

和周波発生(SFG)による有機薄膜の 界面分子構造の研究

叶 深・大澤 雅俊

北海道大学触媒化学研究センター ☎ 001 0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目

(2003 年 11 月 4 日受理)

Sum Frequency Generation (SFG) Studies on the Interfacial Structure of Organic Thin Films

Shen YE and Masatoshi OSAWA

Catalysis Research Center, Hokkaido University
N 21 W 10, Sapporo, Hokkaido 001 0021

(Received November 4, 2003)

A highly surface-sensitive vibrational spectroscopy, sum frequency generation (SFG), has been employed to investigate the interfacial structure of the *Langmuir-Blodgett* (LB) thin films on solid substrates. The SFG measurements demonstrate that the molecular structures at the surface layer of the even-numbered LB films of stearic acid considerably change both in air and in solution when Cd^{2+} cations are present. A flip-over model is proposed to explain the Cd^{2+} -induced surface reorganization process.

1. はじめに

ナノテクノロジーの一つとして、ラングミュア プロジェット (LB) 法等による機能性有機薄膜の作製がいままで以上に重要になってきている。これらの有機薄膜のバルク構造については、これまでも赤外分光法や X 線回折・散乱法により詳しく調べられてきた^{1,2)}が、機能性材料としての性能と安定性を大きく左右する薄膜表面の分子構造や欠陥に関する情報はまだ非常に限られている。これまでは、LB 超薄膜の最外層の分子配列はそのバルクと同じものとして認識されてきた。最近の原子間力顕微鏡 (AFM) の観察結果によると、飽和脂肪酸 LB 膜の表面形状が、水中に浸漬すると浸漬時間ともに変化する、と報告されている³⁻⁵⁾。ただし、従来の赤外やラマン分光法だけでは、これらの有機薄膜表面とバルクの分子構造の違いを区別するのは困難であり、表面分子構造と材料の機能性の関連についてはまだ検討の余地

が残っている。本稿では、和周波発生 (SFG) を用いた有機超薄膜の界面分子構造について述べる。

二次非線形振動分光法である和周波発生 (SFG) 分光法⁶⁾では、その高い界面選択性と測定感度の故に注目を集めており、自由電子レーザー (FEL) や超短パルスレーザー技術の普及とともに、種々の界面分子構造の研究に利用され始めている⁷⁻¹⁰⁾。

これまでに、我々はフェムト秒パルスレーザーを用いるブロードバンド SFG システムを構築し、飽和脂肪酸分子の LB 超薄膜やリン脂質二分子膜、生体高分子薄膜などの有機薄膜の界面分子構造の解明およびその機能性との関係について調べてきた。本稿では、飽和脂肪酸分子のステアリン酸 (SA) の LB 超薄膜と擬似生体膜のモデルとして用いられているリン脂質分子の二分子膜の界面分子構造について述べる。この研究の更なる展開により、バイオマテリアルの機能性発現機構の解明や新規材料の開発と性能評価に対して重要な指針を与えることが期待される。

2. 実 験

SFG は二次非線形光学効果に基づく現象であり、周波数 ω_{vis} と ω_{IR} の二光子から、それらの周波数の和 ($\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$) の一光子への変換過程である (Fig. 1)。SFG 分光法の原理の詳細については、他の総説に委ねる^{11, 12)}。最大の特徴の一つとして、SFG 光は反転対称性が壊れる界面や表面でのみ発生し、界面・表面に極めて敏感である。特に入射光の一つを赤外領域 (ω_{IR}) に置くことにより振動スペクトルが得られ、種々の界面 (固 気, 固 液, 気 液および液 液など) における分子構造とそのダイナミクスの研究に応用されている⁷⁻¹⁰⁾。同じ振動分光である赤外・ラマン分光と比較して、表面選択性と測定感度が著しく高いところに特徴がある。

これまでの SFG 計測には、主にナノ秒或いはピコ秒の可視 (波長固定) と赤外 (波長可変) のパルスレーザーが光源として用いられている^{7-10, 13, 14)}。SFG スペクト

