

フルオロセイン誘導体単分子膜の電子振動二重共鳴 SFG 分光

(広島大院理¹ 広島大 QuLiS², CREST³)○前田俊樹^{1,2}・永原哲彦²・相田美砂子^{1,2}・石橋孝章^{1,2,3}

【序】赤外可視和周波発生分光法(SFG 分光法)は、振動共鳴を利用して界面の化学種(以下、界面種)の振動スペクトルを測定する二次の非線形振動分光法である。SFG 光が界面種の電子準位と共鳴する場合は、振動共鳴に加え電子共鳴効果によっても SFG 信号強度が増大する。これを電子振動二重共鳴 SFG と呼ぶ。二重共鳴効果の結果、振動 SFG スペクトル測定の高感度化が可能となる。また SFG 振動バンド強度の可視プローブ波長依存性 (SFG 励起スペクトル) の測定から、界面種の電子スペクトルに相当する情報を得ることもできる。SFG 励起スペクトルによる電子遷移の解析は、透過法による電子吸収スペクトルの測定が困難な、不透明基板上の単分子膜、気体-液体界面上の分子膜、高分子の表面種などに特に有効であると考えられる。

本研究では、フルオロセイン系の色素分子である FITC-I (fluorescein-4- isothiocyanate isomer I, C₂₁H₁₁NO₅S, 図1) の Pt 基板上的単分子膜を取り上げ、電子振動二重共鳴 SFG 分光を行った。SFG 励起スペクトルの測定の結果、基板には異なる励起波長依存性を示す二種類の振動バンドが観測された。溶液中での実験結果および単分子膜の化学処理の結果をもとに、基板上で FITC-I が 2 種類

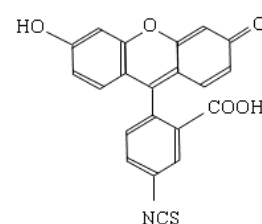


図1. FITC-I の構造式

【実験】測定にはマルチプレックス SFG 法を採用した。繰り返し周波数 1kHz のチタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm)を用いて、広帯域赤外プローブ光($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$, $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ FWHM, p 偏光)と波長可変狭帯域可視プローブ光($\sim 10\text{ cm}^{-1}$ FWHM, 430-580 nm, p 偏光)を発生させた。赤外プローブ光はフェムト秒 OPA のシグナル出力とアイドラー出力の差周波として得た。可視プローブ光は、ピコ秒 OPA のシグナル出力(470~800 nm)あるいはアイドラー出力の倍波(400~470 nm)として得た。赤外-可視プローブ光を試料表面に集光して発生する広帯域 SFG 光は、低分散なプリズム分光器と高分散な回折格子を用いた主分光器を組み合わせた非対称ダブル分光器により分散し、マルチチャンネル検出器で一度に検出した[1]。

Pt 基板上的 FITC-I 単分子膜は、Pt 基板を 1 mM のエタノール溶液に約 24 時間浸すことで作製した。引き上げ後、エタノールで基板を洗浄し、物理吸着した分子を除去した。

【結果と考察】二重共鳴 SFG の測定条件を決定するためには、測定対象の電子吸収の位置を予め知っておくことが望ましい。しかし Pt 基板上的 FITC-I 単分子膜の電子吸収を測定することは困難である。そこで、シリカ基板上的 FITC-I スピンコート膜の電子吸収スペクトルを測定し、それを参考にして SFG の測定条件を定めた。図 2 に、スピンコート膜の吸収スペクトルを示す。このスペクトルは溶液中のフルオロセイン・モノアニオンの吸収スペクトルと類似している[2]。Pt 基板上でも 420-520 nm 付近において電子共鳴を起こすと予想し、6 種類の可視プローブ波長(430, 453, 480, 536, 558, 581 nm)で Pt 基板上的 FITC-I 単分子膜の

SFG スペクトルを測定した。測定された SFG スペクトル(図 3)には 1610 cm^{-1} 付近および 1640 cm^{-1} 付近にキサンテン環の骨格振動に基づくバンド(以下それぞれ A, B と表記)が確認できる。

図 2 にバンド A, B の SFG 信号振幅の SFG 波長依存性(SFG 励起スペクトル)を示す。これらの振動バンド強度の増大は、FITC-I 単分子膜の電子吸収による二重共鳴効果によるが、それぞれ異なった可視プローブ波長依存性を示す。これは、2 種類以上の種が電子共鳴に関与している可能性を示唆している。

