

PDF issue: 2025-06-05

直線二色性スラブ光導波路分光装置の開発とガラス 表面への色素吸着過程のその場観察

堀田, 弘樹

岡田, 二三夫

櫻澤, 淳志

佐藤, 記一

角田, 欣一

<mark>(Citation)</mark> 分析化学,61(5):429-433

(Issue Date) 2012-05

(Resource Type) journal article

(Version) Version of Record

(Rights)
© 2012 The Japan Society for Analytical Chemistry

(URL)

https://hdl.handle.net/20.500.14094/90004309



ノート

直線二色性スラブ光導波路分光装置の開発と ガラス表面への色素吸着過程のその場観察

堀田 弘樹^{®1}, 岡田二三夫², 櫻澤 淳志², 佐藤 記一², 角田 欣一²

1 緒 言

エバネッセント波をその計測に用いるスラブ光導波路分 光法は,界面選択的であり,さらに多重反射を利用するた めに高感度である^{1)~3)}.著者らは,この光導波路分光法を 色素分子のガラス表面への吸着挙動の観察^{4)~6)},光化学セ ンサー^{7)~9)},電極光導波路を利用した分光電気化学測 定¹⁰⁾¹¹⁾などへ応用してきた.

一方,近年様々な分子のガラスなどの固体表面への吸着 状態の解析は、種々の分離場やセンシング場、さらに最近 では、光エネルギーの変換場の設計や機能解析のために注 目されている。スラブ導波路分光法もこうした研究のため の有用な手法の一つである。本法の特長の一つに、直線二 色性の測定により、吸着分子の平均配向角(θ_d)の算出が 可能であることがあげられ、多くの応用がなされてき た^{5)6)12)~14)}.しかし、通常の測定は、二つの偏光モードで ある TE モード、TM モードの測定をそれぞれ別々に行い、 それらの値に基づき平均配向角(θ_d)を算出する方式がと られてきた.この方法は平衡状態にある分子の平均配向角 (θ_d)測定には有効であるが、動的な過程での平均配向角 (θ_d)測定への応用は難しい.

著者らは、こうした問題を解決し、吸着平衡に達しない 状態での色素の平均配向角(θ_d)を測定するために、TE モードとTM モードを同時に測定する装置を開発し、それ をメチレンブルー分子のガラスへの吸着過程の観察に応用 した⁶⁾.しかしながら、光源には単色のレーザーを用い、そ れぞれのモードの光を偏光ビームスプリッターで分離し、 フォトダイオードと電流計の二組の検出系で観測する比較 的簡単な構成の装置であり、吸収スペクトルの変化などの 情報は得られなかった.

本研究では、光学系を工夫することにより、一つのマル チチャンネル検出器で TM モードと TE モードの吸収スペ クトルを交互に測定し、色素の吸着過程における平均配向 角 (θ_a)の変化を測定できる装置を開発した.また,それ をポルフィリン分子のガラス表面への吸着過程における平 均配向角 (θ_a)測定に応用した.

2 実 験

2・1 直線二色性測定用スラブ光導波路分光装置

本実験で用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す. 光源には キセノンアークランプ(150W)を用い、コリメーターを 先端に装着した光ファイバーで伝送し、プリズム結合法で スラブ光導波路に導入した.光の導入角度(スラブ光導波 路平面と光軸のなす角度)は35°である。また、プリズム (角度 45°) には高屈折率ガラスである LaSF08 (n_D = 1.8785) 製のものを用いた.スラブ光導波路の導波層には 厚さ 170 µm の BK7 製の薄板ガラスを用いた. スラブ光導 波路上にはフローセルが形成されている. その他, 詳細は 前報のとおりである⁶⁾.スラブ光導波路からの光出力には 入射プリズムと同様のプリズムを用いた. Fig.1に示すよ うに、出力光は、さらに広帯域キューブ型偏光ビームスプ リッター (広帯域偏光ビームスプリッター S312-20-550, 駿 河精機) で TE モードと TM モードの光にそれぞれ分離し. チョッパーで常にどちらか一方のモードの光のみが検出器 に到着するように光軸を調整した. さらにミラーともう一



Fig. 1 Schematic diagram of the present system

¹奈良教育大学教育学部化学教室: 630-8528 奈良県奈良市高 畑町

²群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻: 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

つの偏光ビームスプリッターを用いて再び光を合流させて マルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス製 PMA-12)で スペクトル測定を行った. Fig. 2 にデータ取得のプログラ ムを示す. PMA-12 は、チョッパーからのトリガー信号に より装置を制御する外部露光スタートモードで使用した. TE, TM, それぞれのモードで 2.5 回/s の測定を行い、そ のデータをパーソナルコンピュータで取得した. それぞれ のモードの露光時間(図中 data acquisition time)は100 ms に設定した.