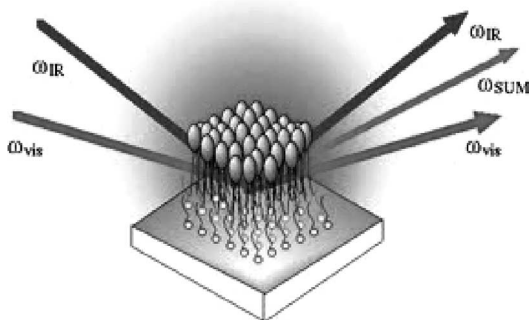


Fig. 1 Measurement of the organic thin films by sum frequency generation (SFG).

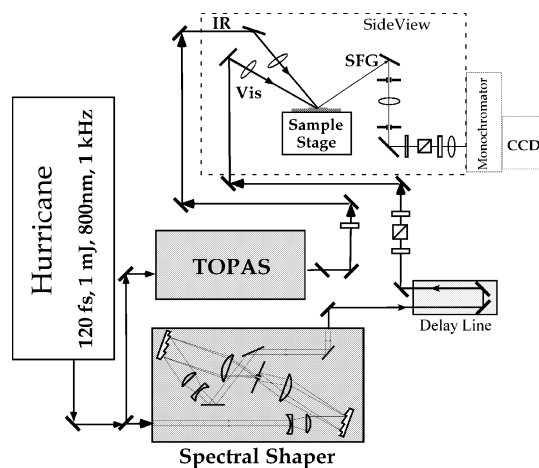


Fig. 2 The broad-band SFG system.

ルを得るためには、赤外光の波長を走査する必要がある。このため、測定に長時間を要する。また、これらのレーザーはパルス幅が長く、熱効果による試料損傷の可能性が高く、生体試料など比較的不安定な試料への適用は困難とされてきた。一方、SFG の強度は入射光のエネルギー密度に比例するので、フェムト秒パルスレーザーのような超短パルス光を用いると、SFG 発生効率を著しく向上させることができると同時に、熱効果による試料へのダメージも低減することができるので、生体試料の構造研究に適するものと考えられる。しかし、フェムト秒パルスの周波数帯域が数百 cm^{-1} と広く、そのままでは振動分光法としての適用は困難とされてきた。

最近、フェムト秒の可視光を狭帯域化させ、フェムト秒の広帯域赤外光と合わせて SFG を発生する手法で、この問題が解決された¹⁵⁻¹⁹⁾。本研究で用いたブロードバンド SFG 分光測定システムを Fig. 2 に示す¹⁹⁾。チタンサファイア再生増幅器 Hurricane を光源 (波長: 800 nm, パルス幅: 120 fs, パルスエネルギー: 1.0 mJ, 繰返周波数: 1 kHz) として用いた。その出力の一部を分光器により切り出して、回折格子により空間チャープを補償し、コリメートした狭帯域の可視光として出力する (半値幅: 5 qcm^{-1} 程度)。残った出力を波長変換装置 (TOPAS) により、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の広帯域の赤外光を発生させる (半値幅: $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$)。赤外光と可視光を試料表面に集光し、SFG 光を発生させる。赤外光の波長を走査せず、相対的に広い波数領域 (約 250 cm^{-1}) の SFG スペクトルを、分光器 ($f = 35 \text{ cm}$) に取り付けられた CCD 検出器によって同時に測定する。

このように構築されたブロードバンド SFG 測定システムに対して改良を重ねた結果、種々の環境 (空気と水溶液) と基板温度 ($5 \sim 100$) の条件下で、擬似生体膜の界面分子構造の高感度計測に成功した。計測時間と S/N も従来のシステムと比べると大きく改善されている。例えば、従来のピコ秒 Nd: YAG レーザーを用いる場合、金基板表面での有機単分子膜の C-H 伸縮領域の SFG スペクトルを得るには、通常約 30 分を要するが、本システムでは 30 秒で、10 倍以上も良好な S/N を得ることができる^{19, 20)}。また、フェムト秒パルスレーザーの高い時間分解能により、生体膜表面における分子構造変化の高速ダイナミクスの追跡にも応用できると期待される。

