

## 総合論文

表面第二高調波発生分光法を用いる界面吸着  
ローダミン B の会合状態解析山口 央<sup>1</sup>, 内田 達也<sup>1,2</sup>, 伊奈 知美<sup>1</sup>, 能智 公久<sup>1</sup>, 寺前 紀夫<sup>®1</sup>

第二高調波発生 (second harmonic generation, SHG) 分光法は, 表面・界面領域でのみ発現する二次の非線形光学現象を利用した表面・界面の選択的分光分析手法であり, 吸着分子の吸着量や分子配向性解析等へ応用されている. 著者らは, SHG の入射レーザー波長依存性である SHG スペクトルが界面吸着分子の電子スペクトルに対応する点に着目し, SHG スペクトル測定装置の開発を行い, 界面吸着分子の状態解析への応用を行ってきた. 本論文では, 装置の概略及び測定条件について述べるとともに, SHG スペクトル測定によりローダミン B のヘプタン/水界面あるいは石英/水界面における特徴的な会合状態について明らかにした.

## 1 緒 言

混じり合わない二相が接する界面領域は, クロマトグラフィや液液抽出, 化学センサーなど多くの分析手法における重要な反応場の一つであり, 界面領域における化学過程を原子・分子論的に理解することは, 分析手法の発展において必要不可欠である. 界面張力測定や電気化学測定は, 反応速度や吸着定数など熱力学的なパラメーターの解析に用いられており, 化学過程の量論的な知見を与えるものである<sup>1)</sup>. 分子構造や会合構造といった分子レベルでの構造に関しては, 分光学的測定手法によって直接的な情報を得ることができる. 一般に, バルク溶液相に存在する化学種の構造や会合状態などの構造解析は, 光をプローブとした電子スペクトルや振動スペクトル, 磁場をプローブとした核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの測定によって行われている. しかし, これらの分光法では, バルク溶液相に存在する化学種の妨害を排除して界面吸着分子種のみを選択的に分離計測することは困難である. 界面に形成する非常に薄い分子層の直接観測のためには, 界面のみで発現する物理現象を利用した分光法が求められる.

光学的非線形現象を利用した第二高調波発生 (second harmonic generation, SHG) 分光法は, 界面選択的分光分析手法として 1980 年代から研究・開発が行われてきた<sup>2)-6)</sup>. 光学的非線形現象とは, 周波数が  $\omega_1$  及び  $\omega_2$  である二つの入射光 (基本波) の混合によって和周波

( $\omega_{\text{sum}} = \omega_1 + \omega_2$ ) が発生することであり, 単一の基本波を用いた際に発生する周波数が 2 倍である第二高調 (second harmonic, SH) 波を利用するのが SHG 分光法である. SH 波を発生する要因となる非線形分極は, 電子双極子近似の範囲で等方性結晶やアモルファス固体や溶液, 気体バルク中では誘起されず, 対称性の低下した界面領域でのみ誘起される (Fig. 1). このように, 非線形分光法は特定の分子配向性を持って界面領域に存在する分子にのみ感度を有するため, 界面吸着分子のみを選択的に分離計測することが可能である. 全反射光学系でのエバネッセント波を利用した吸収や蛍光スペクトル測定も界面選択的分光分析手法として広く用いられているが, これらの観測領域がエバネッセント波のしみこみ深さ (数十~数百 nm) であることを考えると, 非線形分光法の界面選択性は著しく高いと言える.

SHG 分光法は, 石英基板上にキャストした色素分子など固/気界面吸着分子の配向評価<sup>7)</sup>や単結晶電極表面の結

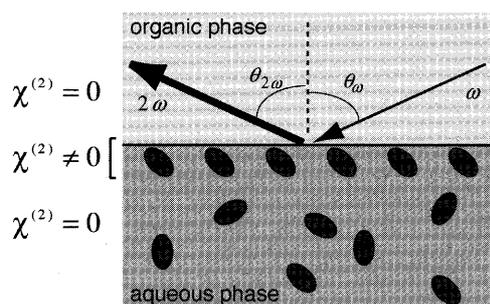
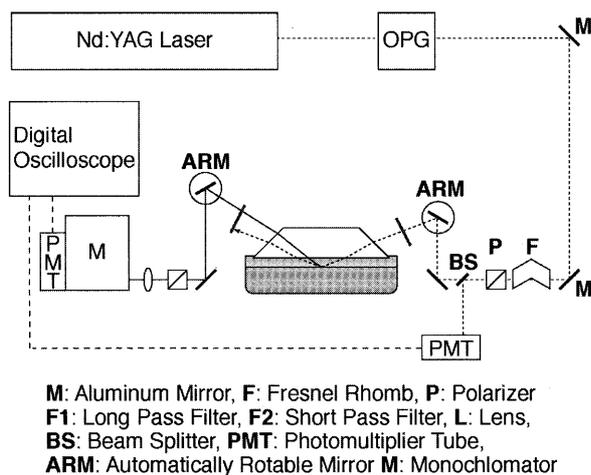


Fig. 1 Scheme of second harmonic generation at the liquid/liquid interface

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科化学専攻: 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

<sup>2</sup> 現在所属 東京薬科大学生命科学部環境生命科学科: 192-0392 東京都八王子市堀之内 1432-1



**Fig. 2** Experimental setup for SHG spectroscopy at the heptane/water interface

晶構造解析手法<sup>8)9)</sup>として応用され始めた。しかし、SHG 研究の当初は、単一波長のレーザー光を基本波として測定が行われ、配向解析や吸着量の指標としての利用が主であった。一方、入射基本波あるいはSH波の波長が界面吸着分子の電子遷移に共鳴する場合にSHGが飛躍的に増大し、入射基本波の波長掃引によってSHGスペクトルが得られる<sup>10)</sup>。SHGスペクトルは、界面吸着分子に対する紫外可視吸収スペクトルと対応する<sup>2)11)</sup>ことから、界面における分子の電子状態に関する直接的な情報を与える。SHGスペクトルに関する実験は、1982年のY. R. Shenらによる固/気界面に形成した色素分子の観測<sup>10)</sup>が初めてである。その後、波長可変レーザーの技術進展に伴って1990年代後半から界面吸着分子の状態解析への応用が活発になった。例として、極性プローブ色素分子を用いた界面領域の極性に関する研究<sup>12)13)</sup>、あるいは界面吸着分子の会合状態<sup>14)15)</sup>や酸解離状態<sup>16)</sup>、錯形成過程<sup>17)</sup>の研究などが挙げられる。更に、界面キラリティーの研究<sup>18)~20)</sup>などへの応用を目指したSHG円偏光二色性スペクトル測定が行われている。最近ではリポソームや細胞膜の観測手段としてのSHG顕微鏡<sup>21)~23)</sup>が分子生物学分野で注目を集めている。