2・2 直線二色性測定用スラブ光導波路分光装置を用い る色素分子の平均配向角の測定

色素試料には、ポルフィリン類の5,10,15,20-tetrakis(4carboxyphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin(TCPP)(東京化成工 業製)と5,10,15,20-tetrakis (*N*-methylpyridinium-4-yl)-21*H*, 23*H*-porphyrin(TMPyP)(同仁化学研究所製)を用いた. Fig. 3 にそれらの化学構造を示す.また、平均配向角(θ_d) は同図に示すように、スラブ光導波路平面とポルフィリン の平面のなす角と定義した.この平均配向角(θ_d) と A_{TM}/A_{TE} (TMモードによる吸光度 A_{TM} とTEモードによる



Fig. 2 Data-acquisition system

吸光度 A_{TE} の比)の間には、以下のような関係が成り立 つ¹²⁾¹⁴⁾

$$\theta_{\rm d} = \arccos \left\{ \frac{E_x^2 - \frac{A_{\rm TM}}{A_{\rm TE}} E_y^2 + 2E_z^2}{-E_x^2 + \frac{A_{\rm TM}}{A_{\rm TE}} E_y^2 + 2E_z^2} \right\}$$
(1)

ここで E_i^2 : 導波層表面における各電場ベクトル成分の 強度(i = x, y, z)

E:は光導波路のパラメーター(光の入射角度や導波層の 屈折率など)が決まると計算できる⁵⁾.したがって,この 式により吸着したポルフィリン色素の平均配向角(θ_d)が 算出できる.なお、測定された平均配向角 (θ_d) の絶対的 な正確さを評価することは、標準がなく、また同じガラス でも状態によって平均配向角(*θ*_d)が変化しうるという問 題もあり、厳密な意味では困難である. さらに平均配向角 (*θ*_d) はあくまでも平均であり、色素分子の配向角の分布に 関しては全く情報を与えないことに注意する必要がある. したがって、現在のところ、平均配向角 (θ_d) は相対的な 値の変化や違いにのみ意味がある「パラメーター」と考え ている.しかし、後述の理由(これまでの装置の結果との 比較)から、今回の実験値は、その絶対値に関してもおお むね妥当と考えており、ポルフィリン色素がランダムに配 向する場合の平均配向角(*θ*_d)の理論値(54.7°)との比較 に関して若干の議論を行っている.

測定は、まず手動のシリンジでスラブ光導波路上のフ ローセルを 10 mmol dm⁻³ リン酸緩衝液(TCPP の場合は pH 6, 一方, TMPyP の場合は pH 7) で満たし, レファレ ンススペクトルを測定した. その後, 試料溶液(10 mmol dm⁻³ リン酸緩衝液中にそれぞれ 10 μmol dm⁻³ の TCPP ま たは TMPyP を溶かした水溶液)を同様にシリンジで導入 し、セルを試料溶液で満たした状態で吸着が平衡に達する



Fig. 3 Molecular structures of TMPyP and TCPP, and orientation angle (θ_d)



Fig. 4 Change in the absorption spectra of TCPP adsorbed onto a silvlated glass surface (TM mode) 10 μ mol dm⁻³ of TCPP in 10 mmol dm⁻³ phosphate buffer (pH 6) was sent to a flow cell, and the absorption spectra of TCPP were monitored by the present system at an interval of 0.2 s.

まで静置した.この間,シリンジで試料を導入すると同時 に測定を再開し,試料の吸着過程のスペクトルを取得し た.このスペクトルを,先に得たレファレンススペクトル を用いて吸光度変換を行うことで,色素の吸収スペクトル を得た.なお,測定には,導波層のガラス表面を①使用 前に水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13)で処理したもの,及 び②シリル化剤(トリクロロプロピルシラン)で処理し たもの⁵⁾の二種類を使用した.

