれば、ランダム配向系における吸収スペクトルの電場効果($A(\nu)$)は、吸収スペクトルの 0 次微分, 1 次微分, 2 次微分の線形結合で表すことができる⁸⁾。

$$\Delta A(\nu) = (fF)^2 [A'A(\nu) + B'\nu \{d(A(\nu)/\nu)/d\nu\} + C'\nu \{d^2(A(\nu)/\nu)/d\nu^2\}] \quad (1)$$

F は外部電場, f は内部電場補正因子である。係数 A' は分子の遷移分極率および分子の配向に依存し, B' は光励起に伴う分子分極率の変化($\Delta\alpha$)に主に依存する。 C' は光励起に伴う双極子モーメントの変化($\Delta\mu$)に依存し, 次式で表すことができる。

$$C' = |\Delta\mu|^2 [5 + (3\cos^2\xi - 1)(3\cos^2\chi - 1)] / (30h^2c^2) \quad (2)$$

式(2)において, χ は $\Delta\mu$ と外部電場との間の

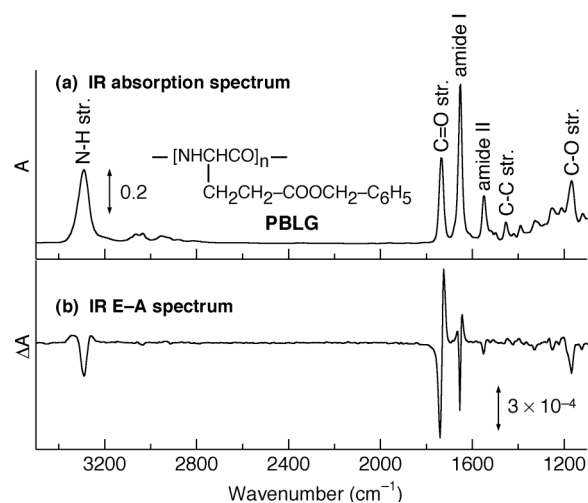


Fig. 1. (a) IR absorption spectrum and (b) IR E-A spectrum of PBLG. Applied field strength was 0.6 MV cm^{-1} .

角度, ξ は $\Delta\mu$ と遷移モーメントとの間の角度である。

Fig. 2 に示すように, 各振動バンドの赤外電場吸収の強度は印加電場に対して 2 乗の変化を示している。式(1)を用いて, 赤外電場吸収スペクトルを再現した結果を Fig. 3 に示す。各振動バンドは, 0 次微分, 1 次微分, 2 次微分の線形結合で表すことができ, 式(1)がポリペプチドの赤外電場吸収にも適用できることがわかる。主鎖の振動の赤外電場吸収スペクトルにおいては, N-H 伸縮振動バンド(3291 cm^{-1})とアミド I 振動バンド(1653 cm^{-1})の赤外電場吸収スペクトルが吸収スペクトルの 2 次微分と同様の形状を示している。振動励起に伴う双極子モーメントの変化が, これらの振動バンドの電場変化に対して支配的であることがわかる。一方, 同じ主鎖の振動であるアミド II バンドについては, 0 次微分と 1 次微分の寄与も大きいことがわかる。側鎖の振動については, エステルの C=O 伸縮振動バンド(1734 cm^{-1})の変化量が非常に大きいことがわかる(Fig. 1)。C=O 伸縮振動の赤外電場吸収スペクトルは一次微分の形状を示している。振動励起に伴う分子分極率の変化が, 他の振動に比べて非常に大きいことが示唆される。フェニル基の C-C 伸縮振動バンド(1454 cm^{-1})も同様に一次微分の形を示すのに対し, エステルの C-O 伸縮振動バンド(1169 cm^{-1})は 0 次微分が支配的であった。

振動基底状態と振動励起状態との双極子モーメントの差 $\Delta\mu$ は, 式(2)を用いて計算することができる。N-H 伸縮, アミド I, エステルの C=O 伸縮振動バンドの $|\Delta\mu|$ 値は, それぞれ 0.11, 0.05, 0.06 D/f であった。他の振動バンドの $|\Delta\mu|$ 値は, 0–0.03 D/f の範囲内に同様に見積られることから, N-H 伸縮振動バンドの $|\Delta\mu|$ 値は, 他の振動バンドに比べてかなり大きな値を持ち, 振動励起に伴う双極子モーメントの変化が非常に大きいことがわかる。エステルの C=O 伸縮振動バンドの $\Delta\alpha$ 値はおよそ $2\text{ \AA}^3/f^2$ と見積ることができた。しかしより定量的な値を得るためには χ 依存性の測定が必要である。

0 次微分は外部電場による高分子の僅かな配向変化が原因であると考えられる。側鎖の振動バンドが主鎖の振動バンドに比べて 0 次微分の寄与が大きいことから, 外部電場による配向変化は側鎖の方が大きいことがわかる。この配向変化は高分子の誘電率の配向分極そのものであることから, 赤外電場吸収の 0 次微分の項を解析することによって, 高分子の誘電率の分子レベルの情報を得ることができる。

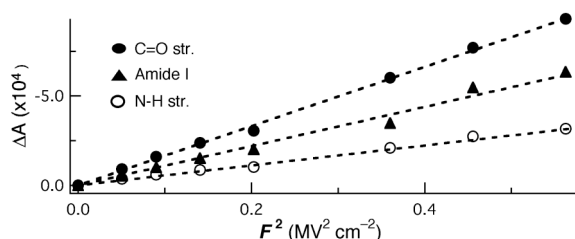


Fig. 2. Plots of the field-induced change in IR absorption intensity of PBLG as a function of the square of the field strength.

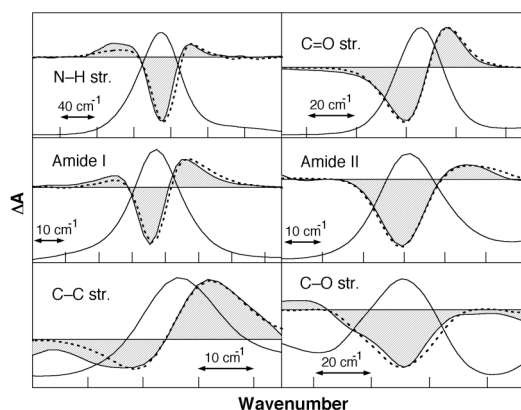


Fig. 3. IR E-A spectrum (shaded line) and IR absorption spectrum (solid line) of PBLG around six prominent band regions. The simulated IR E-A spectrum is also shown by a dotted line in every case.

- 1) N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. **75** (2002) 1637.
- 2) T. Nakabayashi, Md. Wahadoszamen and N. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 7041.
- 3) T. Nakabayashi, and N. Ohta, *Chem. Lett.*, in press.
- 4) S. S. Andrews and S. G. Boxer, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 11853.
- 5) Y. Furukawa, S. Furukawa, S. Maekawa and M. Ishima, *Macromol. Symp.*, **184** (2002) 99.
- 6) H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **58** (2004) 355.
- 7) T. Miyazawa and E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 712.
- 8) W. Liptay, in "Excited States," ed. by E. C. Lim, Academic Press, New York (1974), Vol. 1, p. 129.