

令和元年6月17日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17786

研究課題名(和文)キラリティーが支配する両親媒性分子の自己組織化過程の光第二高調波顕微鏡観察

研究課題名(英文)Optical second harmonic generation microscopy of the self-assembly process of amphiphilic chiral molecules

研究代表者

宮内 良広 (Yoshihiro, Miyauchi)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・准教授

研究者番号：70467124

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では両親媒性キラル分子特有の自己組織化過程を解明するための第一歩として、光第二高調波発生(SHG)法によって両親媒性色素分子DiOのLangmuir-Blodgett膜成膜過程における分子配向角の変化を観測した。その結果、Liquid Condensed相での圧縮過程において、分子膜の平均配向角がおおよそ5°程減少し、さらにその終盤で配向変化が一次的に静止するということが分かった。この結果は色素分子同士の反発力等によって準安定な膜秩序となることを示唆している。この様に本研究ではSHG法によって成膜過程における単分子膜の構造変化や配向形成が観測でき、その詳細が理解できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LB膜形成過程の中でも自己組織化的な単分子膜の形成によって液相間の相転移が起きていることが知られており、キラル分子の場合そのキラリティーを反映したドメイン形成が起きることが知られている。両親媒性色素分子がこの様な相転移を伴いながらH会合体を形成するという過程はこれまでよく理解されていなかった。本研究では液相においてその単分子膜の分子配向角がわずかに減少するとH会合体が形成し、さらに液相の終わりに準安定な膜の秩序が存在することを示した。この成果はキラルドメイン形成過程のモデルケースとして重要な知見を与えるばかりでなく、単分子膜を電子、光学デバイスに応用する上でも大きな意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文): In this study, as a first step to elucidate the self-assembly process of amphiphilic chiral molecules, optical second harmonic generation (SHG) signals from a cyanine dye during compression of a monolayer in a Langmuir-Blodgett (LB) trough were measured. SHG signals from the monolayer were obtained as the surface area decreased for the input and output polarization combinations. We estimated the mean polar angles from the SHG responses during compression. The angle decreased with the growth of domains in the Liquid Condensed (LC) phase, but then temporarily became constant during the compression process. The decrease of the angle in the LC phase probably allowed the cyanine dyes to pack together tightly and the repulsive force between the molecules might reduce the change of the angle. From the results, it was demonstrated that the details of the molecular dynamics of the LB monolayer could be studied by the SHG method.

研究分野：表面科学、非線形光学

キーワード：Langmuir-Blodgett 単分子膜 気液界面 光第二高調波発生 H会合体 双極子-双極子相互作用

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Langmuir-Blogett(LB)膜成膜法では両親媒性分子の配向成膜ができ、成膜された単分子膜は圧電効果、非線形光学効果等を有する機能性材料として注目されると共に、リン脂質分子の LB 膜形成過程は生体膜を理解するための In-vitro 手法としても注目される。特にキラリティーを有するリン脂質分子等の両親媒性分子の二次元自己組織化過程(LB 膜形成過程)では自己のキラリティーを認識した上で、非線形力学過程を通じて自発分晶を引き起こすことがある。このような非平衡散逸系における自己組織化過程はペロウソフ・ジャボチンスキー(BZ)反応や Pt(110)表面での酸化反応等の研究によって精力的に解明されてきた。ただし、分子のキラリティーが支配する二次元自己組織化過程の機構については全く明らかになっていない。ここに LB 膜形成過程における非線形力学の先端の問題がある。このようなキラル分子の二次元的な自己組織化過程は未だ明らかでなく、その原因として線形応答であるブリュースター角顕微鏡(BAM)では偏光特性を特定できず、それ故、結晶構造や配向形成過程の分子ダイナミクスの解明までは至っていない。

自由に偏光が選べる光第二高調波発生(SHG)法および顕微法は BAM を超える手法である。SHG は二次の非線形光学効果の 1 つであり、 $E(\omega)$ を入射電場として非線形分極 $P(2\omega) = \chi^{(2)}E(\omega)E(\omega)$ から発生する。なお、非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は反転中心のある系の場合、 $\chi^{(2)} = 0$ となり、SHG 禁制となる。また、 $\chi^{(2)}$ は反転対称性の破れた界面では常に許容であるため、単一分子層の対称構造を反映する。この界面に極めて敏感な SHG 法及びその顕微法によって両親媒性分子のキラリティーが自己組織化過程を制御する機構解明を目指すことが本研究の目的である。