SHGスペクトルの測定では、媒質中の屈折率分散によってSH波の進行方向が入射波長で変化するという計測光学系上の問題があるが、著者らは、これまでに基本波の波長掃引と連動した補正光学系を組むことで解決を図り、SHGスペクトル測定システムの開発を行ってきた。

本稿では、著者らが開発してきたSHGスペクトル測定システムを紹介するとともに、SHGスペクトル測定によって解析されたヘプタン/水界面及びtrimethylchlorosilaneで表面修飾した石英と水の界面(TMS-石英/水界面)におけるローダミン色素の会合状態について報告する。

## 2 表面第二高調波測定システム

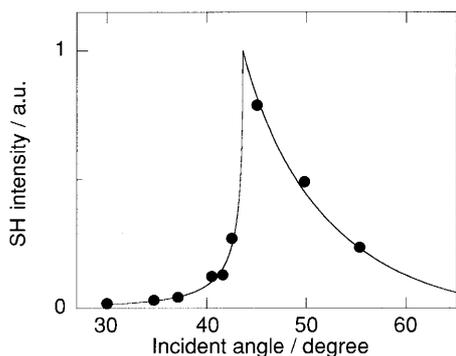
試作したSHG測定装置の概略図をFig. 2に示す<sup>24)</sup>。QスイッチモードロックNd:YAGレーザー(パルス幅:30 ps, 繰り返し:10 Hz, EXPLA PL2143B)をLBO結晶を用いた光パラメトリック発信器(OPG, EXPLA 401VIR)に導入し、波長範囲420~680 nmのレーザー光を基本波として用いた。基本波の偏光は偏光子、フレネル・ロムを用いて制御し、カラーフィルターにより光路内で発生したSH光成分を除去した後、プリズムを介して基本波を界面に対して全反射条件下で入射した。試料界面から発生するSH光の出射角度は入射基本波の波長によって変化する(Fig. 1)。

$$n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega} = n_{\omega} \sin \theta_{\omega} \quad (1)$$

式(1)で示される屈折率の波長分散効果を補正するために、2枚の自動制御回転ミラーを用いて測定するすべての波長のSH光を分光器に導入した。SH光の偏光成分は、偏光子を用いて任意に選択した。SH光強度は光電子増倍管を用いて検出し、デジタルオシロスコープを用いて積算した。また、試料直前で分岐した基本波強度を同時に測定し、得られたSH光強度を基本波強度の2乗で除することで、基本波強度の変動を補正した。本稿で紹介するローダミンB(RB)のSHGスペクトル測定は、入射基本波の波長を480~630 nmの波長範囲で2~3 nmステップの波長掃引を行っている。一つのスペクトルを取得するために要する時間はおよそ3~5分程度である。

## 3 SHG測定条件の検討

界面から発生するSHGは、電子双極子近似の範囲では界面由来の非線形感受率と界面吸着種由来の非線形感受率の和によって記述される<sup>25)</sup>。ここで、入射基本波あるいはSH波の波長が界面吸着種の電子遷移に共鳴する場合には、吸着種由来の非線形感受率が飛躍的に増大し、他の非線形感受率項の影響を無視することができる。非線形感受率は基本波の $3 \times 9$ のテンソル成分であるが、このうち界面吸着分子の非線形感受率は吸着分子の対称性によって0となる成分が存在する。特に、分子が界面に対して垂直な軸を中心とした回転方向に対して等方的に存在する場合は、 $\chi_{xxx} = \chi_{xxy}, \chi_{xyx}, \chi_{yyx}$ の4成分のみが有効であり、実質的には3成分のみで表面SH電場が記述される<sup>2)</sup>。入射面に対して電場偏光面が平行な(*p*-偏光)SH波成分の強度 $I_p(2\omega)$ と垂直な(*s*-偏光)SH波成分の強度 $I_s(2\omega)$ は以下の式で表される<sup>26)</sup>。



**Fig. 3** Dependence of the SH intensity on the incident angle

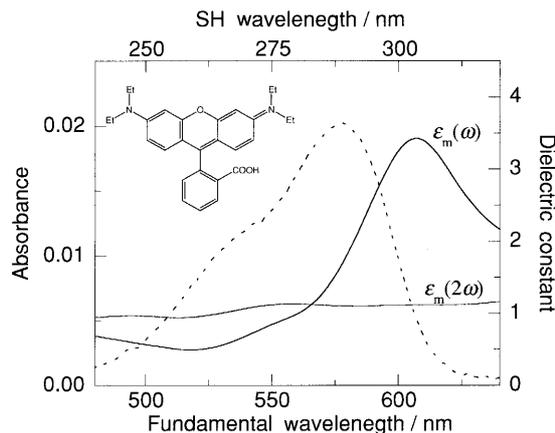
Fundamental light (1064 nm) and SH light (532 nm) are *s*-polarized and *p*-polarized, respectively. Closed circles are the experimental data and the solid curve is the theoretical one which is calculated by using a combination of Fresnel coefficients proposed by Marowsky<sup>27)28)</sup>.

$$I_s(2\omega) \propto \left| \frac{a_1}{\epsilon_m(\omega)} \chi_{xxx} \sin 2\gamma \right|^2 I(\omega)^2 \quad (2)$$

$$I_p(2\omega) \propto \left( \frac{a_2}{\epsilon_m(\omega)} \chi_{xxx} + \frac{a_3}{\epsilon_m(2\omega)} \chi_{xxx} + \frac{a_4}{\epsilon_m^2(\omega)\epsilon_m(2\omega)} \chi_{xxx} \right) \cos^2 \gamma + \frac{a_5}{\epsilon_m(2\omega)} \chi_{xxx} \sin^2 \gamma \Big| I(\omega)^2 \quad (3)$$

