

ポルフィリン会合体の電子振動二重共鳴キラル SFG

(広大 QULIS^A・広大院理^B・CREST/JST^C)○永原哲彦^A, 相田美砂子^{A,B}, 石橋孝章^{A,B,C}

【序】 アキラルな水溶性のポルフィリン(Tetrakis-4-sulfonatophenyl-porphyrin, TSPP)は pH の低下に伴いプロトン化し diacid (図 1 破線) となるが、高濃度・強酸性条件ではシフトした電子遷移を与える会合体 (実線) を形成する。soret 帯では diacid monomer に対して長・短波長シフトしたバンド J, H が観測される。また Ohno らは、キラルな酒石酸分子の存在下で会合させると、キラル会合体を形成することを CD 測定で報告している¹。これら会合体液はキャストにより容易に薄膜にできる。このような分子薄膜のキラリティは、その生理活性との関連からも重要な情報である。

適切な偏光配置で得られるキラル和周波 (SFG) はバルク中でも発生するが、表面・界面・薄膜では信号が弱いため検出できた例はあまり多くない²。我々は、酒石酸添加ポルフィリン会合体薄膜について電子振

動二重共鳴 (DR) SFG を測定し、強いキラル SFG 振動スペクトルを得た。また Shen グループの報告に従い²、L-, D-体添加試料について SFG によるキラリティの識別を行った。

DR-SFG では赤外光による振動共鳴以外に電子共鳴による増強も関与する。Shen グループは binaphthol について実験し、キラル SFG では Raman テンソルの非対称成分が寄与すること、電子共鳴波長付近では非対称成分と対称成分が同程度になって大きな共鳴効果を与えると報告している²。ポルフィリン会合体でもキラル SFG はアキラル SFG とは異なった電子共鳴増強効果を示す可能性がある。

【実験】 以後、D-, L-, DL-酒石酸添加、無添加の試料を D, L, DL, wo と記述する。D, L, DL は wo と一致する電子吸収スペクトルを与えるが、D, L のみ J, H バンドで明瞭な CD 活性を与えた。調製した会合体液をガラス基板にキャストしたポルフィリン会合体薄膜は、顕微分光法により J バンドの光学遷移が長軸と平行な針状ナノ結晶で構成されると報告されている³。Flow induced linear dichroism¹や、薄膜と液体の吸収スペクトルがほぼ一致することから、液体中では薄膜で観測された針状ナノ結晶が分散していることが示唆される。キラル分散液も薄膜にできるが、CD は検出できなかった。

SFG 測定に用いるこれら薄膜を AFM により評価した結果、wo 膜は過去の報告と同様の針状ナノ結晶が基板と平行に多数重なった薄膜であることがわかった。酒石酸を加えた場合も同様であるが、薄膜表面の凹凸は若干大きかった。wo 膜は AFM 測定により、膜厚 40 nm であることがわかった。D, L, DL 膜はこれより厚いと考えられる。再溶解したポルフィリンの吸光度から、いずれの場合も 120 層程度ポルフィリン分子が存在すると見積もられた。

DR-SFG では、赤外共鳴な広帯域赤外光 (IR, $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ FWHM, $\sim 1 \mu\text{J}$) と同時に和周波光 (SF) が電子共鳴となるよう狭帯域可視光 (VIS, $\sim 5 \text{ ps}$, $0.1 \mu\text{J}$) を試料に照射した。発生した SF はポリクロメータ/CCD でマルチチャンネル検出した。IR はフェムト秒基本波励起 OPA シグナルーアイドラーの差周波、VIS はピコ秒倍波励起 OPA シグナルで得た⁴。

信号強度は分極を与える 2 次感受率 $\chi^{(2)}$ の 2 乗に比例するが、この $\chi^{(2)}$ は物質固有の振動スペクトルを与えること、単分子膜レベルの検出感度を有すること、偏光配置を変えることによって分子配向に関する情報が得られることなど分かっている。加えて、特定な偏光配置でキラル信号が選択的