2. 研究の目的

本研究の目的は SHG 法およびその顕微法によって、キラル分子特有の自己組織化過程の解明をすることである。そのためにはまず両親媒性分子の結晶構造や配向形成過程の分子ダイナミクスの詳細が SHG 法によって観測でき、その詳細が理解できるということを示す必要がある。そこで、両親媒性色素分子 DiO ($C_{53}H_{85}ClN_2O_6$) の成膜過程をモデルケースとして観測することとした。この分子を選定した理由は 2 つある。まず、DiO はリン脂質と同様にアルキル鎖が 2 本で構成される疎水部を持ち、またその単分子成膜過程において Liquid expand (LE)-Liquid condensed(LC)相間の相転移が起きるためである。特に LC 相において単分子膜のドメインは自己組織化的に成長し、キラル分子の場合そのキラリティーを反映したドメイン形成が起きるため、この相の成膜過程の詳細な理解が重要となる。また、リン脂質のキラルドメインの形成過程の解明には頭部同士の相互作用がその形成過程に与える影響を理解する必要である。これに対し、この DiO の頭部の色素は互いに反発し合う双極子-双極子相互作用によって H 会合状態を形成する。この相互作用と自己組織化的なドメイン形成過程の関係性はまだ理解されておらず、また解明されればキラルドメイン形成過程のモデルケースとして重要な知見を得ることができるということが 2 つ目の理由である。それ故、この色素分子の成膜過程を SHG 法で観測し、その詳細な過程を解明することを行った。

なお、計画当初は脂質分子にこの色素分子を配合し、色素分子の配向変化を通して脂質分子のドメイン形成過程を調べるという方針を予定していたが、上記のように色素自体の成膜過程が自己組織化的な成膜過程であり、また配合する前に色素分子自体の形成過程を知る必要性もあったため、その色素分子の成膜過程の観測を優先的に行った。本研究によって成膜過程の詳細が明確になった DiO 分子とキラリティーのあるリン脂質を配合し、その単分子膜形成過程を SHG 顕微法で観測することによりそのキラルドメイン形成過程が解明できると考えられる。

3. 研究の方法

両親媒性色素分子 DiO, 3,3'-ジオクタデシルオキサカルボシアニン塩素酸塩 (3,3'-Diocetadecyloxacarbocyanine; $C_{53}H_{85}ClN_2O_6$) [シグマ-アルドリッチ製] を 1 mg 用意し、クロロホルム 2 ml で希釈し混合溶液を作成した。これを 40 μ l で 20 $^{\circ}$ C または 5 $^{\circ}$ C に保たれている超純水 (18 M Ω ·cm) 上に展開した。LB 膜作成には USI 社製成膜装置 (USI-3-22) を用いた。バリアを 0.5 mm/s で動かしながら圧縮するとともに、圧力センサーで圧力を検出し、圧力 (π) と一分子が占める面積 (A) との関係を示す π -A 曲線を取得した。

SHG 光学系によってこの薄膜形成過程の in-situ 観測を行った。その光源には、高出力フェムト秒レーザー (Spectra-physics 社製 Hurricane: 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz, パワー \sim 800 mW) の基本光を LB トラフに入射角 50.3° , 25 mW で入射し、気液界面で反射された SHG 光を偏光子、分光器を通し、光電子増倍管で検出し、ゲート積分器で積算して信号強度を測定した。

得られた SHG 信号強度比より分子配向について解析を行った。z 方向を界面に対し垂直とすると、等方界面において活性な非線形感受率成分は $\chi_{xxz}=\chi_{yyz}, \chi_{zxx}=\chi_{zyz}, \chi_{zzx}=\chi_{zzy}, \chi_{zzz}$ のみである。また、界面にある分子の超分極率 α と非線形感受率との関係は

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_s \sum_{\xi\eta\zeta} \langle (\hat{i} \cdot \hat{\xi})(\hat{j} \cdot \hat{\eta})(\hat{k} \cdot \hat{\zeta}) \rangle \alpha_{\xi\eta\zeta}^{(2)} \quad (1)$$

と書ける。 N_s は分子の表面密度、 (i,j,k) 、 (ξ,η,ζ) はそれぞれ実験系と結晶系の単位ベクトルを意味する。超分極率 α の成分については下記の様に考えることができる。SH 光のエネルギーが分子の電子準位間のエネルギーに近く、共鳴近傍にあるため、図 1 に示した分子の長軸 ζ 方向に沿った電子遷移が強い SH 光を発生すると考えられる。従って、最初の指数が ζ であるものが支配的となる。また、DiO 分子は色素の構造がオキサカルボシアニンとほぼ同じで、メチンの結合を中心として両端のシアニン基が揺らぐことが知られている。従って、 ζ 方向を中心軸とした円柱形の対称性を仮定した。これらの考察から、2 つの超分極率の成分

$$\alpha_{\zeta\zeta\zeta}, \alpha_{\zeta\eta\eta} = \alpha_{\zeta\eta\eta} = r\alpha_{\zeta\zeta\zeta} \quad (r = \frac{\alpha_{\zeta\eta\eta}}{\alpha_{\zeta\zeta\zeta}})$$