ここで,  $\gamma$  は入射面に対する偏光角 (*p*-偏光:  $\gamma = 0^\circ$ ) である.  $a'_n$  ( $n = 1 \sim 5$ ) は入射基本波及び第二高調波に関する試料界面あるいはプリズム表面でのフレネル係数の組み合わせであり, 入射基本波の入射角度と媒質 (用いたプリズム, ヘプタン, 水) の屈折率によって記述される.  $\epsilon_m(\omega)$  及び  $\epsilon_m(2\omega)$  は, それぞれ入射基本波及び SH 波の波長における吸着分子層の誘電率である. 表面 SHG に関するフレネル係数に関しては, これまでに幾つかの理論的考察が報告されているが, 試作した SHG 測定システムを用いて石英/空気界面における SH 光強度の入射角度依存性を測定したところ, 測定結果は, Fig. 3 に示すとおり, Marowsky らによって提案されている SH 光強度の入射角度依存性の理論式<sup>27)28)</sup>とよく対応していた<sup>24)</sup>. そこで, 以降の SHG 測定結果はすべて Marowsky によって提案されたフレネル係数の組み合わせを用いて解析を行った.

SHG スペクトル及び SHG の入射偏光依存性測定結果の解析においては, 式(2), (3) で示すとおり, 吸着分子層の誘電率を考慮に入れる必要がある. そこで, 石英基板上に形成した RB 膜の吸収スペクトル, 及びその Kramers-Kronig 解析により算出<sup>29)</sup>した RB 膜 (Fig. 4) の屈折率を用いて, SHG スペクトルに与える吸着分子層の誘電率の



**Fig. 4** Absorption spectrum of RB dip film on a quartz substrate and its dielectric constant calculated by Kramers-Kronig analysis

Chemical structure of RB is shown in inset.

影響を検討し, SHG スペクトル測定条件を決定した. RB 膜は, 後述の TMS で表面処理した石英基板を RB 水溶液に浸漬後一定速度で引き上げることで作製した.

RB 膜の誘電率は, 入射基本波の波長範囲 (480 ~ 630 nm) で RB の  $S_0$ - $S_1$  遷移に由来する波長分散を示すのに対し, 第二高調波の波長範囲 (240 ~ 315 nm) ではほぼ一定の値である. SHG スペクトルでは, 界面吸着種の非線形感受率の波長依存性を評価する. したがって, 波長依存性が顕著である  $\epsilon_m(\omega)$  項が含まれていると, 実測した SHG スペクトルから非線形感受率項を評価することが困難になる. 特に RB 吸着量が多い場合には,  $\epsilon_m(\omega)$  の影響が顕著となるはずである. 式(3) から *s*-偏光の入射基本波を用いた場合, *p*-偏光成分の SH 光強度  $I_{ps}$  は式(4)で表されるとおり波長依存性が顕著である  $\epsilon_m(\omega)$  項は含まず, 波長依存性の小さい  $\epsilon_m(2\omega)$  のみで記述される.

$$I_{ps}(2\omega) \propto \left| \frac{a_5}{\epsilon_m(2\omega)} \chi_{xxx} \right|^2 I(\omega)^2 \quad (4)$$

このように, RB の SHG スペクトル測定においては偏光条件を *s*-偏光入射, *p*-偏光検出とした.

#### 4 水溶液中におけるローダミン B の会合状態

RB は, 水溶液中で濃度が  $\mu\text{M}$  ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ ) 以上で二量体を形成することが報告されている<sup>30)~32)</sup>. そこで, 吸収スペクトル測定によって水溶液中における RB 二量体の組成比と構造について解析を行った. Fig. 5 (a) に RB 水溶液の吸収スペクトルを示す. RB 濃度が  $1.0 \mu\text{M}$  で観測される吸収スペクトルは RB 単量体のみ由来すると考えられ, その極大波長は 557 nm である. この吸収ピーク

はRBのキサンテン骨格の長軸方向に沿ったS<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>遷移である。RB濃度の増加に伴い、557 nm近傍の吸収が減少する一方、539 nmに等吸収点を伴って短波長側の525 nm近傍に新たな吸収ピークが現れている。これらの吸収スペクトル変化は濃度増大に伴うRB二量体の形成を意味する。RB二量体の解離定数を解析したところ、 $K_d = 6.8 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ であり、これまでに報告されている解離定数 ( $6.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,<sup>30)</sup>  $7.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,<sup>31)</sup>  $7.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ <sup>32)</sup>) とほぼ対応した値が得られた。更にこの解離定数を用いて、吸収スペクトルの実測値からRB二量体の吸収スペクトルを計算すると、Fig. 5 (b) に示すように、二つの吸収ピークを有するスペクトルとなった。色素分子の会合構造と吸収スペクトルの関係は励起子分裂理論によって説明され、Fig. 5 (b) に示すRB二量体の吸収スペクトルは、sandwich型二量体のS<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>遷移の分裂によると考えられる<sup>33)</sup>。このように、水溶液中においてRBは単量体と

sandwich型二量体の平衡状態にあることが分かる。なお、それぞれのRB濃度における二量体の組成比について算出した結果をTable 1に示す。

### 5 ヘプタン/水界面におけるRB会合構造

入射基本波あるいは第二高調波の波長が界面吸着種の電子遷移に共鳴する場合には、吸着種由来の非線形感受率 $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ が飛躍的に増大する。本実験では、入射基本波の波長範囲(480~620 nm)がローダミン色素のS<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>遷移に一致しているため、共鳴効果により吸着RBのSHGが大きな強度で観測でき、ヘプタンもしくは水分子由来の非線形感受率項は無視できる。この場合、SH光強度 $I(2\omega)$ の入射波長依存性は以下の式で表される<sup>12)</sup>。

$$I(2\omega) \sim |\chi_{\text{ads}}^{(2)}|^2 I^2(\omega) \quad (5)$$

$$\chi_{\text{ads}}^{(2)} = \frac{a}{1/\lambda_{\text{max}} - 1/\lambda + i\Gamma} + b \quad (6)$$

