

研究課題別評価書

1. 研究課題名

界面のキラリティを捉える非線形顕微分光の開発

2. 氏名

八木 一三

3. 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 SHG もしくは 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。

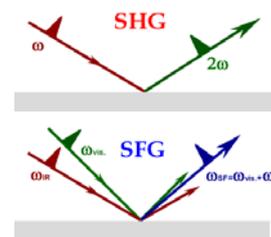


図1 SHGおよびSFG法の概要。

4. 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、ステップとキンク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熔融法により作製し、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2に本研究で用いたAu(643)^SおよびAu(643)^R面の表面構造を示

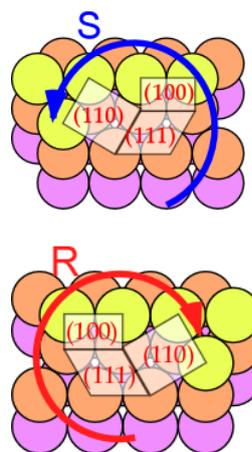


図2 Au(643)^S面とAu(643)^R面の構造。

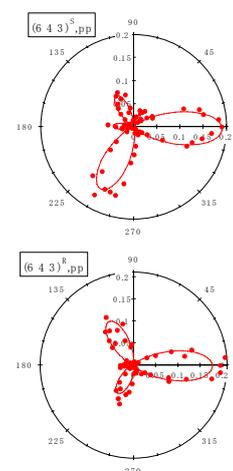


図3 Au(643)^SおよびAu(643)^RにおけるSH-RAパターン(p/p)。

す。これらの面はス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対称である。これらの面についてp-偏光入射/p-偏光出射(p-in/p-out)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。他の偏光条件(p-in/s-out、s-in/p-out、s-in/s-out)でもSH-RAパターン自体がキラリティを示した。これらのSH-RAパターンは、Au(111)表面の C_{3v} 対称をベースとし、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。このような結果は測定波長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。また、キラルサイトの表面密度を変えた試料で測定を実施すると、パターンの形状が変形し、これについてもパターンフィッティングで得られたパラメータの比と表面に存在するキラルサイト数(実際には同じ形状のジグザグ単原子ステップのステップ密度)との相関が認められ、表面のキラリティ判別だけでなく、キラルサイト数の定量にも利用できることを明らかにした。最近になって、我々の成果と対比して、線形反射分光異方性でもキラリティ判別ができることが示されたが、キラルサイト数の定量には至っていない。そのため、依然として非線形分光の優位性は明確である。

(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(実際には位相差を制御して)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と表記する)。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、

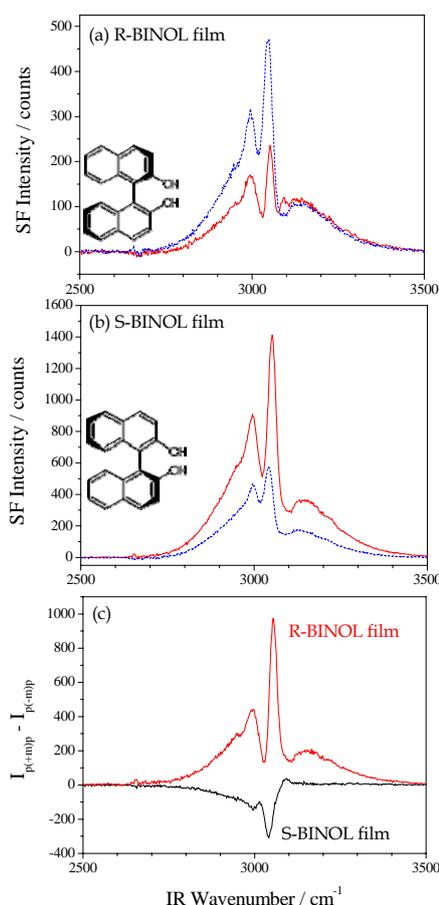


図4(a) R-BINOL, (b) S-BINOL 薄膜のSFGスペクトル。(実線: p(+m)p, 破線: p(-m)p 偏光配置での測定結果) 偏光配置の標記は、[SFG][Visible][IR]の偏光状態を示す。P偏光は、試料表面に対して垂直な電場成分が優勢、mはmixed(P+S) (c)はそれぞれの差分をプロットしたもの。