3. LB 超薄膜およびリン脂質二分子膜の界面分子の構造評価

Fig. 3 には、空气中で観測された熔融石英基板における SA の LB 超薄膜 (1, 3, 9, 12 層) の SFG スペクト

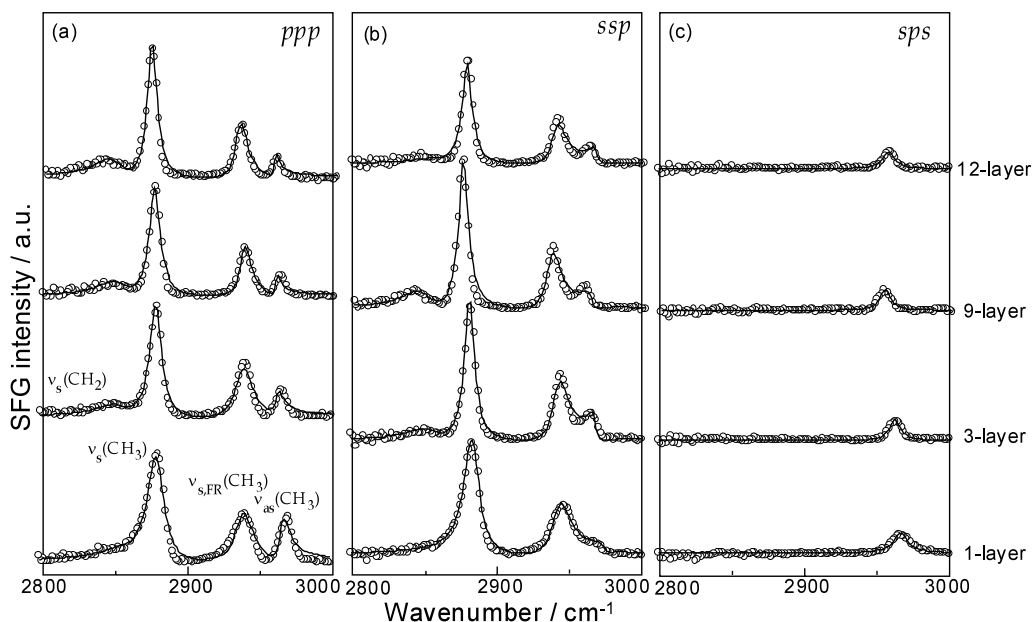


Fig. 3 SFG spectra (open circles) and their fitting results (solid line) of the LB films of stearic acid with different thicknesses (1-, 3-, 9- and 12-layers) on a fused quartz surface in air with the polarization combination of (a) *ppp*, (b) *ssp*, and (c) *sps*. The LB films were deposited from 0.3 mM NaHCO_3 (pH = 6.8) containing 0.2 mM CdCl_2 .

ルを示す^{19, 21}). これらのLB超薄膜は0.2 mMの Cd^{2+} イオンを含む緩衝溶液中 (pH = 6.8) で、表面圧 30 mN/m で基板に累積した。なお、SFG光、可視光と赤外光の偏光状態は、(a) *p*-SFG, *p*-Vis, *p*-IR (以下 *ppp* と省略); (b) *ssp*; (c) *sps* となる。SFGスペクトルの形状は偏光状態に大きく依存するが、同じ偏光状態では、強度とピーク位置は膜厚にほとんど依存せず、ほぼ一定である。*ppp* 偏光では、主に 2880, 2940 と 2968 cm^{-1} にある三本のピークが観測され、それぞれ、SA末端メチル基のC-H対称伸縮振動、フェルミ共鳴、C-H非対称伸縮振動に帰属できる。また、*ssp* 偏光ではC-H非対称振動が小さい肩のように観測され、*sps* 偏光ではC-H非対称振動のピークのみ観測されている。いずれの偏光状態でもメチレン基に由来する振動はごく弱くしか観測されていない。ところで、一般に言われているように、SA分子が *all-trans* で配列し、親水基 親水基、疎水基 疎水基のペアで交互に積層すると仮定すると、局所対称性により、LB多層膜の奇数層膜では、その最外層にあるSA末端のメチル基のみ観測され、また偶数層膜ではSFG信号が観測されないはずである。奇数層膜の場合ではFig. 3は確かに予想されるとおりである。しかしながら、興味深いことに偶数層膜は奇数層膜とほぼ同様なスペクトルを与える。すなわち、空気中では両者の最外層の分子構