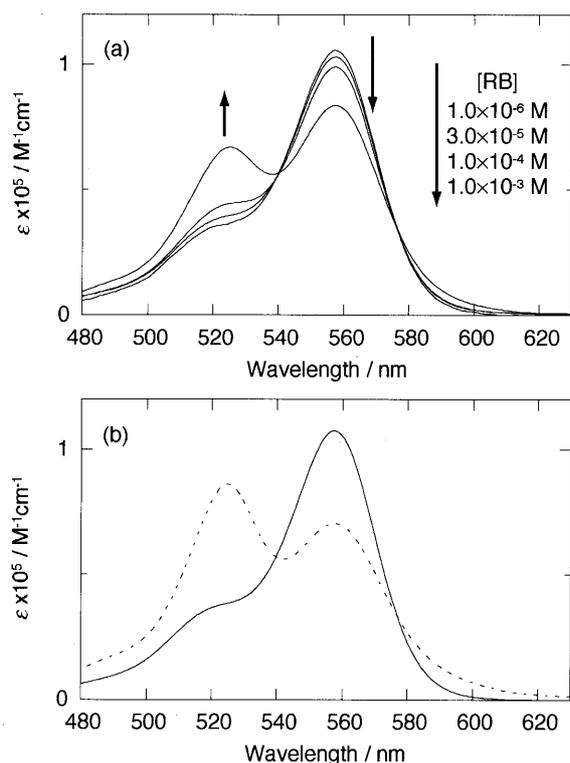
$I(\omega)$ は入射基本波強度、 $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ は吸着種及び界面に由来の表面非線形感受率、 $a$ 、 $b$ 、 $\Gamma$ 、 $\lambda_{\text{max}}$ は $\chi_{\text{ads}}^{(2)}$ の共鳴及び非共鳴項の強度、スペクトル幅、極大波長である。

ヘプタン/水界面に吸着したRBのSHGスペクトルをFig. 6 (a)に示す。RB水溶液の濃度([RB])は $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲であり、すべてのRB溶液濃度において単一のピークが観測された。得られたSHGスペクトルを式(5)、(6)を用いて解析し、ピークの極大波長とその波長でのSH光強度の平方根( $\sqrt{I(2\omega)}$ )を[RB]に対してプロットしたのがFig. 6 (b)である。 $\sqrt{I(2\omega)}$ はRB吸着量と比例関係にあり、Langmuir型吸着を仮定すると、 $\sqrt{I(2\omega)}$ は[RB]に対して以下の関係が成り立つ。

$$\sqrt{I(2\omega)} = \frac{K_{\text{ads}} \sqrt{I_{\text{max}}(2\omega)} [\text{RB}]}{1 + K_{\text{ads}} [\text{RB}]} \quad (7)$$

ここで、 $K_{\text{ads}}$ 、 $\sqrt{I_{\text{max}}(2\omega)}$ はそれぞれ吸着平衡定数、飽和吸着時のSH光強度である。式(7)を用いた解析によって、[RB]がおおよそ $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ で飽和吸着となることが分かった。

SHGスペクトルは、ピークの極大波長が水溶液中での

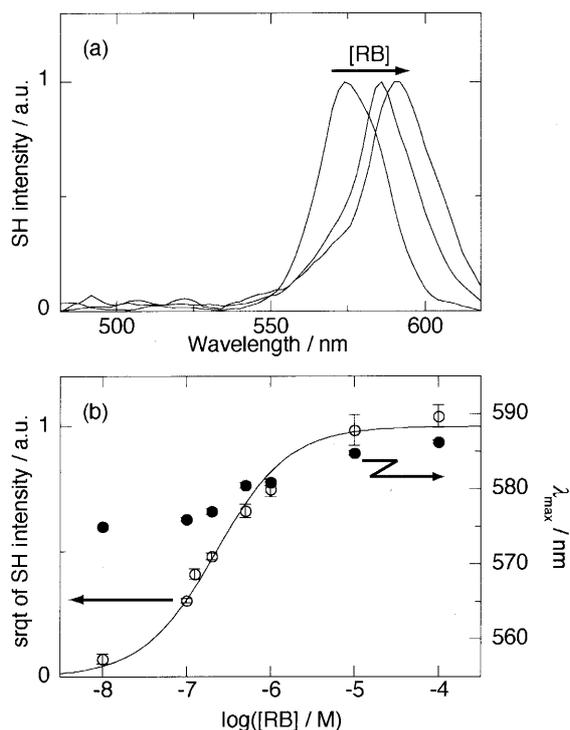


**Fig. 5** (a) Absorption spectra of RB aqueous solutions. (b) Absorption spectra of monomeric (solid line) and dimeric (dashed line) forms of RB in the aqueous solution

**Table 1** Molar fraction of RB making up the sandwich dimer in bulk aqueous solution

[RB]/M	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
Molar fraction <sup>a)</sup>	0.03	0.19	0.45	0.56

a) Molar fraction: [dimer]/[monomer]



**Fig. 6** (a) Normalized SHG spectra of RB at the water/heptane interface for  $1.0 \times 10^{-7}$  M,  $1.0 \times 10^{-7}$  M, and  $1.0 \times 10^{-5}$  M of RB concentrations in the bulk water phase ([RB]). (b) Peak maxima ( $\lambda_{\max}$ ) and those intensities at the various RB concentrations ([RB])

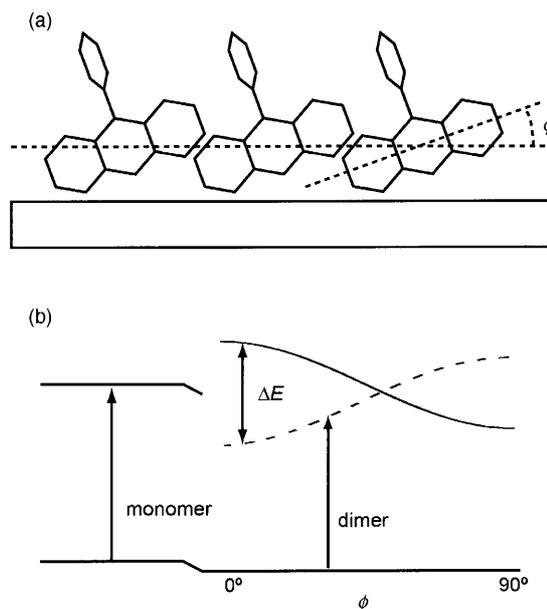
The solid line is the theoretical fit with eq. (7).