3 結果と考察

3・1 直線二色性測定用スラブ光導波路分光装置を用いる TCPP と TMPyP の吸収スペクトルと平均配向角の測定

作製した装置を TCPP と TMPyP のガラスへの吸着過程 の観察に応用した. 一例として, Fig. 4 と Fig. 5 に, シラ ン処理したガラス表面への TCPP の吸着過程の観察結果を 示す. Fig. 4 は本装置で得られた TM モードの吸収スペク トルの時間変化である.実際は0.4 sごとに測定されている が、ここではそのごく一部を示している. 図から安定なス ペクトル測定が行えていることが分かる.一方, Fig. 5a) はこの測定におけるピーク波長, 422 nm の TM モード, TE モードの吸光度を時間に対してプロットした図を示す. さらに Fig. 5b) は, Fig. 5a) から A_{TM}/A_{TE} を求め, 式(1) により平均配向角(*θ*_d)を算出し、それを時間に対してプ ロットしたものである. 平均配向角 (θ_d) は,約52°から 42°付近に時間経過とともに減少していることが分かる [測定開始直後は 52.4°,測定開始後 0~20 s の平均配向角 (θ_d) は 50.1 ± 2.2°, また 500 ~ 600 s の平均配向角 (θ_d) は 41.5 ± 0.6°]. ポルフィリン色素がランダムに導波路表 面に吸着すると平均配向角 (θ_d) は 54.7°を示す^{12)~14)}. す なわち, TCPP は最初にはランダムな配向状態で吸着する と思われるが、次第に角度が小さくなっていくと推定され



Fig. 5 Absorbance changes at 422 nm in TM and TE modes due to TCPP adsorption onto a silylated glass surface a), and the change in average orientation angle (θ_d) of adsorbed TCPP b)

The experimental conditions were the same as those in Fig. 4.

る.この結果から、1) 性質の異なる複数の吸着サイトがあ る, あるいは色素の第1層と第2層では平均配向角 (θ_d) が異なる、2) 吸着後に色素分子の配向の変化が起こる、な どの可能性が考えられるが、本法だけでは結論を出すこと はできず、今後の検討が必要である.一方、シラン処理し たガラス表面への TMPyP の吸着を観測した結果を Fig. 6 に示す.3回同じ測定を行ったときの繰り返しの結果であ り、良好な再現性が得られている、スタート直後に値が乱 れているのは、ATM/ATE を計算する場合にゼロ/ゼロに近 い状態が生じることによる乱れである. それを除くと、こ の場合の平均配向角(θ_d)はほぼ 40° 付近で一定であるこ とが分かる [測定開始後 500~600 s の平均配向角 (θ_d) は 42.5 ± 1.7°となった]. なお, Fig. 5b)と Fig. 6の測定にお いて,平均配向角(*θ*_d)を求める際に除算を行う TM モー ドと TE モードの吸光度の数列を前後に一つずらしても結 果は変わらなかった. これは、今回の測定に関しては、本 装置の応答速度が十分であったことを示している. なお, 今回は 2.5 Hz という比較的遅い応答速度で測定を行った が、これは主としてチョッパーを自作したため、高速に回



Fig. 6 Measurements of the orientation angle (θ_d) of TMPyP adsorbed onto a silylated glass surface Then, 10 µmol dm⁻³ of TMPyP in 10 mmol dm⁻³ phosphate buffer (pH 7) was sent to the flow cell, and the absorption spectra of TCPP were monitored by the present system at an interval of 0.2 s.

転させると、その回転が不安定になったためである。検出 器の性能などからは10倍程度の高速化が可能である。

一方、塩基処理したガラス表面へ吸着実験の結果につい ては、TCPP は塩基処理したガラス表面へはほとんど吸着 せず、わずかに吸着した分子もランダムに配向していると 思われる [測定開始後 300~400 s の平均配向角 (θ_d) は 52±3°となった].また、この場合も時間による平均配向 角 (θ_d)の変化は起こっていない. TCPP とガラス表面は ともに負に帯電すると考えられるので、静電反発を考えれ ば妥当な結果と言える.一方,正電荷をもつ TMPyP は,塩 基処理したガラスにも吸着し、わずかにランダムな配向の 場合よりも小さな平均配向角(θ_d)をとった[測定開始後 100~150 s の平均配向角 (θ_d) は 50.6 ± 1.6° となった]. し かし、前述のようにシラン処理したガラスの方がより小さ な平均配向角 (θ_d) を示した. また, この場合も時間によ る平均配向角(θ_d)の変化は起こらなかった.ところで, これと同じ系で、平衡状態における測定を従来型の装置で も行っているが、この場合の平均配向角 (θ_d) は 52.0 ± 0.8° であり、よい一致を示した.従来型の装置は、吸着が起こ らずランダム配向が予想されるような系においても妥当な 値(理論値に近い値)を与えるなど,その信頼性の評価は ある程度なされている⁵⁾. したがって,本装置の結果も,そ の絶対値に関してもおおむね妥当な値を示していると考え ている.

今回, TCPP と TMPyP の両者で,シラン処理されたガラ ス表面の吸着分子の平均配向角(θ_d)が,修飾していない ガラス表面の吸着分子の平均配向角(θ_d)よりも小さく なったが,こうした現象はメチレンブルーなどの他の色素 分子でも観測されている⁵⁾¹⁵⁾¹⁶⁾.これらはガラス表面のシ リル基の炭素鎖が表面に張り付くように分布していて、その炭素鎖と色素分子の疎水性相互作用のために起こると考 えられているが¹⁵⁾¹⁶⁾,本研究でも同様な説明が可能と思われる.