溶液中のフルオロセインは pH に依存して、電荷の異なる複数の分子種として存在することが知られている [2]。Pt 上の FITC-I 単分子膜上でも、これらに対応する分子種が混在している可能性がある。ホウ酸塩溶液中のフルオロセインのラマンスペクトルの測定 (633 nm 励起) [3]によると、pH5.4 ではモノアニオン種のキサンテン環の骨格振動に基づく振動バンドが 1596 cm^{-1} (以下 C) と 1636 cm^{-1} (以下 D) に観測される。一方、pH9.1 で主な化学種となるジアニオン種の場合、 1596 cm^{-1} 付近には振動バンドが現れず、 1636 cm^{-1} の D バンドの位置にはバンド(D') が観測されることが報告されている。溶液中の実験結果をもとに、基板上でも色素分子はモノアニオンの化学種と、ジアニオンの化学種として存在し、SFG で観測された A バンドはラマンバンド C に、B バンドはラマンバンド D および D' に対応すると推定した。この解釈を検証するために、Pt 上の FITC-I 単分子膜を NaOH 溶液(溶媒: エタノール+水)で処理し、SFG スペクトルの変化を測定した(図 4)。塩基性溶液での処理により、A バンドが消失する。これは、基板上のモノアニオン種がプロトン脱離によりジアニオン種に変化したと考えると理解できる。

今後、塩基性処理後の基板について SFG 励起スペクトルの測定を行い、我々の推定の妥当性の検証を進める。また、シリカ基板上の FITC-I スピコート膜の SFG スペクトルを検討し、Pt 上の FITC-I 単分子膜の SFG スペクトルとの違いについても議論していく予定である。

[1]T. Ishibashi, H. Onishi, Appl. Spectrosc. 81 (2002) 1338-1340.

[2]R. Sjoback, J. Nygren, M. Kubista, Spec. Acta. Part A, 51 (1995) L7-L21.

[3]L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, A. K. Gaigalas, Spec. Acta. Part A, 57 (2001) 1781-1791.

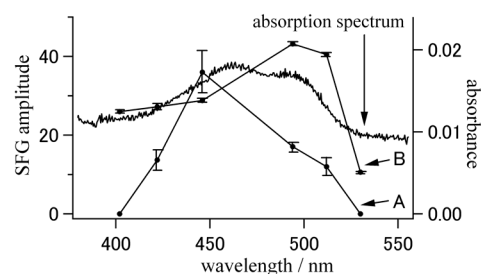


図 2. 石英基板上の FITC-I スピコート膜の UV-VIS 吸収スペクトルと振動バンド A, B の SFG 信号振幅の SFG 波長依存性

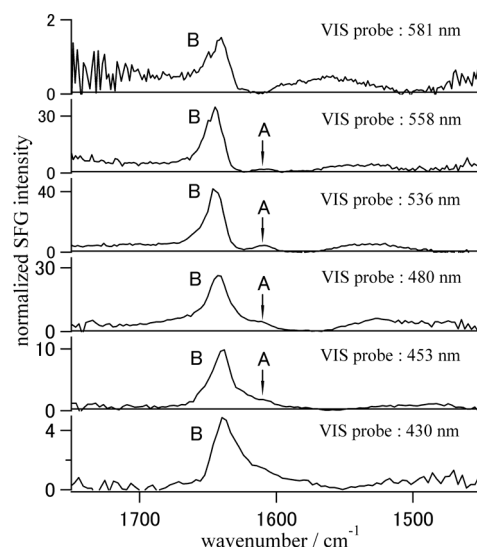


図 3. Pt 基板上の FITC-I 単分子膜の IR-VIS SFG スペクトル IR プロブ: $\sim 2.4\text{ }\mu\text{J}$, VIS プロブ: $0.1\sim 0.2\text{ }\mu\text{J}$ SFG 強度は Y カット水晶の SFG 強度に対して規格化している。

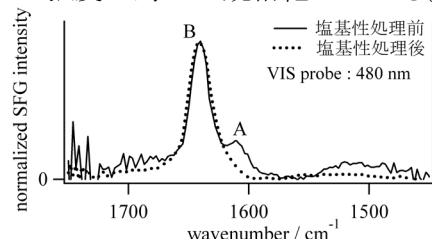


図 4. Pt 基板を NaOH 溶液(溶媒: エタノール+水)で処理する前後のスペクトル 縦軸は B のバンド強度を一致させた。