

平成22年4月27日現在

研究種目：特定領域研究
研究期間：2007～2011
課題番号：19056007
研究課題名（和文） SFG 分光法による有機および生体分子膜界面の電子振動状態の研究
研究課題名（英文） Vibrational and electronic structures of organic and biomolecular interfaces studied by SFG spectroscopy

研究代表者

石橋 孝章 (ISHIBASHI TAKA-AKI)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：70232337

研究代表者の専門分野：物理化学・界面分子分光学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：非線形分光，振動スペクトル，電子スペクトル，薄膜，界面，生体分子

1. 研究計画の概要

本研究の目的は、界面選択性をもつ表面界面の分光である SFG 分光法の機能を持つ高次系の解明のための計測法として可能性を開拓することである。特に電子共鳴条件下の振動 SFG 分光(電子振動二重共鳴 SFG 分光)に着目し、界面分子種の電子および振動状態に関する詳細な情報の獲得を目指す。そのために、重要な芳香族性生体分子である核酸塩基やアミノ酸類を固定した膜の測定を行うことで、電子共鳴条件下での測定手法と解析手法の基礎を確立させる。さらにその成果の上に、タンパク質や DNA 分子などの生体高分子膜に挑戦する。

2. 研究の進捗状況

これまでに以下の様な研究を行った。まず、プローブレザービーム位置安定化装置の開発と、基本レーザー光源であるチタンサファイア増幅器のランプ励起方式から LED 励起方式への変更により、プローブ出力特に赤外プローブの安定化を達成し、SFG スペクトルの質の向上が実現した。効率的な二重共鳴 SFG 電子励起スペクトル測定のために、分光システムの PC 制御を進めた。改良した分光システムを用いた生体関連有機単分子膜の二重共鳴振動 SFG 分光として、金基板上のアデニン単分子膜の紫外可視二重共鳴分光とポルフィリン会合体膜のキラリティ検出を行った。アデニン単分子膜の研究では、二重共鳴 SFG スペクトルと量子化学計算の結果を併用して解析することでアデニン基の配向に関する情報を得た。ポルフィリン会合体膜の研究では、キララなポルフィリン会合体薄膜を対象に、円偏光二色性では検出できなかった厚さ 40 ナノメートルの薄膜のキラ

リティを SFG 分光によって検出することができた。

本年度までの研究によって、測定技術や解析手法に関する基本的な準備を整えることができた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

本計画研究の前半において、電子二重共鳴 SFG 分光法の基礎的測定技術と解析手法の構築を目指した研究は、おおむね満足いく成果をあげられたと自己評価している。しかし、前半での研究課題として設定した DNA やタンパク質に含まれると芳香族基を含む単分子膜の SFG 分光は、アデニン膜のものにとどまり、必ずしも予定していた通りには研究が進行しなかった。これは、一部には、測定装置の性能向上のために導入したチタンサファイア増幅器のインストールに1年弱という予想以上の時間がかかったことによる。問題となった増幅器は、現在では所期の性能を発揮して動作できるようになった。

4. 今後の研究の推進方策

研究期間の後半では、上記の芳香族生体分子単分子膜の作製とその SFG 分光を精力的に進め、DNA やタンパク質などの生体高分子膜の SFG スペクトル解析のための基礎データの取得につとめる予定である。また、同時に生体高分子膜自身の膜の SFG 分光の実行にも着手し、信号強度や妨害となる問題の有無などの評価を進めていく予定である。以下の課題に取り組む。

(1)核酸塩基単分子膜の IR-UV 二重共鳴 SFG 分光

21年度までに行った金上のアデニン単

分子膜の研究によって、電子共鳴条件下では紫外プローブを使うと良好な振動スペクトルが得られ、また量子化学計算を併用して得られたスペクトルを解析することで環の配向に関する情報を抽出することができることがわかった。この方法論を、他の核酸塩基であるグアニン、シトシン、チミン（ウラシル）に応用する。そのため、これらの塩基を金上に金-チオール結合を介して固定した膜を作製し、IR-UV 二重共鳴 SFG 分光を実行する。

(2) 水雰囲気下での単分子膜の SFG 分光のためのセルを作製と応用

生体分子膜の生理活性は水溶液中で発現することが多いため、水雰囲気下での分光測定を行うことが望ましい。しかし振動 SFG 分光では赤外プローブの水による吸収が大きな障害となる。この障害を克服するため、電気化学条件下での反射赤外吸収分光に用いられるセルを参考に、試料膜と窓板間の水層の厚みを数ミクロン以下に厚さにできる SFG 分光用のセルを作製する。作製したセルを用い、タンパクの膜の二重共鳴 SFG 分光や SERS 基板による分子膜の振動 SFG 信号増強度の電気ポテンシャルおよび励起波長依存性の測定を計画している。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(査読有り原著論文)

1) Tetsuhiko Nagahara, Takumi Suemasu, Misako Aida, *Taka-aki Ishibashi, "Self-Assembled Monolayers of Double-Chain Disulfides of Adenine of Au: An IR-UV Sum-Frequency Generation Spectroscopic Study", *Langmuir*, in press.

2) Tetsuhiko Nagahara, Kenji Kisoda, Hiroshi Harima, Misako Aida, *Taka-aki Ishibashi, "Chiral Sum-Frequency Spectroscopy of Thin Films of Porphyrin J-Aggregates", *Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 5098-5103 (2009).

3) Toshiki Maeda, Tetsuhiko Nagahara, Misako Aida, *Taka-aki Ishibashi, "Identification of chemical species of fluorescein isothiocyanate isomer-I (FITC) monolayers on platinum by doubly-resonant sum-frequency generation spectroscopy", *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 1694-1702 (2008).

4) Toshiki Maeda, Taka-aki Ishibashi, "Infrared-Ultraviolet Sum-Frequency Generation Spectrometer with a Wide Tunability of the Ultraviolet Probe", *Applied Spectroscopy*, **61**, 459-464 (2007).

(査読有り解説論文)

5) *石橋孝章, 振動電子二重共鳴和周波発生分光による有機分子膜の研究, *レーザー研究*, **37**, 752-757 (2008).

[学会発表] (計 19 件)

(国際会議発表招待講演)

1) Taka-aki Ishibashi (Invited)
"Vibrationally-Electronically Doubly-Resonant Sum-Frequency Generation Spectroscopy of Molecular Thin Films"

The Division of Laser Science (DLS) of the American Physical Society (APS) 25th annual meeting

(San Jose, USA, October 11-15, 2009)

2) Taka-aki Ishibashi (Plenary, Invited)
"Development of a Multiplex Spectrometer for Doubly-Resonant SFG spectroscopy"

The annual meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy (FACSS)

(Reno, USA, September 28 - October 2, 2008)

3) Taka-aki Ishibashi (Invited)
"Vibrationally-electronically doubly-resonant SFG spectroscopy of interface species"

Tokyo International Symposium on Time- and Space-resolved Vibrational Spectroscopy

(Tokyo, Japan, January 23-24, 2008)

4) Tetsuhiko Nagahara, Misako Aida, Taka-aki Ishibashi (Invited)

Electronically-Vibrationally Resonant Sum Frequency Generation: Application to Chiral Spectroscopy of Thin Films of Porphyrin

The Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan, Tokyo

(Tokyo, Japan, November 12-14, 2007)

5) Taka-aki Ishibashi (Invited)
"Electronically-Vibrationally doubly resonant SFG spectroscopy: a sensitive and selective probe for aromatic molecules at interfaces"

The 67th Okazaki Conference "Molecular Science and Chemical Biology of Biomolecular Function"

(Okazaki, Japan, November 10-12, 2007)