

界面のキラリティを捉える非線形顕微分光の開発

八木 一三

産業技術総合研究所FC-Cubic 触媒チーム

1. 研究のねらい

生体分子が不斉（キラル）であることは良く知られている。最近、極微量の分子が界面に自己組織的に集合して形成されるキラル界面（不斉界面）とそれに基づく分子認識能が重視されつつある。しかし、キラル界面ではそのキラリティに関与する分子・原子数が圧倒的に少なく、界面のキラリティを評価できる汎用ツールは現状では確立されていない。現在最も高感度なキラル分光法は、二次高調波発生(SHG)法や和周波発生(SFG)法等の二次非線形分光法であると見なされており、キラル液体の評価や液体表面の単分子層などについてキラリティを計測した結果が続々と報告されている。本研究ではSFG分光計を基に、キラル界面を評価するための高感度化を図ると同時に、局所的なキラリティをも検出可能な顕微分光化を目指した。



図1 SHGおよびSFG法の概要

2. 研究成果

(1) 二次高調波発生(SHG)分光による原子配列がキラルな金単結晶表面の評価

金属単結晶の高指数面の中には、ステップとキンのジグザグ構成によりキラリティを発現し、それに基づく不斉認識・不斉反応が可能な表面配向が報告されている。本研究では、このような不斉金単結晶表面を調製し、SHG回転異方性(SH-RA)測定による評価を試みた。金単結晶表面は火炎溶解法により作製し、任意の方向に切り出し、鏡面研磨を行うことで調製した。SHG測定は空気中で行い、入射光としてナノ秒の可視パルス光を用い、反射光に含まれるSH光（元の半分の波長を有する光）の強度を検出した。SH-RAパターンは、入射・出射の偏光を規定した状態で試料表面をその法線について回転させながらSH光強度を測定し、得られたSH強度を方位角に対して極座標プロットすることで得た。図1に本研究で用いたAu(643)およびAu(643)面の表面構造を示す。これらの面はス

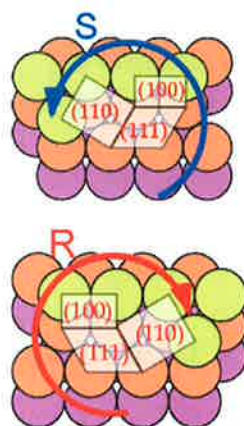


図2 Au(643)^S面とAu(643)^R面の構造

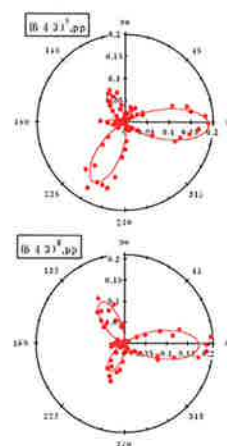


図3 Au(643)^SおよびAu(643)^RにおけるSH-RAパターン(p/p)

テップを構成する原子が振れた配列を構成するため互いに鏡面对称である。これらの面についてp-偏光入射/p-偏光出射の条件で測定したSH-RAパターンは図3に示したとおり、明確な鏡像対称性を示した。これらのSH-RAパターンは、Au(111)表面のC_{3v}対称性をベースとし、その上に任意のオフセット角度を付与したステップ・キンクによる表面对称性の破れ(C_sおよびC_{2v}対称性)を重畳した理論式によりフィッティングできた。このような結果は偏光条件を変えても再現され、SH-RAパターンの測定により表面のキラリティを評価できることが明らかになった。現在、このような表面における電気化学不斉反応を追跡することを予定している。

(2) 和周波発生分光によるキラル分子修飾表面の分析

次に、キラル分子で形成された薄膜におけるキラリティを評価するため、界面の振動構造に敏感な可視-赤外和周波発生(SFG)分光計を構築した。ガラス基板上に構築した1,1'-bi-2-naphthol(以後、BINOLと略す)の結晶性薄膜をそれぞれ構築した。赤色光(640 nm)のピコ秒パルスと赤外光のフェムト秒パルスを同時かつ同位置に照射した際、それぞれの反射光の間に特定の方