RB 単量体の吸収極大波長に比べておよそ 20 nm 以上長波長側にあり, これは界面において RB が in-plane 型会合体を形成していることを示す. in-plane 型会合体の会合数  $n$ , 斜角  $\phi$ , 分子間距離  $r$ , 遷移双極子モーメント  $|\mu|^2$  と極大波長のシフト幅  $\Delta E$  の関係は式 (8) で表される<sup>33)</sup> (Fig. 7).

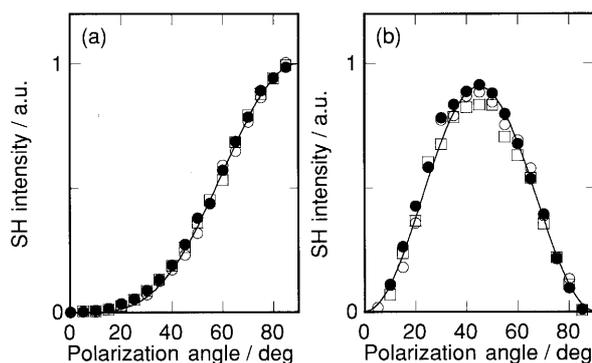
$$\Delta E = 4 \left( \frac{n-1}{n} \right) \frac{|\mu|^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \phi) \quad (8)$$

Fig. 6 (b) に示すとおり, RB 吸着量の増大とともに SHG スペクトルで観測されるピークの極大波長が長波長シフトしている. このように, ヘプタン/水界面においては吸着量の増大に伴って, 会合数, 斜角, 分子間距離のいずれかが変化することで極大波長が長波長シフトしたと考えられる. Fig. 6 (b) に示す吸着等温線から RB 溶液濃度が  $1.0 \times 10^{-5}$  M のとき RB の界面被覆率が 1.0 と算出された. そこで, 被覆率 1.0 以下での in-plane 型会合体の斜角を SHG の入射偏光依存性測定により推定し, 吸着量増大に伴うピーク波長のレッドシフトについて検討した.

SHG の入射偏光依存性は, それぞれの RB 溶液濃度で



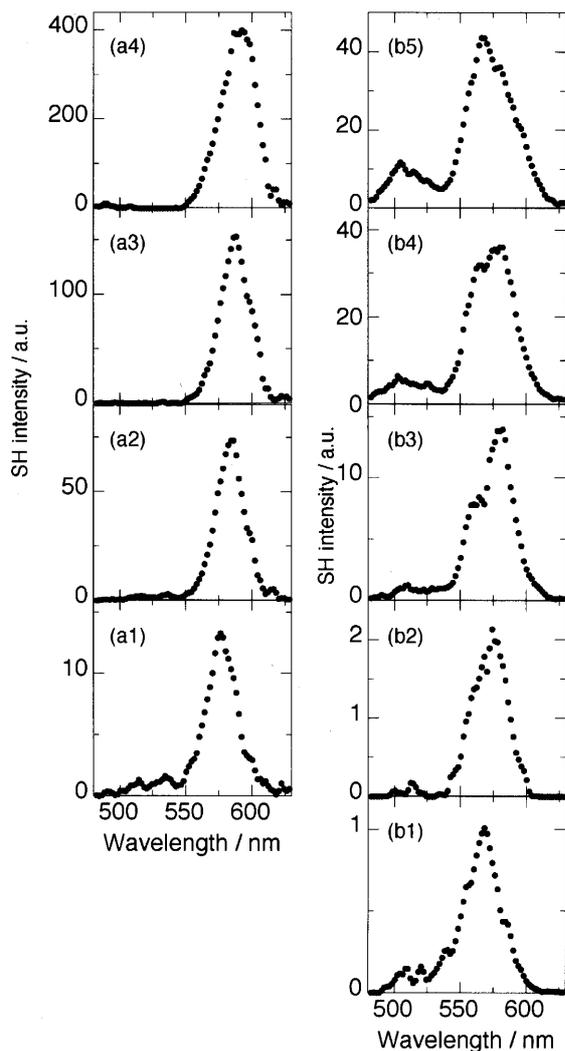
**Fig. 7** (a) Scheme of in-plane associate of RB at an interface, and (b) energy diagram of in-plane dimer



**Fig. 8** Input polarization dependence of the (a)  $p$ -polarized and (b)  $s$ -polarized SH light from RB at the heptane/water interface: [RB] =  $1.0 \times 10^{-7}$  M (open circles),  $2.0 \times 10^{-7}$  M (open squares),  $1.0 \times 10^{-5}$  M (closed circles)

Each polarization curve was normalized to a maximum SH intensity obtained from theoretical fitting of the SH responses. The input polarization angle is defined as  $0^\circ$  for  $p$ -polarized fundamental light and  $90^\circ$  for  $s$ -polarized fundamental light. The solid lines are the theoretical fits with eq. (2) or eq. (3).

得られた SHG スペクトルの極大波長を入射波長として測定を行った. Fig. 8 は, 溶液濃度 ( $1.0 \times 10^{-7}$  M,  $2.0 \times 10^{-7}$  M,  $1.0 \times 10^{-5}$  M) の RB 水溶液を用いた際の測定結果であり, 界面被覆率はそれぞれ 0.32, 0.50, 1.0 に対応する. SHG の入射偏光依存性は界面被覆率にかかわらずほぼ一定の挙動であり, 界面被覆率が 0.32~1.0 の範囲において RB の分子配向性がほぼ一定であることが分かった. 更に, 入射偏光依存性の測定結果を式(2), (3)を

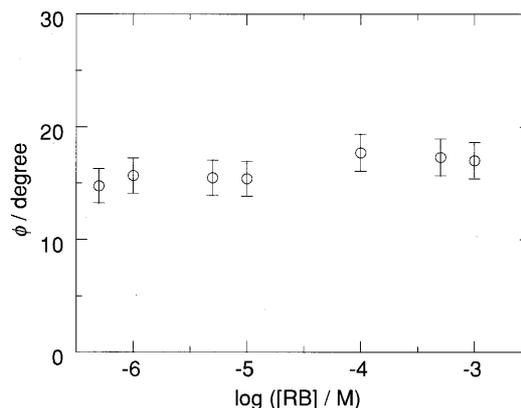


**Fig. 9** SHG spectra of RB at the TMS-modified-quartz/water interfaces: contact angles of TMS-modified-quartz surface are (a)  $\theta = 78^\circ$  and (b)  $\theta = 51^\circ$

The concentrations of RB in the bulk aqueous phase are (a1)  $5.0 \times 10^{-7}$  M, (a2)  $1.0 \times 10^{-5}$  M, (a3)  $1.0 \times 10^{-4}$  M, and (a4)  $1.0 \times 10^{-3}$  M. The concentrations of RB in the bulk aqueous phase are (b1)  $5.0 \times 10^{-6}$  M, (b2)  $1.0 \times 10^{-5}$  M, (b3)  $1.0 \times 10^{-4}$  M, (b4)  $5.0 \times 10^{-4}$  M, (b5)  $1.0 \times 10^{-3}$  M.

