

電極上有機分子膜の電位応答構造変化における 法線方向変位の追跡

(長大院工) ○大瀬良 顕・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】電極／溶液界面で電位変化にตอบสนองして分子集合体が示す動的挙動変化は、表面平行方向のみならず表面法線方向にも起こりうる。分子組織を表面から法線方向にどれだけの距離まで可逆的に電位制御で動かせるのかを把握することは、動的機能に直結する。動的分子組織に蛍光プローブを取り込ませれば、蛍光強度の法線方向距離依存性をスケールとして蛍光動画で機動的定量的に捉えられると期待できる [1]。この手法の確立には、蛍光プローブの電極表面による消光と距離との関係が不可欠である。

本研究では、Langmuir-Blodgett(LB)膜をモデルとし、距離の3乗に反比例するとした一般的な上記の距離依存性に関する予測[2]が実際に適用できるかを検証し、法線方向変位と蛍光寿命および強度の関係の検量データを得ることを目的とした。*in situ* 蛍光測定を実際の動的挙動の追跡への応用を進めた結果と併せて報告する。

【実験】50 mM KClO₄水溶液(pH 6.0)サブフェーズ上に、ステアリン酸(SA)を展開し、LB法により、Au及びSi基板上にSAの2次元固体膜を35 mN/mで積層させた。最上層には蛍光プローブ12-(9-anthroyloxy) stearic acid (12-AS)を表面圧25 mN/mで2層積層させ、乾燥後に蛍光強度を測定した。基板と蛍光プローブとの距離 d はスペーサーSA層数により制御し、エリプソメータで確認した。

【結果】Fig. 1は、Au(111)基板における最大蛍光強度値を d の関数としてプロットした結果であり、消光速度定数が距離の3乗に比例するとして最小二乗Fittingできた(図の実線)。電極表面から20 nmまでの距離に、消光が非常に敏感であることがわかった。一方、Si(111)基板では、電極表面から $d < 10$ nmにおいて蛍光強度は非常に弱いが、 $d \approx 20$ nmから急激に上昇するとともに、変化の長距離成分は $d \approx 55$ nmにまで及ぶことがわかった。光励起分子から金属へのエネルギー移動による減衰時定数の把握も現在進めている。

Au(111)電極に12-ASを水平付着積層し蛍光顕微鏡で追跡した結果、付着回数すなわち積層数において強度の変化が確認できた。これら実際の計算の適用結果については講演時に述べる。

【参考文献】[1] D. Bizzotto, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol.9, Wiley, 2006, p.108. [2]R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *Advances in Chemical Physics*, Vol. 37, Wiley, 1978, p. 1.

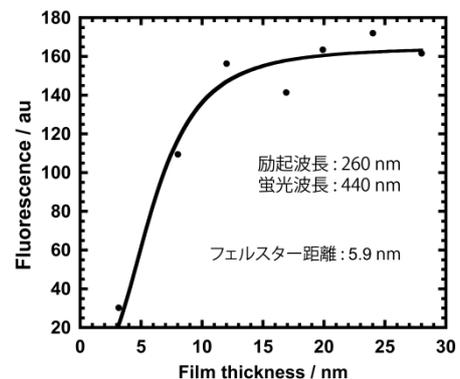


Fig. 1. Plot of fluorescence intensity as a function of distance from Au(111) surface. Solid line is the best fit to the model, see text.

Potential-induced change of organic thin film structure on electrode surface: Tracking of normal-to-surface displacement using fluorescence

K. Ozera, H. Tahara, T. Sagara (bb52112612@cc.nagasaki-u.ac.jp)

Fluorescence intensity (I_F) from fluorescent probe layers on the top of Langmuir Blodgett films of stearic acid of various thickness on Au(111) and Si(111) substrates was monitored to obtain the probe (anthroyloxy group)-substrate distance(d)-dependent fluorescence quenching by the substrate. At the Au surface, obtained I_F - d relationship was in line with the quenching rate being proportional to d^3 so that the I_F - d relationship can be used to measure the distance of fluorescent molecules from the Au substrate shorter than approx. 20 nm. On the contrary, I_F - d relationship at the Si surface was a complex function of d , while the monotonic change of I_F may enable us to measure the distance shorter than 50 nm. The application of *in situ* fluorescence microscopic measurement of dynamic behavior of molecules on Au(111) electrode surface was discussed.