成分となると考えられる。よって、 $\alpha = \alpha_{\zeta\zeta\zeta}$ として、(1)式を展開すると

$$\chi_{xxz} = \frac{1}{2} N_s \alpha [\langle \cos \theta \rangle (1+r) - \langle \cos^3 \theta \rangle (1-r)] \quad (2-1)$$

$$\chi_{yyz} = \frac{1}{2} N_s \alpha (\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle) (1-r) \quad (2-2)$$

$$\chi_{zzz} = N_s \alpha [r \langle \cos \theta \rangle + \langle \cos^3 \theta \rangle] (1-r) \quad (2-3)$$

となる。なお、図 1 のように界面垂直方向 (z 軸) からの ζ 方向のなす角を分子配向角 θ と定義した。式(2)等を利用して、SHG 信号強度比から分子の平均配向角 θ の変化を解析した。

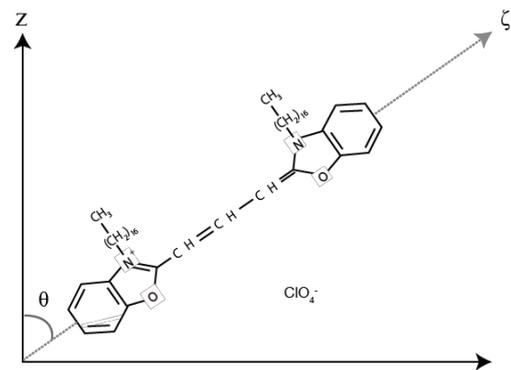


図 1 DiO の分子構造と配向角 水界面に垂直な方向を z 方向とし、また分子の長軸方向を ζ 方向とする。z 方向と ζ 方向のなす角を配向角 θ とする。

4. 研究成果

圧縮過程に伴う H 会合した両親媒性色素分子 DiO の LB 膜の分子配向の変化を調べるため、SHG 法を用いた in-situ 観測を行った。なお、トラフの水温は 20 $^{\circ}$ C に保持した。まず、DiO の π -A 曲線を図 2(a) に示す。その π -A 曲線では面積 A が 1.1 nm 2 まで緩やかに表面圧力が増加し、その後プラトー領域を経

てから再増加し、 0.35 nm^2 で圧力上昇が止まった。この曲線は LE-LC 相転移が起きていることを意味している。

また、P 偏光の基本光をこの気液界面に入射し、P 偏光の SHG 信号を観測した(図 2(b))。この入射光、出射 SH 光の電場の偏光をその順に PP と略し、以下も同様に表記する。この PP 偏光では圧縮に伴い SHG 信号の急峻な増加が観測された。それに対し、MS(M は入射光の偏光角が P と S 偏光の間であることを意味する)偏光において SHG 信号の増幅は緩やかであった(図 2(c))。また SP 偏光ではプラトー領域中腹まで SHG 信号が増加し、その後一度減少し、再び増加した(図 2(d))。これら SHG 信号比から界面面直方向からの平均分子配向角を見積もったところ、LC 相のドメインが発達する 0.9 nm^2 から 0.35 nm^2 までの圧縮過程において、おおよそ分子膜の平均の配向角は 28° から 5° 程減少することが分かった。

一方、5, 7, 14, 30 mN/m でガラスに転写した単分子膜の線形吸収スペクトルを観測した(図 3)。その結果、一量体の吸収ピークが 500 nm に観測されるとともに 470 nm に H 会合体の吸収ピークも観測された。また、圧縮過程に伴うこれらの吸収ピークの面積強度の変化を調べた。その結果、LE 相における 5, 7 mN/m での転写した LB 膜では一量体の面積強度に対する H 会合体の面積強度の比率が一定であったことに対し、LC 相での 14, 30 mN/m で転写した LB 膜の形成過程ではその比率が明らかに増加していることが確認された(図 3 挿入図)。これらの結果から LC 相において色素分子の配向角の減少が起き、これに伴って色素の分子間距離が小さくなり、H 会合体の形成が促進されたと考えられる。