今回,光学系を工夫することにより,1台のマルチチャンネル検出器を用いて,交互にTMモードとTEモードで吸収スペクトルを測定する装置を設計・製作した.その結果,吸着色素分子の平均配向角(θ_d)の時間変化を追うことが可能になった.さらに本装置をTCPPとTMPyPのガラス表面への吸着過程の観察に応用することができた.今回の応用に関しては,本装置の応答速度(2.5 Hz)は十分であったが,さらにそれを改善することは今後の課題である.また,前述のように平均配向角(θ_d)の絶対的な値の評価についても,今後より詳細に検討すべきであると考えている.

本法は,吸着過程の解析のみならず,吸着物質の化学反応過程での配向角変化,電位印加など環境の変化に伴う配向の変化を観察する手法としても応用が期待される.

文 献

- J. D. Swalen, M. Tacke, R. Santo, K. E. Riekhoff, J. F. Fischer : *Helv. Chim. Acta*, **61**, 960 (1978).
- 2) S. S. Saavedra, W. M. Reichert : *Langmuir*, **7**, 995 (1991).
- N. Matsuda, A. Takatsu, K. Kato : Chem. Lett., 1996, 105.
- 4) K. Tsunoda, E. Yamamoto, H. Itabashi, H. Akaiwa : *Anal. Sci.*, **11**, 161 (1995).
- 5) K. Tsunoda, T. Umemura, H. Ueno, E. Okuno, H. Akaiwa : *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1273 (2003).
- 6) K. Tsunoda, Y. Kasuya, T. Umemura, T. Odake : *Talanta*, **65**, 1097 (2005).
- 7) K. Tsunoda, H. Itabashi, H. Akaiwa : Anal. Chim. Acta, 299, 327 (1995).
- 8) T. Umemura, Y. Kasuya, T. Odake, K. Tsunoda : *Analyst*, **127**, 149 (2002).
- 9) T. Umemura, H. Hotta, T. Abe, Y. Takahashi, H. Takiguchi, M. Uehara, T. Odake, K. Tsunoda : *Anal. Chem.*, **78**, 7511 (2006).
- 10) 角田欣一, 下境健一, 橋本康行, 梅村知也, 小竹玉 緒: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 54, 561 (2005).
- H. Hotta, K. Tatsuno, Y. Hattori, T. Hashimoto, M. Uehara, K. Tsunoda : *Electrochem. Commun.*, 10, 1351 (2008).
- 12) J. E. Lee, S. S. Saavedra : Langmuir, 12, 4025 (1996).
- 13) A. F. Runge, N. C. Rasmussens, S. S. Saavedra, S. B. Mendes : J. Phys. Chem., 109, 424 (2005).
- 14) M. Eguchi, H. Tachibana, S. Takagi, D. A. Tryk, H. Inoue : Bull. Chem. Soc. Jpn., 80, 1350 (2007).
- 15) M. E. Montgomery, M. J. Wirth : Anal. Chem., 66, 680 (1994).
- C. L. Sander, C. L. Glinka, S. A. Wise : Anal. Chem., 62, 1101 (1990).

Development of a Linear Dichroism Measurement System Using Slab Optical Waveguides and the *in situ* Observation of Adsorption Process of Dye Molecules onto Glass Surface

Hiroki HOTTA^{®1}, Fumio OKADA², Atsushi SAKURAZAWA², Kiichi SATO² and Kin-ichi TSUNODA²

¹ Department of Chemistry, Nara University of Education, Takabatake, Nara-shi, Nara 630-8528

² Department of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515

(Received November 8, 2011; Accepted February 7, 2012)

A linear dichroism measurement system using slab optical waveguides was developed for observations of the adsorption process of dye molecules onto a glass surface. The absorption spectra of the dye molecules in the TM mode and those in the TE mode were measured alternately with the present system at a rate of 2.5 Hz; thus, the continuous change of the average orientation angle (θ_d) of dye molecules during the adsorption process were monitored. The present system was applied to observations of the adsorption of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-carboxyphenyl)-21H,23H-porphyrin (TCPP) and 5, 10, 15, 20-tetrakis (*N*-methylpyridinium-4-yl)-21H,23H-porphyrin (TMPyP) onto a silvlated glass surface and a bare glass surface.

Keywords : slab optical waveguide ; linear dichroism ; glass surface ; 5, 10, 15, 20-tetrakis(4carboxyphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin ; 5, 10, 15, 20-tetrakis (*N*-methylpyridinium-4yl)-21*H*,23*H*-porphyrin.