角に向けて発生する SFG 光を測定した。このとき、赤色光の偏光を表面に対して垂直に偏向している赤外光の偏波面に対して左右にそれぞれ 45° 傾けて SFG スペクトルを測定することにより、キラリティが判別できる（赤色光の偏波面が、光の進行方向から見て、右側に傾いている場合を+m、左側に傾いている場合を-m と標記する）。図 4 に S-BINOL と R-BINOL のそれぞれの SFG スペクトルを示す。赤色光の偏光が左右どちらかに傾くだけで、信号強度が大きく変化することがわかる。また、当然、ラセミ混合物（R-体と S-体が等量含まれている状態）の結晶膜では、このような差が認められなかった。さらに、キラリティに起因する信号の変化量は、ppp 偏光状態で測定したスペクトル強度の 20~50%にまで及び、他の光学的手法と比較して、圧倒的な感度を有することがわかる。これは、SFG という二次の非線形光学現象が反転対称性が崩れた場で起こることに起因する。p(+m)p 偏光条件でのスペクトルから p(-m)p 偏光条件でのそれを差し引いてプロットすると、図 4(c) のようになり、あたかも円二色性 (CD) スペクトルと同等のスペクトルが得られ、明確なキラリティの判別が可能であることを示唆している。この系については、それぞれの鏡像体で表面修飾を行った基板上への結晶成長が、結果として異なる膜構造の形成につながることも見いだしている。

また、より局所のキラリティを評価するために、走査型プローブ顕微鏡と結合した SFG 分光計の開発も進展している。具体的には TERS（探針増強ラマン散乱分光）と同様、金探針を近づけることにより探針-試料間に傾斜電場を形成する。この場合、キラルではない（アキラルな）分子が形成する表面キラリティ計測への展開も可能であろう。

3. 主な発表

論文

- I. Yagi, M. Chiba, K. Uosaki, "Optical Recognition of Surface Chirality at Au(hkl) Single Crystalline Surfaces by Second Harmonic Generation Rotational Anisotropy", *J. Am. Chem. Soc.* **127**(36), 12743 (2005)
- I. Yagi, K. Mikami, K. Ebina, M. Okamura, K. Uosaki, "Size-dependent Carrier Dynamics in CdS Nanoparticles by Femtosecond Visible-pump/IR-probe Measurements", *J. Phys. Chem. B*, **110**(29), 14192 (2006).
- 八木 一三, 魚崎 浩平, "二次高調波発生分光法による金属電極/溶液界面の電子構造評価とキラル化学への展開", *光化学*, **36**(1), 29 (2005).
- 八木 一三, "In situ 非線形分光法による電極表面の分析", *電気化学および工業物理化学 (Electrochemistry)*, in press (2008).

招待講演

- I. Yagi, M. Chiba, K. Uosaki, "Optical Recognition of Naturally Chiral Gold Single Crystalline Surfaces", Symposium on Nanostructure Control at Solid Surfaces for the Construction of Nano-molecular/Bio Devices, (March, 2005).

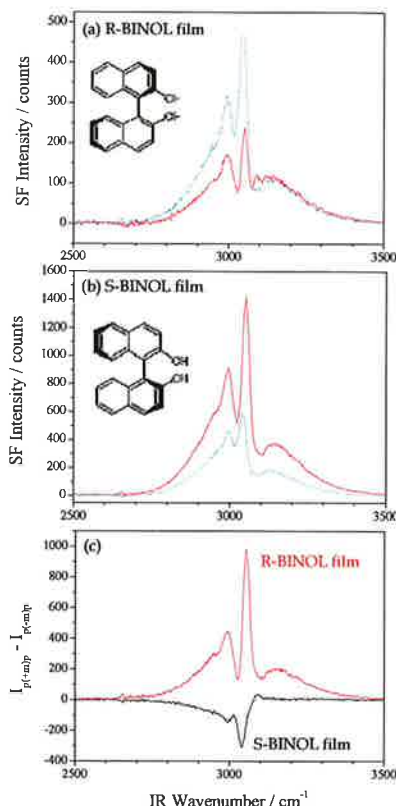


図 4(a) R-BINOL, (b) S-BINOL 薄膜の SFG スペクトル (実線: p(+m)p, 破線: p(-m)p 偏光配置での測定結果) 偏光配置の標記は、[SFG][Visible][IR]の偏光状態を示す。P 偏光は、試料表面に対して垂直な電場成分が優勢、m は mixed (P+S), (c) はそれぞれの差分をプロットしたもの