造が類似していることが示唆される。偶数層SAのLB膜を水中から引き上げる際に、その最外層の分子構造が変化していることが示唆される^{19, 21}).

表面分子構造をより詳細に調べるために、通常のSA (H) と重水素置換SA (D) を用いた。DとHで作製したLB薄膜では層間における反転対称性が無くなるため、LB膜内の局所対称性を制御でき、LB膜の表面層の分子構造を詳細に解析できるはずである。Fig. 4には、金基板上で作製した(a) H; (b) DDD; (c) DDDH; (d) DDDHHのLB薄膜の*ppp*-SFGスペクトルを示す。本実験条件下では金基板から発生する非共鳴信号が共鳴信号との間に位相差が存在するため、LB膜に由来する分子振動の信号は下向きのピークとして観測される^{22, 23}). 奇数層膜の(a) Hと(b) DDDはC-H領域(2800 ~ 3000 cm^{-1})とC-D領域(2000 ~ 2250 cm^{-1})にそれぞれ三本の末端メチルに由来するピークが観測される。一方、DDDの上さらに一層のHを累積すると(DDDH, Fig. 4(c)), C-H領域に観測されたSFGスペクトルは、一層だけのHのもの(Fig. 4(a))と比べるとずっと弱く、奇数層膜DDDHHのSFGスペクトル(Fig. 4(d))と類似することがわかる。Fig. 4の挿入図に示すように、偶数層のDDDH膜の最外層での分子構造はすでにHではなく、DDDHH膜の最外層にあるHHのように変化したと仮定

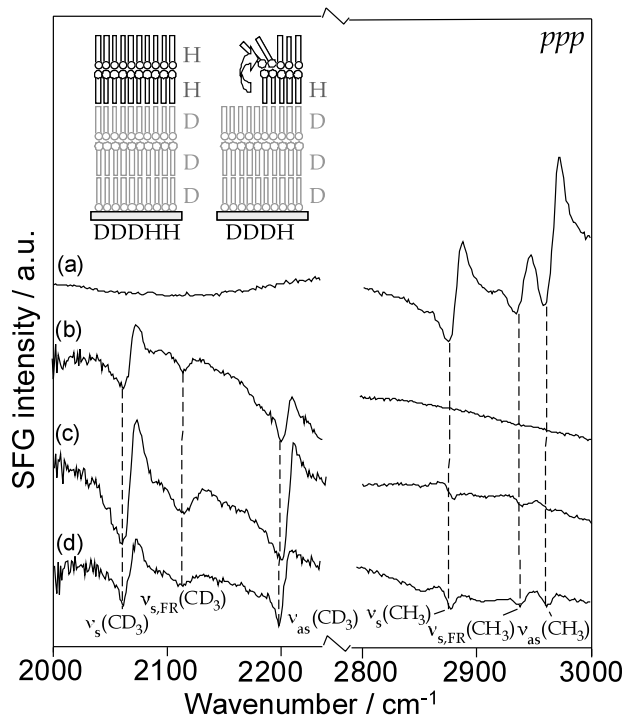


Fig. 4 SFG spectra of LB films of (a) normal stearic acid (H) monolayer, (b) 3-layer deuterated stearic acid-*d*35 (DDD), and (c) DDDH, and (d) DDDHH. The polarization combination is *ppp*. The inset shows a schematic model of the structural change at the outmost layer. The LB films were deposited from 0.3 mM NaHCO₃ (pH = 6.8) containing 0.2 mM CdCl₂.