用いて各非線形感受率項を算出し、Fig. 7 (a) で示す斜角 ( $\phi$ ) の計算を行った。非線形感受率項の算出において吸着層の誘電率を測定により求める必要があるが、液/液系においては困難である。そこで、固/気界面で得られた吸着層の誘電率 (Fig. 4) を用い、ここでは近似的に非線形感受率項の算出を行い、式(9)を用いて<sup>29)</sup>斜角を計算した。

$$\cos^2(90 - \phi) = \frac{\chi_{zzz}}{3\chi_{zzz} + 2\chi_{xxx} + 2\chi_{xyx}} \quad (9)$$



**Fig. 10** Oblique angles of in-plane associates formed at the TMS-modified-quartz/water interface for various concentrations of RB in the bulk water phase ([RB])

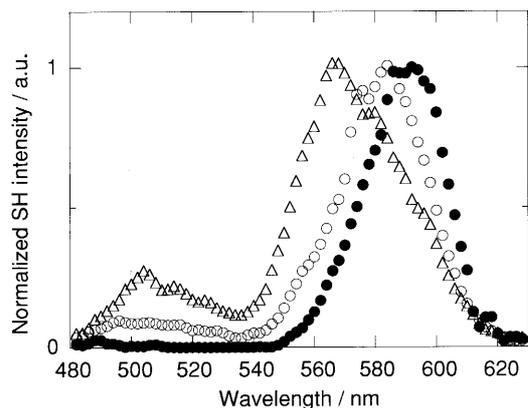
The contact angle of the TMS-modified-quartz surface is  $78^\circ$ . The oblique angle defined in Fig. 7 (a) was estimated by an analysis of input polarization dependence of SHG using eq. (5) and (6).

計算した斜角は各被覆率においておよそ  $20^\circ$  であり、キサンテン環がほぼ平行な配向角でRBが吸着していることが示唆された。Fig. 7 に示すように、in-plane 型の斜角が  $54.7^\circ$  以下で吸収極大波長の長波長シフトが理論的に予測され、算出された斜角の値は、長波長シフトを引き起こす in-plane 型会合体の斜角として適当な値と言える。更に、斜角が界面被覆率によらず一定であった結果から、界面被覆率の増大による SHG スペクトルの極大波長シフトが、会合数の増加と分子間距離の減少に起因することが示唆された。

## 6 TMS 修飾石英/水界面における会合状態

次に、固体基板として石英を用い、疎水性アルキルシラン剤であるトリメチルクロロシラン (TMS) で表面修飾した石英/水界面に吸着したRBの会合構造について検討した。TMS 修飾は以下のように行った。石英プリズムを表面洗浄した後、TMS のドライトルエン溶液中 (40 ml TMS in 400 ml トルエン) で16時間還流した<sup>34)</sup>。石英プリズム表面にTMSを修飾した後、塩酸溶液中でTMSを超音波処理などにより剥離することでTMS修飾量を制御し、接触角測定により修飾状態を評価した。接触角測定は、TMS 修飾石英基板上に水滴を滴下し、飽和蒸気下で行った。

TMS 修飾量が最も大きい場合 (接触角  $\theta = 78^\circ$ ) の SHG スペクトルを Fig. 9 (a) に、入射偏光依存性により推定された配向角を Fig. 10 に示す。ヘプタン/水界面と同様に、いずれの SHG スペクトルにおいても水溶液中でのRB単量体の吸収極大波長よりも長波長側に単一のピークが存在していることから、RBはヘプタン/水界面と同



**Fig. 11** SHG spectra depend on the contact angle of TMS-modified quartz surface:  $\theta = 78^\circ$  (closed circles),  $\theta = 73^\circ$  (open circles), and  $\theta = 51^\circ$  (open triangles)

The concentration of RB in bulk aqueous phase is  $1.0 \times 10^{-3}$  M.

様な in-plane 型会合体の形成が確認された。更に SHG スペクトルでは RB 吸着量に対応するピーク強度の増大とともに極大波長の長波長シフトが観測された。また、推定された斜角はヘプタン/水界面と同値であり、吸着量とピークの極大波長によらずほぼ一定であった。これらの結果から、吸着量の増大に伴う会合数の増加と分子間距離の減少が示唆された。このように、TMS 修飾量が最も大きい場合に界面で形成する RB 会合体構造は、ヘプタン/水界面とほぼ同様であることが明らかとなった。

次に、TMS 修飾量が最も少ない場合（接触角  $\theta = 51^\circ$ ）の SHG スペクトルの RB 溶液濃度依存性を Fig. 9 (b) に示す。希薄溶液 ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) からの吸着では 564 nm 付近に極大を有するスペクトルが得られた。この極大波長は、バルク水溶液中における RB 単量体の吸収極大波長 (557 nm) に対して若干長波長シフトしているが、水より低極性溶媒中における RB 単量体の極大波長 {563 nm: poly(methacrylic acid)<sup>35)</sup>, 562 nm: グリセロール<sup>36)</sup>} とよく対応している。TMS で疎水化処理した石英と水の界面はバルク水中に比べて低極性であり<sup>13)37)</sup>、希薄溶液からの吸着で観測された極大波長 (564 nm) は TMS 石英/水界面における RB 単量体に由来すると考えられる。一方、SHG スペクトルの RB 溶液濃度依存性では、RB 溶液濃度の上昇によるスペクトル強度の増大とピーク波長のシフトが観測された。RB 溶液濃度が  $1.0 \times 10^{-4}$  M までは、RB 溶液濃度の上昇に伴ってスペクトル強度が増大するとともに、界面吸着 RB 単量体の極大波長に比べて長波長側 (578 nm) に新たなピークが成長している。長波長側のピークは、前述の in-plane 型会合体に由来し、吸着量の増大とともに in-plane 型会合体が界面において優先的に形

