Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-12-04

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

(Citation)
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

BUNSEKI KAGAKU Vol. 61, No. 5, pp. 429–433（2012）

© 2012 The Japan Society for Analytical Chemistry

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_d）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_d）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（150 W）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

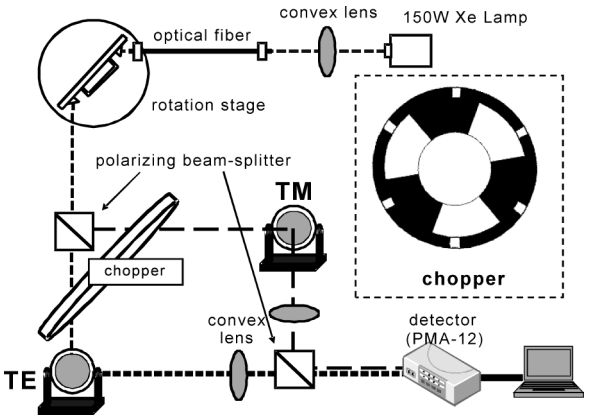

Fig. 1 Schematic diagram of the present system

[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(4-carboxyphenyl)-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)]．

$$\theta_d = \arccos\sqrt{\frac{E_x^2 - \frac{A_{TM}}{A_{TE}}E_y^2 + 2E_z^2}{-E_x^2 + \frac{A_{TM}}{A_{TE}}E_y^2 + 2E_z^2}} \quad (1)$$

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_i 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

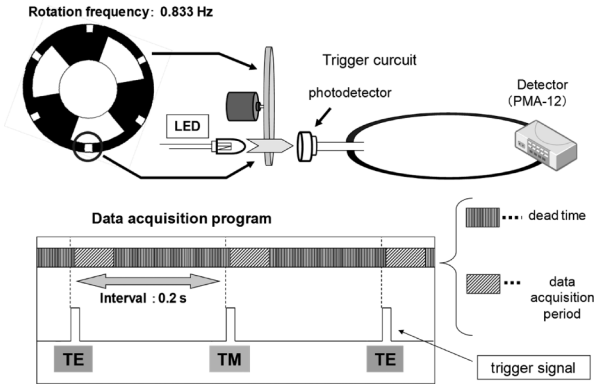

Fig. 2 Data-acquisition system

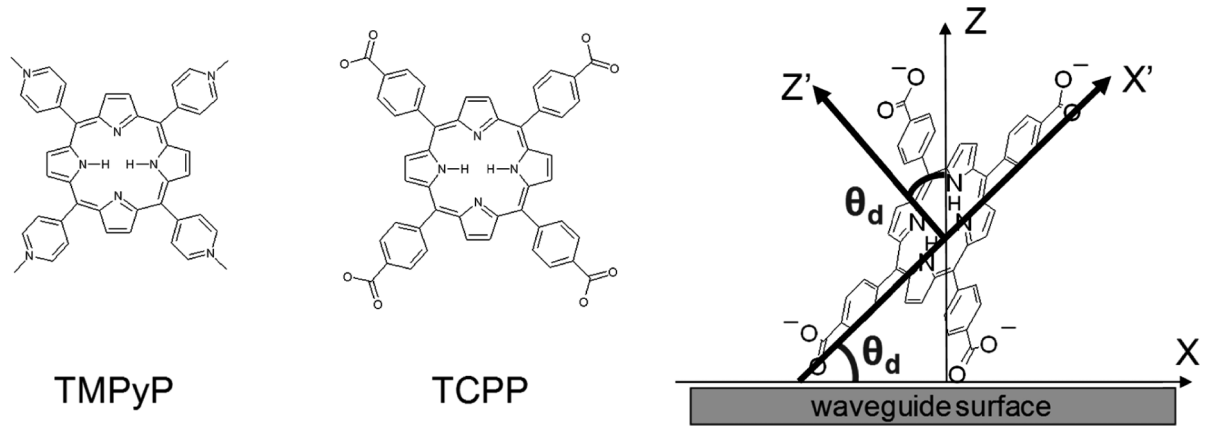

Fig. 3 Molecular structures of TMPyP and TCPP, and orientation angle (θ_d)