すれば、測定結果がよく理解できる。

これを確認するために、AFMを用いてマイカ表面におけるSA分子のLB薄膜の表面形状を空气中で観察した(Fig. 5)⁹⁾。1と3層のLB膜が広い範囲(10×10 μm²)にわたり、平坦な表面構造を示すのに対して、2層膜の表面では、多くのアイランド構造が観察される。各アイランドの表面は平坦であり、断面図からアイランドの高さは約5 nmで、SAの二分子の高さに相当する。すなわち、偶数層LB薄膜の最外層が再配向し、bilayerの構造を形成したことを示す¹⁹⁾。

このような最外層におけるSA分子の再配列が、なぜ起こるのか、膜作製中に水中で起こるのか、それとも空气中に引き上げる際に起こるのかなどの点を明らかにするために、偶数層LB膜の界面分子構造とその安定性について水中のその場SFG分光測定により調べた²¹⁾。Fig. 6には、0.2 mMのCd²⁺イオンを含む緩衝溶液中(pH = 6.8)で得られたSAの二分子膜のその場 ssp -SFGスペクトルを示す。ここでも二分子膜の各層からのSFG信号を分離測定するため、DHの二分子膜を用いた。二分

子膜が作製された直後のSFGスペクトル(Fig. 6(a))は単分子膜SAのもの(Fig. 3(b))とほぼ同じであり、理想的な二分子膜の形成が示唆される。しかしながら、浸漬時間とともに末端メチルのSFGピーク強度が徐々に弱くなり、5時間浸漬後、最初の強度の約1/3となる(Fig. 6(b)~(e))。このことから、理想的な二分子膜では、水中においても最初の分子構造を維持できず、時間とともに構造が変化することがわかった²¹⁾。一方、Fig. 7は、同じD/H二分子膜を、Cd²⁺を含まない緩衝溶液中(pH = 6.8)で観測したSFGスペクトルを示す。この場合、界面の水分子のOH伸縮振動からC-H伸縮振動への影響が若干大きくなるものの、浸漬とともにSA末端のメチルのSFG信号強度がほとんど変化せず一定である。Cd²⁺の存在が、SA二分子膜の最外層の分子構造に大きな影響を及ぼしていることがわかる。以上の結果をもとに、末端COO⁻基とCd²⁺イオンの強い静電的キレート結合により、Fig. 8に示すように、最外層の再配列が起こるというモデルを提案した²¹⁾。表面分子の一部が反転することにより、局所対称性が生まれ、LB膜最