さらに LC 相での配向変化を詳細に理解する為に、より膜秩序が安定となる 5°C に水温を下げて単分子膜由来の SHG 信号変化を観測した。図 4(a)は圧縮過程に伴う DiO 単分子膜の π -A 曲線、図 4(b)は PP 偏光でのその膜からの SHG 信号変化を示している。 π -A 曲線では面積 A が減少するにつれ、圧力が増加し、 0.9 nm^2 で特異点が生じて、その後プラトー領域となった。

その後、再び圧力が増加し、 0.4 nm^2 で再び特異点が生じて、 0.35 nm^2 に膜の崩壊が起きた。この曲線は 0.9 nm^2 付近で LE-LC 相転移が起き、 0.4 nm^2 で LC 相から固相への相転移が起きたことを示唆している。一方、PP 偏光での SHG 信号は、圧縮に伴い増加するが、 1.0 nm^2 から徐々に増加し、 0.6 nm^2 付近でほぼ一定になり、その後 0.4 nm^2 から急峻に増加した。

PP 偏光とともに MS, SP 偏光での単分子膜からの SHG 信号も観測し、これらの強度比から、各面積における分子配向角を見積もった。これを図 5 に示す。圧縮過程に伴い、分子配向角はおおよそ 30° から

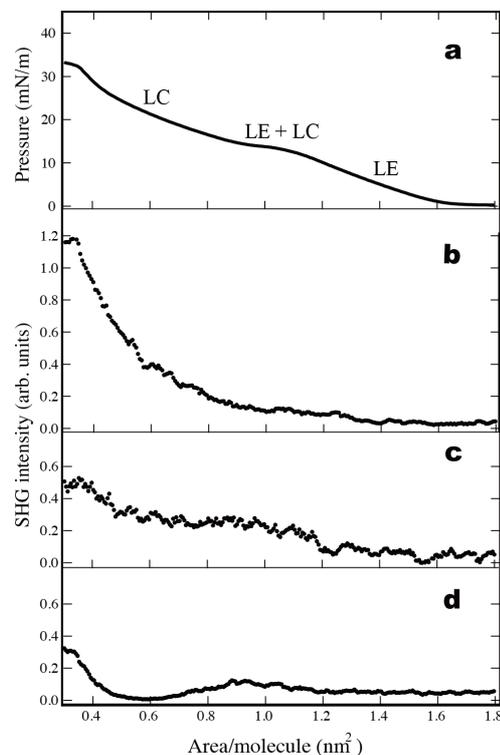


図 2 20°C の超純水に DiO 分子を展開し、圧縮していったときの(a)圧力(π)-面積(A)曲線及び(b)PP、(c)MS、(d)SP の SHG 信号強度変化 横軸は1分子が占める面積を表している。

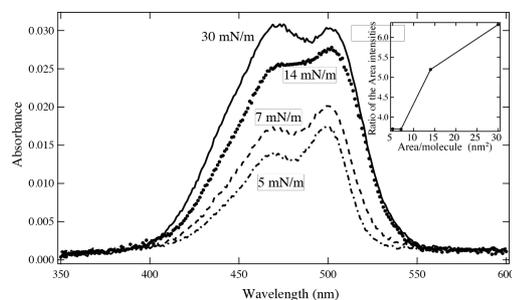


図 3 ガラス基板に転写した DiO 単分子膜の可視吸収スペクトル 一点鎖線、破線、点線、実線はそれぞれ 5, 7, 14, 30 mN/m で転写したときのスペクトルを意味する。挿入図は一量体に対する H 会合体のピーク面積強度比を意味する。

24°まで減少した。0.8 nm²までの LE 相の膜形成過程では、緩やかに減少しているが、その後、LC 相のドメインの成長に伴い、急激に減少した。しかし、0.6 nm²からは一時的に配向角が一定となった。その後、0.4 nm²以降、再び急峻に配向角が減少した。この LC 相での配向角変化の停滞の主な原因は H 会合体形成に伴う同じ極性をもつ色素分子同士の反発力であると考えられる。また、この結果は LC 相の後半に固相膜とは異なる準安定な膜の構造となっていることを示唆している。

本研究では DiO 単分子膜の自己組織化的な成膜過程において微少な配向角変化によって H 会合体形成がおき、また同じ極性をもつ色素同士の反発力などによって準安定な膜秩序が形成するということが分かった。キラリテのある頭部を有するリン脂質の単分子膜形成過程においても、このような頭部の相互作用によってキラルドメインの成長が起きている可能性もあると考えられる。本研究ではキラルドメインの成膜過程解明の第一歩として、脂質のモデル分子として DiO を選び、その単分子膜成膜過程における単分子膜の構造変化や配向形成などの分子ダイナミクスを SHG 法で観測でき、その詳細が理解できることを示した。

