

学位論文題名

A STUDY OF INTERFACIAL STRUCTURES OF  
LANGMUIR-BLODGETT FILMS BY  
SUM FREQUENCY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

(和周波発生分光法によるラングミュア-プロジェクト膜の界面構造研究)

学位論文内容の要旨

本論文では、ラングミュア-プロジェクト(LB)膜の表面および界面における分子構造について、和周波発生(SFG)分光法を用いて研究を行った。LB膜は生体膜のモデルや分子デバイスなどとして、これまで基礎および応用の分野において盛んに研究がなされてきた。それらの膜表面もしくは界面における構造がその機能性や安定性に大きく影響すると考えられる。そのため、膜表面および界面における分子レベルでの構造評価が非常に重要であるものの、これまで有効な測定手法がほとんどなく、いまだ不明な点も数多く残されている。二次の非線形光学効果に基づく SFG 分光法は、対称性の崩れる媒質表面や界面に極めて敏感であるため、様々な環境下における LB 膜の界面分子構造の評価に適している。本論文では、LB 膜最外層の分子構造およびその安定性、そして LB 多層膜の埋もれた界面における分子構造について検討した。

第一章では、従来用いられてきた表面分析手法の特徴などを述べた後、これまで行われてきた SFG 分光研究の結果について概説した。最後に本論文の目的と概要を示した。

第二章では、SFG 分光法の理論およびその特徴について述べた。

第三章では、本研究に用いた SFG 測定システムや試料調製法など、実験の詳細について述べた。

第四章では、LB 膜のバルクおよび界面における分子構造についての研究結果を示した。脂肪酸分子の LB 膜の SFG 測定から、空気中もしくは溶液中における膜表面の構造についての検討を行った。その結果、溶液中に存在するカドミウムイオン( $Cd^{2+}$ )が、偶数膜最外層の構造安定性に強く影響していることを分子レベルで明らかにした。二分子膜最外層の分子の一部が反転し新たな二分子層構造を形成するというモデルを提案し、脂肪酸分子末端のカルボキシレート基と溶液中に存在する  $Cd^{2+}$  との強い静電的な相互作用が、そのような膜構造の変化に対して極めて重要な役割を果たしていると結論付けた。このような膜表面再配向過程に対する脂肪酸分子の鎖長やその他の金属イオンの効果についても検討を行った。また、脂肪酸二分子膜界面における水の構造についても調

べ、脂肪酸分子のカルボキシレート基への二価金属イオンの配位力の違いが界面水構造に大きく影響することを示した。さらに、これらの実験結果と関連し、生体膜のモデルとして用いられているリン脂質二分子膜の界面構造および相転移挙動や、コレステロールの膜構造安定性に与える影響などについても議論した。

第五章では、金属もしくは誘電体の基板上的 LB 多層膜からの和周波の発生に関する一般的な理論モデルを提案し、その妥当性を実験と計算の両面から検証した。その際、重水素化した脂肪酸分子を用いて、LB 膜構造の局所対称性を意図的に制御することにより、膜表面だけでなく、膜内に埋もれた界面における分子構造も選択的に調べることを実現した。特に、金属基板を用いた場合には、分子の絶対配向を決めることが可能となった。これらの SFG 測定から、疎水基板の上に構築された単一分子からなる LB 多層膜の SFG スペクトルは、主に空気界面と基板界面からの寄与によるものであることを定量的に明らかにした。

第六章では、本論文の結論についてまとめた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 叶 深  
副 査 教 授 大 澤 雅 俊  
副 査 教 授 大 谷 文 章  
副 査 教 授 中 村 貴 義  
副 査 教 授 魚 崎 浩 平 (理学研究院)

学位論文題名

## A STUDY OF INTERFACIAL STRUCTURES OF LANGMUIR-BLODGETT FILMS BY SUM FREQUENCY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

(和周波発生分光法によるラングミュア-プロジェクト膜の界面構造研究)

本論文では、ラングミュア-プロジェクト(LB)膜の表面および界面における分子構造について、和周波発生(SFG)分光法を用いて研究を行った。LB膜は生体膜のモデルや分子デバイスなどとして、これまで基礎および応用の分野において盛んに研究がなされてきた。それらの膜表面もしくは界面における構造がその機能性や安定性に大きく影響すると考えられる。そのため、膜表面および界面における分子レベルでの構造評価が非常に重要であるものの、これまで有効な測定手法がほとんどなく、いまだ不明な点も数多く残されている。二次の非線形光学効果に基づく SFG 分光法は、対称性の崩れる媒質表面や界面に極めて敏感であるため、様々な環境下における LB 膜の界面分子構造の評価に適している。本論文は、LB 膜最外層の分子構造およびその安定性、そして LB 多層膜の埋もれた界面における分子構造について研究を行ったものである。

申請者は、直鎖の飽和脂肪酸分子からなる LB 膜の SFG 測定から、空気中もしくは溶液中における膜表面の構造についての検討を行った。その結果、溶液中に存在するカドミウムイオン( $\text{Cd}^{2+}$ )が、偶数膜最外層の構造安定性に強く影響していることを分子レベルで明らかにした。二分子膜最外層の分子の一部が反転し新たな二分子層構造を形成するというモデルを提案し、脂肪酸分子末端のカルボキシレート基と溶液中に存在する  $\text{Cd}^{2+}$ との強い静電的な相互作用が、そのような膜構造の変化に対して極めて重要な役割を果たしているとは結論付け

た。このような膜表面再配向過程に対する脂肪酸分子の鎖長やその他の金属イオンの効果についても検討を行ったところ、 $\text{Cd}^{2+}$ 以外の二価金属イオンでも同様の変化が観測され、その再配向速度は鎖長の違いに著しく依存することが示された。また、脂肪酸二分子膜界面における水の構造についても調べ、脂肪酸分子のカルボキシレート基への二価金属イオンの配位力の違いが界面水構造に大きく影響することを明らかにした。さらに、これらの実験結果と関連し、生体膜のモデルとして用いられているリン脂質二分子膜の界面構造および相転移挙動や、コレステロールの膜構造安定性に与える影響などについても議論した。

加えて、金属もしくは誘電体の基板上的 LB 多層膜からの和周波の発生に関する一般的な理論モデルを提案し、その妥当性を実験と計算の両面から検証した。その際、重水素化した脂肪酸分子を用いて、LB 膜構造の局所対称性を意図的に制御することにより、膜表面だけでなく、膜内に埋もれた界面における分子構造も選択的に調べることを実現した。特に、金属基板を用いた場合には、分子の絶対配向を決めることが可能となった。これらの SFG 測定から、疎水基板上に構築された単一分子からなる LB 多層膜の SFG スペクトルは、主に空気界面と基板界面からの寄与によるものであることを定量的に明らかにした。

以上により、本研究では和周波発生分光法を用いることで、LB 膜最外層における分子構造とその安定性、および膜層間における構造の違いについて分子レベルで明らかにした。

審査員一同は、これらの研究結果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判断した。