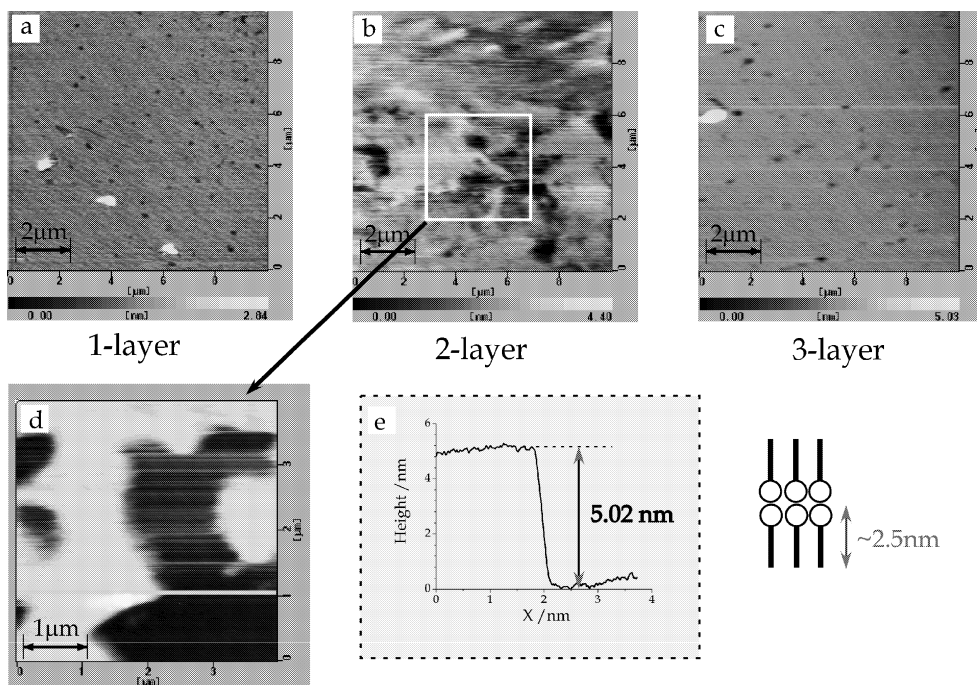


Fig. 5 AFM images ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, z scale: 6 nm) for (a) 1-, (b) 2- and (c) 3-layered LB films of stearic acid on the mica surface. (d) is an enlarged AFM image ($4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$, z scale: 6 nm) of (b). (e) is a sectional profile in (d).

外層の SA 分子の末端メチルからの信号が弱くなるのがわかる。また、偶数層の SA の LB 薄膜を水溶液から引き上げると、このような表面分子構造変化は一気に加速される。この際、 COO^- 基と Cd^{2+} の強い静電的引力のほかに、疎水的なアルキル鎖が空気側へ向くことにより、再配向構造が一層安定化されるためだと考えられる。一方、 Cd^{2+} が下層水溶液に存在しない場合、SA が安定な bilayer 構造を維持できることが本研究から初めてわかった。

さらに、従来の赤外やラマン分光では、LB 膜の平均的な構造しか測定できないのに対して、上記の LB 薄膜の SFG スペクトル (Fig. 3) から、LB 膜最外層の分子構造を求めることができる。具体的には、*ssp* と *sps* 偏光 SFG スペクトルから得られた末端メチルの C-H 非対称伸縮振動モードのピーク強度から、LB 薄膜の最外層の分子配向を求めることができる^{24, 25}。詳細は省くが、基板表面の第一層の SA 薄膜が表面法線から若干傾いている ($\sim 17^\circ$) のに対して、それ以降の層は傾き角が小さくなり ($\sim 7^\circ$)、SA 分子がより表面に垂直するようになったことがわかった²¹。この結果は従来の赤外全反射測定²⁶) と X 線反射率測定²⁷) と異なっているが、これらの報告には、水層溶液に二価金属イオンが含まれておら

ず、上記に議論されたように、LB 膜の層間の相互作用はそれによって弱くなるので、膜構造にも影響を及ぼしたものと考えている。

また、我々は擬似生体膜のモデルの一つであるリン脂質分子のホスファチジルコリン (DPPC) の二分子膜構造やコレステロールによる安定化効果についても SFG 分光法により検討した。二価カチオンに誘起される界面分子構造の変化はリン脂質分子二分子膜に観測されておらず、 Cd^{2+} 誘起界面分子構造変化は SA のような飽和脂肪酸分子に特有な現象であることを示唆した²¹。

このほかに、生体高分子膜のポリ-2-メトキシエチルアクリレート (PMEA) の界面分子構造や環境ホルモン分子との相互作用について、SFG 赤外反射分光法 (IRRAS) および水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) により調べ、興味深い結果が得られている^{20, 28}。

4. 結 論

本研究は、SFG の高い界面感度を利用し、従来の振動分光法では観測が困難とされる LB 超薄膜の表面分子構造について調べた。 Cd^{2+} イオンの存在により、偶数層 LB 薄膜の表面分子構造に重大な影響を及ぼしていることを示した。この研究は将来、蛋白質や糖質などの機