成していることが示された。一方、RB 溶液濃度が  $1.0 \times 10^{-4}$  M 以上の高濃度溶液では、580 nm のピークに対して 565 nm と 515 nm の二つのピークが顕著となってくる。これら二つのピークの極大波長は Fig. 5 (b) で示す sandwich 型二量体の吸収極大波長と対応し、界面における sandwich 型二量体に由来すると考えられ、高濃度溶液からの吸着では sandwich 型二量体が優先的に界面に存在していることが示された。このように、TMS 修飾量が低い場合、in-plane 型会合体と sandwich 型二量体が共存し、それらの存在割合が RB 溶液濃度によって変化することが SHG スペクトルから明らかとなった。なお、sandwich 型二量体に由来する 515 nm 近傍のピーク強度は、水溶液中における sandwich 型二量体の存在比 (Table 1) が低い場合には観測されず (Fig. 9, b1, b2)、存在比が 0.2 以上となる RB 溶液濃度で顕著となり、存在比が 0.56 である  $[RB] = 1.0 \times 10^{-3}$  M において、515 nm 近傍のピーク強度が最も大きく観測された (Fig. 9, b3~b5)。これらの結果から、界面において観測される sandwich 型二量体が水溶液中で形成した sandwich 型二量体の吸着に起因すると考えられる。

TMS 修飾量が低い場合、TMS が存在していない石英表面への RB の吸着が考えられる。しかしながら、TMS を修飾していない石英と水の界面で観測された SHG スペクトル強度は微弱であり、Fig. 9 で示す SHG スペクトルは、石英表面の TMS に吸着した RB に由来すると結論した。

Fig. 11 は、sandwich 型会合体が最も顕著に観測される溶液濃度 ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) で観測した SHG スペクトルの TMS 被覆率依存性である。低被覆率では、sandwich 型二量体の形成を示す 515 nm 近傍のピークと 565 nm 近傍のピークが顕著である。被覆率の増大に伴って両ピークは減少し、580 nm 近傍に in-plane 型会合体形成を示すピークが顕著になる。以上の結果から、予想される TMS 修飾石英/水界面における RB 会合構造のスキームを Fig. 12 に示す。

界面領域の疎水性が一様と考えられるヘプタン/水界面で、RB は in-plane 型の会合構造であった。これは、RB のキサンテン環にあるジエチルアミノ基と界面におけるヘプタン分子との疎水性相互作用によって RB の分子配向性が決定されるためである<sup>14)</sup>。疎水的な TMS が石英表面に十分に存在する場合も、同様に疎水性相互作用によって分子配向性が決まるために、RB は in-plane 型会合構造をとると考えられる。TMS の石英表面における細密充填密度が  $1 \text{ nm}^2$  当たり 2~3 分子程度<sup>38)~40)</sup>であることを考えると、RB 吸着部位には 2~3 分子程度の TMS が存在すると予想される。RB のキサンテン環にある 4 つのジエチルアミノ基が複数の TMS と相互作用することで、吸着 RB の分子配向性が決定されるため、界面で分子配向性のそろっ

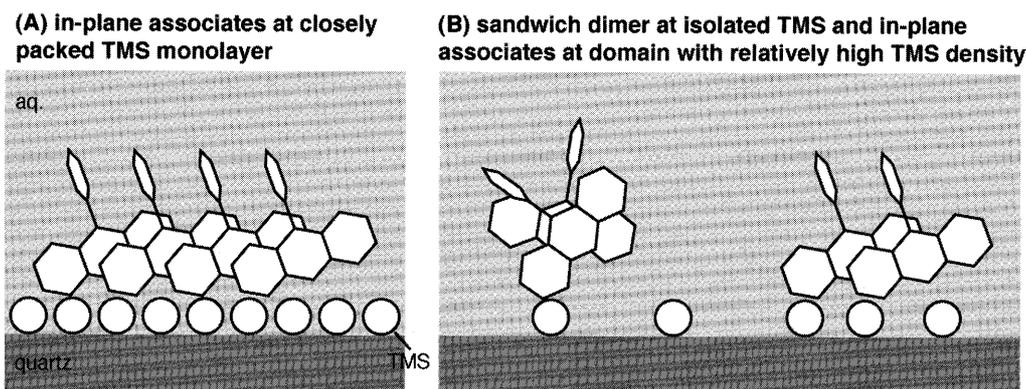


Fig. 12 Possible schemes of the RB associates at the TMS modified-silica/water interfaces

た in-plane 型会合構造となる。一方、TMS の修飾量が小さくなると TMS がまばらに存在し、TMS1 個に対して吸着した RB の分子配向性はある程度自由度が生じる。このために、水溶液中に存在する sandwich 型二量体が吸着可能と考えられる。

### 7 ま と め

本稿で紹介したように、液/液界面及び固/液界面では、バルク溶液中と異なる会合体が形成することが SHG スペクトル測定によって明らかとなった。また、固/液界面では固体表面の状態によって分子の会合状態が大きく異なることが分かった。このように、固体表面での機能性単分子膜の構築において、界面の状態に応じた吸着分子の分子配向性、分子会合状態を考慮に入れた分子設計が望まれる。

固/液界面での機能性単分子膜構築に関する研究は、センサーや光エネルギー変換、触媒反応など幅広い分野で古くから研究が行われているが、分子構造や会合構造といった分子レベルでの構造に関してはいまだ明らかとなっていない問題が多い。本稿で紹介したように、第二高調波分光法は界面領域における錯生成反応の定量的評価、分子会合や分子配向性といった構造評価が可能であり、界面吸着分子の状態解析手法として今後更なる応用が期待される。

本研究の一部は、文部科学省科学研究補助金「基盤研究 (A) (2)」(11304054)、「特定領域研究 (B)」(13129201)、および「未来開拓学術研究」によったことを付記し、ここに謝意を表します。