反転対称性の崩れた場でのみ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。

上記のような結晶膜と比較して単分子層レベルになると、信号に寄与する分子数が圧倒的に少なく、キラリティの判別も難しくなる。しかしながら、SFG信号が得られる膜であれば、本来得られるべき感度を考慮すれば、単分子層でもキラリティの判別が可能であろう。そこで、末端にカルボン酸基を有するメルカプトデカン酸をAu表面に修飾した後、末端にアミノ基を有する 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine をペプチド結合により固定化した試料を調製した。図 5(a) に生スペクトルを表示するが、Auからの信号(黒線)と比較して、S-ビナフチル修飾表面からの信号(赤線)には、ディップが明確に見える。このスペクトルをAuからのスペクトルで規格化し、IR波数に対してプロットしたのが図 5(b)である。ちょうど、ビナフチルリングのC-H伸縮に対応する 3050 cm^{-1} にバンドがあり、可視光の偏光を $(+m) \rightarrow (-m)$ へと変えることで、バンド強度も変化することから、ビナフチル基のキラリティを捉えていることが明確である。今回の修飾法では、ペプチド結合による表面固定分子数が完全被覆よりもかなり小さいため、分子層の配向があまり揃っていないことが予想され、スペクトルがブロードになり、かつバンド強度も小さくなってしまっているが、これをビナフトジチオールのようなリジッドな単分子層を形成する分子にすることで、より高S/N・高S/Bのスペクトルが得られると考えている。いずれにしても、サブモノレイヤーレベルでキラリティ判別が可能であることが確認できた。以上の結果については、論文としてまとめている段階であり、結晶膜については投稿済み、単分子膜については投稿準備中である。

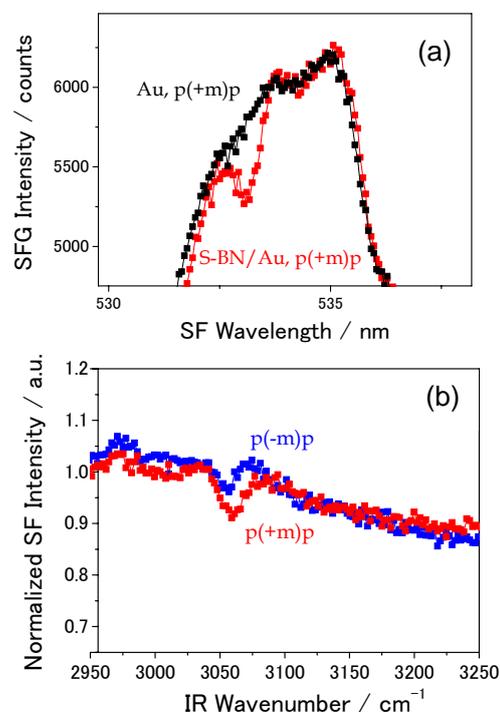


図 5(a) S-binaphthyl 修飾金表面 (赤線) と清浄金表面 (黒線) からの SFG スペクトルおよび(b)清浄金表面からの SFG スペクトルにより規格化した S-binaphthyl 修飾表面の SFG スペクトル。入射可視光の偏光を(赤線) $+45^\circ$ と(青線) -45° に設定し、測定した結果をそれぞれ示している。横軸は入射した赤外光の波数に換算している。

5. 自己評価

当初の目標に対しておよそ 6 割程度の進展であると考えている。キラル単結晶表面のキラリティ判別と、表面分子層のキラリティ評価は、ほぼ目標(以上)の感度に達した。特に、可視光が非共鳴(可視・赤外二重共鳴ではない状態)でも、SFG 測定により単分子層あるいはサブモノレイヤーレベルでキラリティ判別が可能であることを示すことができた。キラル分子をキラル表面に作用させた時の *in situ* 測定に関しては、顕微分光化の立ち上げと産総研の本務である界面水スペクト

ルの計測を優先したため、滞っている。顕微分光化に関しては、端緒としてマクロ光学系に STM を組みあわせた実験系を組んだが、明確な信号増強を確認できなかった。この実験自体はさきがけ研究3年目初頭に実施する予定だったが、結局1年ほど遅れての実施となった。

研究開始直後に所属の異動があり、異動先の組織と実験室の立ち上げに1年近くかかったため、この間ほとんど実験が出来なかったことが大きく響いた(結局、この期間の遅れがそのまま研究全体の遅れになってしまった)。さらに異動先の研究ターゲットが燃料電池に特化されており、当初予定していた(可視領域で共鳴が可能な)生体分子やペプチドのようなキラル巨大分子を試料として使用できなかったことも(理解していたとはいえ、予想外に制限があり、)災いした。いずれにしても、現在残っている研究課題については、目標がはっきりしているので、本務と平行して境界領域的なテーマを設定することにより研究を継続したい。