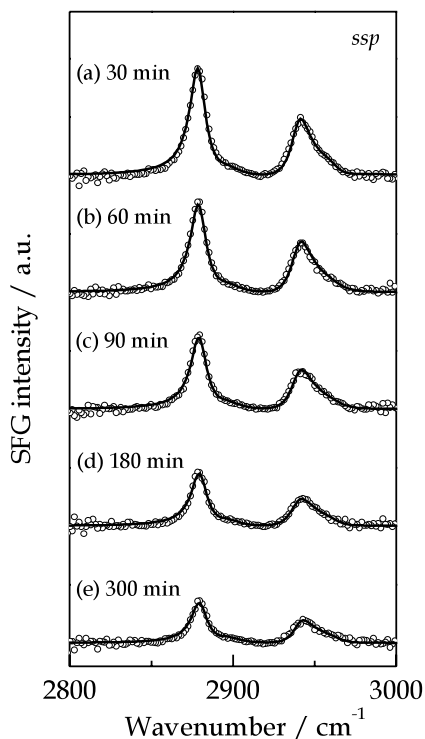


Fig. 6 *In situ* SFG spectra of LB films on a fused quartz surface of DH bilayer in 0.3 mM NaHCO₃ (pH = 6.8) with 0.2 mM Cd²⁺ cation for different immersion periods. The polarization combination is *ssp*.

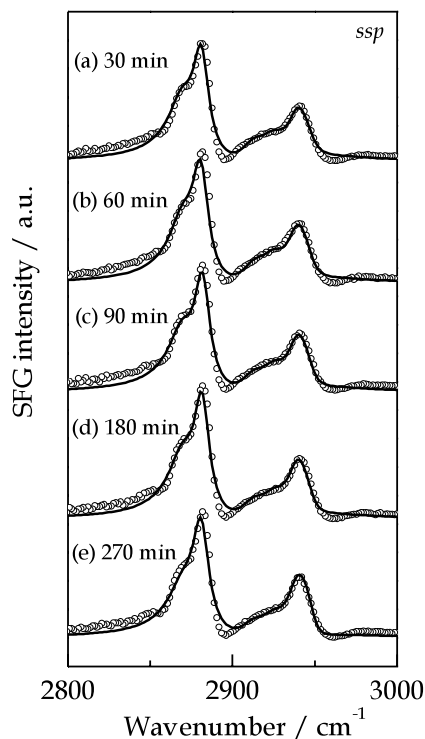


Fig. 7 *In situ* SFG spectra of LB films on a fused quartz surface of DH bilayer in 0.3 mM NaHCO₃ (pH = 6.8) without Cd²⁺ cation for different immersion periods. The polarization combination is *ssp*.

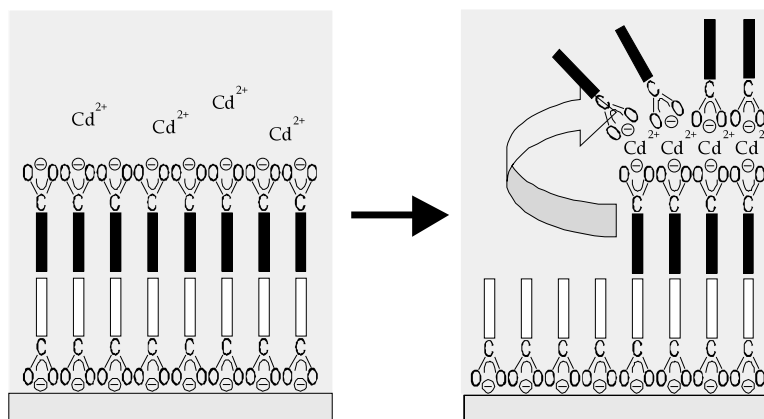


Fig. 8 Proposed model for the interfacial structural change at the outmost-layer of even-numbered LB films of stearic acid in the subphase containing Cd²⁺.