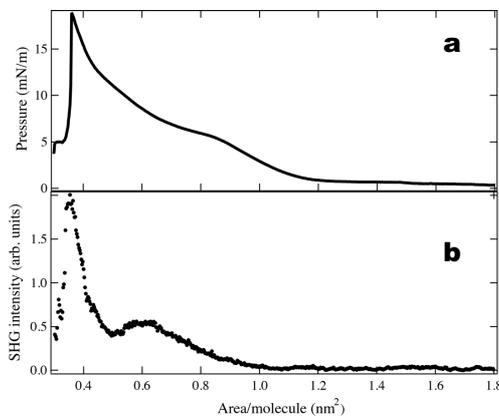


図 4 5 °C の水面上での圧縮過程に伴う DiO 単分子の(a) π -A 曲線と(b) PP 偏光での SHG 信号変化

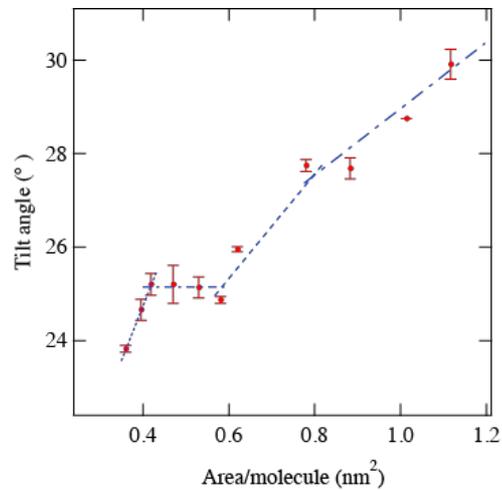


図 5 5 °C の水面上での LB 膜圧縮過程に伴う DiO 分子の配向角変化 青線は guides to the eye である

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Y. Miyauchi, R. Yukutake, K. Tsuchida, Y. Umemura, A. Tsukamoto, T. Suzuki Observation by optical second harmonic generation of the mean tilt angle of cyanine dyes during compression with a phase transition in a Langmuir-Blodgett trough, *Chemical Physics* Vol. 517, pp.85-90 (2019.1)

[学会発表] (計 7 件)

1. 宮内良広、行武里沙、土田魁皇、梅村泰史、塚本哲、鈴木隆則 “Langmuir-Blodgett 膜成膜過程におけるシアニン色素単分子膜の分子配向変化の光第二高調波発生法による観測” 2018 年日本物理学会秋期大会 (同志社大、9 月 10 日)
2. Y. Miyauchi, R. Yukutake, K. Tsuchida, Y. Umemura, A. Tsukamoto, and T. Suzuki, “The molecular orientation of a Langmuir-Blodgett monolayer during the compression process

obtained by optical second harmonic generation” 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (23 Oct. 2018, Sendai)

3. Y. Kikuchi, Y. Miyauchi, T. Suzuki, M. Tanaka and S. Ohno, “Detailed SHG spectra of monolayer transition-metal dichalcogenides measured in the non-linear optical microscopy”, International Symposium on Surface Science 8th International Symposium on Surface Science (26 Oct. 2017, Tsukuba)
4. Y. Miyauchi, R. Yukutake, K. Tsuchida, Y. Umemura and T. Suzuki, “In-situ SHG measurements in the LB monolayer during the compression process” 8th International Symposium on Surface Science (26 Oct. 2017, Tsukuba)
5. Y. Kikuchi, Y. Miyauchi, T. Suzuki, M. Tanaka and S. Ohno, “The dielectric function of atomically thin MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ observed by linear and non-linear optical measurements”, The Institute for Solid State Physics 5th Ito International Research Center Conference (21 Nov. 2017, Tokyo University)
6. Y. Kikuchi, Y. Miyauchi, T. Suzuki, M. Tanaka and S. Ohno, “Linear and nonlinear spectroscopy of monolayer transition-metal dichalcogenides under a microscope” International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices '17 (5 Dec. 2017, Hawaii, Kauai)
7. 菊池悠平, 宮内良広, 鈴木隆則, 田中正俊, 大野真也 “遷移金属ダイカルコゲナイド(層状化合物半導体)の顕微鏡下における非線形光学分光測定”, 日本物理学会 2017 秋期大会 (岩手大学, 2017 年 9 月 21 日)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：宮内 良広

ローマ字氏名：Yoshihiro Miyauchi

所属研究機関名：防衛大学校

部局名：応用物理学科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：70467124

(2)研究協力者

研究協力者氏名：鈴木 隆則

ローマ字氏名：Takanori Suzuki