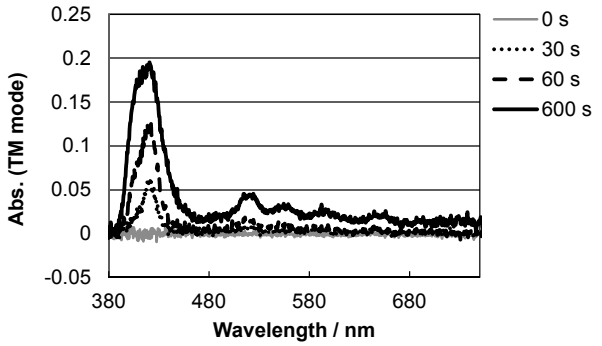

Fig. 4　Change in the absorption spectra of TCPP adsorbed onto a silylated glass surface (TM mode)

10 μmol 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.

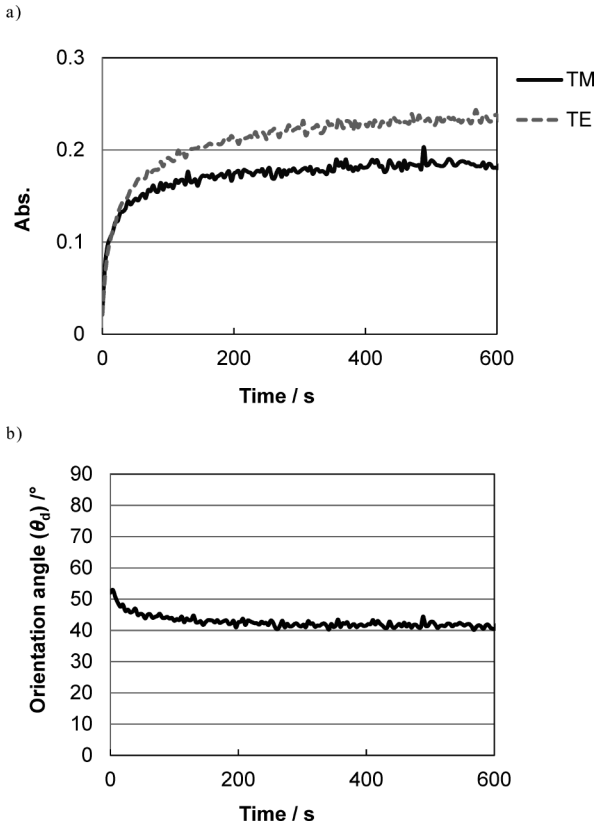

Fig. 5　Absorbance changes at 422 nm in TM and TE modes due to TCPP adsorption onto a silylated glass surface a), and the change in average orientation angle (θ_d) of adsorbed TCPP b)

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

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，A_{TM}/A_{TE} 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

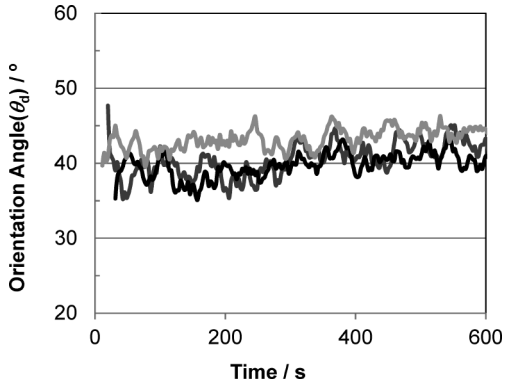

Fig. 6 Measurements of the orientation angle (θ_d) of TMPyP adsorbed onto a silylated glass surface
Then, 10 μmol dm^{-3} of TMPyP in 10 mmol dm^{-3} phosphate buffer (pH 7) was sent to the flow cell, and the absorption spectra of TCPP were monitored by the present system at an interval of 0.2 s.

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

1) 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).
3) 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).
11) 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).
16) 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 OKADA[2], Atsushi SAKURAZAWA[2], Kiichi SATO[2] and Kin-ichi TSUNODA[2]

[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)-21*H*,23*H*-porphyrin (TCPP) and 5, 10, 15, 20-tetrakis (*N*-methylpyridinium-4-yl)-21*H*,23*H*-porphyrin (TMPyP) onto a silylated glass surface and a bare glass surface.

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