能性分子と生体膜の作用機構と機能性発現の理解に、さらに道を開くもの考える。また、強力な界面研究手段となるブロードバンド SFG 分光法は環境化学の界面計測のみならず、表面化学、表面物理や生物学などの広い

研究分野に役に立つものと考えている。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構 (JST) さきがけ研究「変

換と制御」領域の支援のもと、北大理学研究科化学専攻の魚崎浩平教授と北大電子研の田中 賢先生からの多くの助言と協力に感謝致します。本研究はグループメンバーの野田浩之と森田成昭，および大学院生の西田拓磨，李 桂峰，東 基，周 尉各氏との共同で行ったものである。

文 献

- 1) D.K. Schwartz: Surf. Sci. Rep. **27**, 245 (1997).
- 2) J.B. Peng, G.T. Barnes and I.R. Gentle: Advances in Colloid and Interface Sci. **91**, 163 (2001).
- 3) D.K. Schwartz, R. Viswanathan and J.A.N. Zasadzinski: J. Phys. Chem. **96**, 10444 (1992).
- 4) D.K. Schwartz, J. Garnaes, R. Viswanathan and J.A.N. Zasadzinski: Science **257**, 508 (1992).
- 5) D.Y. Takamoto, E. Aydil, J.A. Zasadzinski, A.T. Ivanova, D.K. Schwartz, T. Yang and P.S. Cremer: Science **293**, 1292 (2001).
- 6) Y.R. Shen: "The Principles of Nonlinear Optics" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984).
- 7) Y.R. Shen: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 12104 (1996).
- 8) C.D. Bain: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**, 1281 (1995).
- 9) G.L. Richmond: Chem. Rev. **102**, 2693 (2002).
- 10) M. Buck and M. Himmelhaus: J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2717 (2001).
- 11) 和田昭英，堂免一成，廣瀬千秋：分光研究 **47**, 190 (1998).
- 12) 叶 深，魚崎浩平：“SFG計測”，ナノテクノロジーハンドブック，II編「観る」3章「短パルスナノ光で観る」(オーム社，2003) p. 69.
- 13) S. Ye, T. Saito, S. Nihonyanagi, K. Uosaki, P.B. Miranda, D. Kim and Y.R. Shen: Surf. Sci. **476**, 121 (2001).
- 14) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki: Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP) **3**, 3463 (2001).
- 15) E.W.M. van der Ham, Q.H.F. Vreken and E.R. Eliel: Optics Lett. **21**, 1448 (1996).
- 16) L.J. Richter, T.P. Petralli-Mallow and J.C. Stephenson: Optics Lett. **23**, 1594 (1998).
- 17) M. Bonn, C. Hess, S. Funk, J.H. Miners, B.N.J. Persson, M. Wolf and G. Ertl: Phys. Rev. Lett. **84**, 4653 (2000).
- 18) T. Ishibashi and H. Onishi: Appl. Spectrosc. **56**, 1298 (2002).
- 19) S. Ye, H. Noda, S. Morita, K. Uosaki and M. Osawa: Langmuir **19**, 2238 (2003).
- 20) S. Ye, S. Morita, G. Li, H. Noda, K. Tanaka, K. Uosaki and M. Osawa: Macromolecules **36**, 5694 (2003).
- 21) S. Ye, H. Noda, T. Nishida, S. Morita and M. Osawa: Langmuir, in press (2003).
- 22) C.D. Bain, P.B. Davies, T.H. Ong, R.N. Ward and M.A. Brown: Langmuir **7**, 1563 (1991).
- 23) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki: Nonlinear Optics **24**, 93 (2000).
- 24) N. Watanabe, H. Yamamoto, A. Wada, K. Domen and C. Hirose: Spectrochim. Acta **50 A**, 1529 (1994).
- 25) C. Hirose, N. Akamatsu and K. Domen: Appl. Spectrosc. **46**, 1051 (1992).
- 26) F. Kimura, J. Umemura and T. Takenaka: Langmuir **2**, 96 (1986).
- 27) A. Asmussen and H. Riegler: J. Chem. Phys. **104**, 8151 (1996).
- 28) G. Li, S. Morita, S. Ye, M. Tanaka, M. Osawa: Anal. Chem., accepted.