### 文 献

- 1) H. Watarai, N. Teramae, T. Sawada (Ed.): "Interfacial Nanochemistry: Molecular Science and Engineering at Liquid-Liquid Interfaces", (2005), (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York).
- 2) Y. R. Shen: "The Principles of Nonlinear Optics", (1984), (John Wiley & Sons, Inc., New York).
- 3) V. Vogel, Y. R. Shen: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 515 (1991).
- 4) R. M. Corn, D. A. Higgins: *Chem. Rev.*, **94**, 107 (1994).
- 5) K. B. Eisenthal: *Chem. Rev.*, **96**, 1343 (1996).
- 6) S. Yamada, I.-Y. S. Lee: *Anal. Sci.*, **14**, 1045 (1998).
- 7) T. F. Heinz, H. W. K. Tom, Y. R. Shen: *Phys. Rev. A*, **28**, 1883 (1983).
- 8) P. G. Sionnest, W. Chen, Y. R. Shen: *Phys. Rev. B*, **33**, 8254 (1986).
- 9) J. E. Sipe, D. J. Moss, H. M. Van Driel: *Phys. Rev. B*, **35**, 1129 (1987).
- 10) T. H. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 478 (1982).
- 11) S. H. Lin, R. G. Alden, A. A. Villaeys, V. Pflumio: *Phys. Rev. A*, **48**, 3137 (1993).
- 12) H. Wang, E. Borguet, K. B. Eisenthal: *J. Phys. Chem. A*, **101**, 713 (1997).
- 13) H. Wang, E. Borguet, K. B. Eisenthal: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4927 (1998).
- 14) T. Uchida, A. Yamaguchi, T. Ina, N. Teramae: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12091 (2000).
- 15) H. Nagatani, A. Piron, P.-F. Brevet, D. J. Fermin, H. H. Girault: *Langmuir*, **18**, 6647 (2002).
- 16) J. Rinuy, A. Piron, P.-F. Brevet, M. Blanchard-Desce, H. H. Girault: *Chem. Eur. J.*, **6**, 3434 (2000).
- 17) K. Nochi, A. Yamaguchi, T. Hayashita, T. Uchida, N. Teramae: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9906 (2002).
- 18) T. Petralli-Mallow, T. M. Wong, J. D. Byers, H. I. Yee, J. M. Hicks: *J. Phys. Chem.*, **97**, 1383 (1993).
- 19) J. J. Maki, M. Kauranen, A. Persoons: *Phys. Rev. B*, **51**, 1425 (1995).
- 20) K. Fujiwara, H. Monjushiro, H. Watarai: *Chem. Phys. Lett.*, **394**, 349 (2004).
- 21) G. T. Boyd, Y. R. Shen, T. W. Hänsch: *Opt. Lett.*, **11**, 97 (1986).
- 22) G. Peleg, A. Lewis, M. Linial, L. M. Loew: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 6700 (1999).
- 23) A. Zoumi, A. Yeh, B. J. Tromberg: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 11014 (2002).
- 24) A. Yamaguchi, T. Uchida, N. Teramae, H. Kaneta: *Anal. Sci.*, **13** (Supplement), 85 (1987).
- 25) P.-G. Sionnest, W. Chen, Y. R. Shen: *Phys. Rev. B*, **33**, 8254 (1986).
- 26) R. R. Naujok, D. A. Higgins, D. G. Hanken, R. M. Corn: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1411 (1995).
- 27) F. Sieverdes, M. Pinnow, G. Marowsky: *Appl. Phys. B*, **54**, 95 (1992).
- 28) B. U. Felderhof, A. Bratz, G. Marowsky, O. Roders, F.

- Sieverdes: *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 1824 (1993).
- 29) D. A. Higgins, S. K. Byerly, M. B. Abrams, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **95**, 6984 (1991).
- 30) K. K. Rohatgi, G. S. Singhal: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1695 (1966).
- 31) J. E. Selwyn, J. I. Steinfeld: *J. Phys. Chem.*, **76**, 762 (1972).
- 32) I. L. Arbeloa, P. R. Ojeda: *Chem. Phys. Lett.*, **87**, 556 (1982).
- 33) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi: *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965).
- 34) D. G. I. Kingston, B. B. Gerhart: *J. Chromatogr.*, **116**, 182 (1976).
- 35) M. J. Snare, K. L. Tan, F. E. Treloar: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **17**, 189 (1982).
- 36) J. Muto: *J. Phys. Chem.*, **80**, 1342 (1976).
- 37) K. Bessho, T. Uchida, A. Yamauchi, T. Shioya, N. Teramae: *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 381 (1997).
- 38) W. K. Lowen, E. C. Broge: *J. Phys. Chem.*, **65**, 16 (1966).
- 39) D. W. Sindorf, G. E. Maciel: *J. Phys. Chem.*, **86**, 5208 (1982).
- 40) A. Y. Fadeev, V. A. Eroshenko: *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 275 (1997).

## Analysis of Associated Structures of Rhodamine B Adsorbed at Interfaces by Second Harmonic Generation Spectroscopy

Akira YAMAGUCHI<sup>1</sup>, Tatsuya UCHIDA<sup>1,2</sup>, Tomomi INA<sup>1</sup>,  
Kimihisa NOCHI<sup>1</sup> and Norio TERAMAE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8578

<sup>2</sup> Present address, Laboratory of Environmental Chemodynamics, Tokyo University of Pharmacy & Life Science, 1432-1, Horinouchi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0392

(Received 3 February 2006, Accepted 24 March 2006)

We have developed an apparatus for the measurement of second harmonic generation (SHG) spectra that provide direct evidence on the electronic structures of interfacial species. By applying the measurement apparatus, we have studied molecular association of rhodamine B (RB) at a heptane/water interface and trimethylchlorosilane (TMS) modified-quartz/water interfaces with a different coverage. The observed SHG spectra at the heptane/water interface showed red-shift of the peak maxima compared to the absorption maximum of monomeric RB in the bulk aqueous phase, and these spectra indicated predominant formation of in-plane associates in which the electronic transition dipoles of each monomer were arranged parallel to one another. At the TMS-modified-quartz/water interface, spectral shape of SHG spectra was almost same with that found in the heptane/water interface when the surface density of TMS was high. In contrast, with decreasing the surface density of TMS, the red-shifted peak due to the in-plane associates become weaker, and other peaks due to a sandwich dimer appeared. We confirmed that the association form of RB depended on the surface density of TMS.

**Keywords** : second harmonic generation ; interface ; molecular association ; rhodamine dye.