6. 研究総括の見解

キラル界面ではキラル分子の密度が低いいため、界面キラリティ計測は困難であった。研究者は非線形顕微分光を用いることによりキラル界面を評価できる高感度かつ実用的な分析方法の実現に挑戦している。この結果、次の2点の成果を挙げている。

①金単結晶の表面キラリティを SHG 回転異方性測定により明確に識別し、かつキラルサイト数の定量化を可能とした。

②BINOL 薄膜のキラリティを可視-赤外 SFG 分光により明確に識別できた。かつ、この方法により単分子層のキラリティの判別も可能であることを証明した。

これらの成果により、非線形分光を用いた本計測法により触媒、生体分子、ナノ材料などの未解明の局所キラリティ分析が可能となることが証明された。

研究成果は6篇の原著論文、2件の学会招待講演にまとめられている。また、この研究成果に基づく特許1件を出願している。

SHG 分光による金属表面のキラリティ分析技術と和周波発生分光によるキラル分子薄膜およびキラル修飾表面の分析技術を開発したことは高く評価できる。今後は、構築中の Tip-enhanced SFG に展開することにより、界面における光学活性分子研究への貢献が一層拡大すると期待する。

7. 主な論文等

(A)さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1)論文(原著論文)発表

論文(国際)

- ・ Ichizo Yagi, Masaki Chiba and Kohei Uosaki, "Optical Recognition of Surface Chirality at Au(hkl) Single Crystalline Surfaces by Second Harmonic Generation Rotational Anisotropy", Journal of the American Chemical Society, 127(36), 12743-12746 (2005)
- ・ Ichizo Yagi, Kensuke Mikami, Kojiro Ebina, Masayuki Okamura, Kohei Uosaki, "Size-dependent Carrier Dynamics in CdS Nanoparticles by Femtosecond

Visible-pump/IR-probe Measurements”、Journal of Physical Chemistry B, 110 (29), 14192-14197 (2006)

論文(国内)

・ 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, Vol. 36, No. 1, p.2-9 (2005)

(2)特許出願 なし

(3)学会発表

口頭発表(国際)

・ Ichizo Yagi, Kensuke Mikami, Kojiro Ebina, Kohei Uosaki、“Dynamic Behaviors of CdS Nanoclusters Monitored by Time-resolved Visible-pump/IR-probe Spectroscopy”、5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics(Renamed 46th IUVSTA Workshop on Ultrafast Surface Dynamics)、2006

・ Ichizo Yagi, Masaki Chiba, Kohei Uosaki、“Optical recognition of naturally chiral metal surfaces by optical second harmonic generation”、The American Chemical Society 232nd National Meeting、2006

口頭発表(国内)

・ 八木一三、千葉正樹、魚崎浩平、“二次高調波発生法による金単結晶表面のキラリティ評価”、電気化学会第72回大会、2005

・ 八木一三、千葉正樹、魚崎浩平、“金属単結晶キラル電極表面の分光学的評価”、第25回表面科学講演大会、2005

・ 八木一三、“表面和周波発生分光によるキラル表面の評価”、第27回表面化学講演大会、2007

(4)招待講演

招待講演(国際)

・ 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、2005

(B) その他の主な成果

(1)論文(原著論文)発表

論文(国際)

・ Akari Hayashi, Hideo Notsu, Ken'ichi Kimijima, Junichi Miyamoto and I. Yagi, “Preparation of Pt/Mesoporous Carbon (MC) Electrode Catalyst and its Reactivity toward Oxygen Reduction”, Electrochimica Acta, in press (2008)

(2)特許出願

発 明 者： 林灯、八木一三、君島堅一

発明の名称： 燃料電池用電極触媒およびこれを用いた燃料電池

出 願 人： 独立行政法人 産業技術総合研究所

出 願 日： 2008.01.31(未公開)

出 願 番 号： PCT/JP2008/051406

(3)招待講演

招待講演(国内)

・ 八木一三, “ナノ構造制御に基づく燃料電池電極触媒の開発”, 北大化学系関連 JST さきがけ研究者によるシンポジウム・化学を基盤とする物質科学イノベーション、2008