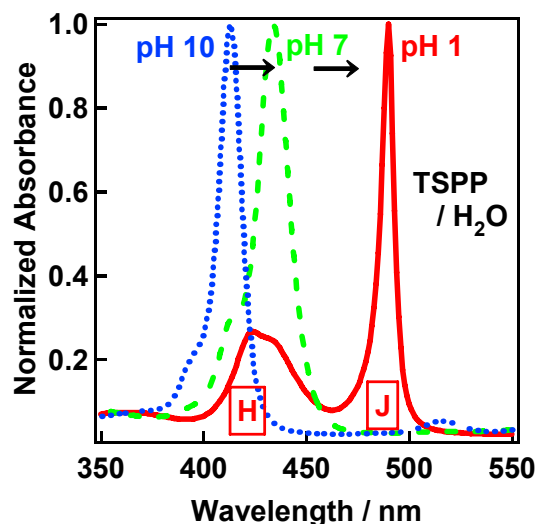


図 1 会合によるスペクトル変化

に得られること、電子共鳴効果により信号が増強することを本研究では利用している。

キラリティ識別は、文献²を参考に PMP 偏光配置で行った。記号は SF, VIS, IR の偏光 (VIS 偏光 M は P/S の 1:1 混合) を表す。PPP によってアキラル、PSP によってキラルな $\chi^{(2)}$ の 2 乗をプローブするが、PMP ではそれらに加えて双方の干渉 ($\chi^{(2)}_{\text{PSP}} \chi^{(2)}_{\text{PPP}} + c.c.$) も検出される。 $\chi^{(2)}_{\text{PSP}}$ はキラリティにより反転するので、P, S の位相差を反転した PMP(+) と PMP(-) の差スペクトルでキラリティを識別できる。また PPP, PSP それぞれについて VIS 波長を変えて励起プロファイルを測定し、 $\chi^{(2)}$ の電子共鳴効果も検討した。

【結果】 SF 波長を電子共鳴の 490 nm 付近に固定し IR 波長を変えて、強いキラル SFG 信号が得られる領域を探した結果、D, L 膜では 1300~950 cm^{-1} 領域で強い信号を得た。wo と DL ではキラル信号が得られなかった。この領域でキラリティ識別を試み、990 ($\text{C}_\alpha\text{-C}_m$), 1090 ($\text{C}_\beta\text{-H}$), 1130 ($\text{C}_\alpha\text{-N}$), 1200 ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$), ~1230 cm^{-1} ($\text{C}_m\text{-}\Phi$) でキラリティによって正負の反転する信号を検出した(図 2)。CD 活性が検出不可能な薄膜でも、SFG ではキラリティが識別可能であることがわかった。これらの振動バンドはいずれも会合体分散液の共鳴ラマンが報告されているバンドである⁵。

次に D, L 膜について $\chi^{(2)}_{\text{PSP}}$, $\chi^{(2)}_{\text{PPP}}$ の絶対値を和周波の波長に対してプロットし、共鳴効果を検討した。(図 3)。すべてのバンドで 520 nm 以上で増大する傾向が見られるが、これは Q 帯の影響である可能性がある。990 cm^{-1} は、キラル、アキラル共に J バンドで極大をもつ。一方、~1200 cm^{-1} のアキラル信号は非常に強く J バンドで極大を持つが、キラル信号は弱かった。

興味深いことに、1090, 1130 cm^{-1} における極大波長は、キラルで 480 nm、アキラルで 500 nm、差は約 1100 cm^{-1} と大きく異なっている。これは異なる振動順位や Raman テンソルの非対称・対称成分などが関係した干渉効果による可能性があり、現在検討を行っている。

【引用文献】

1. O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **99**, 4128 (1993).
2. M. Oh-e et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267402 (2004); M.A. Belkin and Y.R. Shen, *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 257 (2005); N. Ji and Y.R. Shen, *Chirality* **18**, 146 (2006).
3. T. Nagahara, K. Imura and H. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 368 (2003); T. Nagahara, K. Imura and H. Okamoto, *Scanning* **26**, I-10 (2004).
4. T. Ishibashi and H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1338 (2002); T. Ishibashi and H. Onishi, *Appl. Spectrosc.* **81**, 1338 (2002).
5. D.L. Akins, H.-R. Zhu and C. Guo, *J. Phys. Chem.* **98**, 3612 (1994).

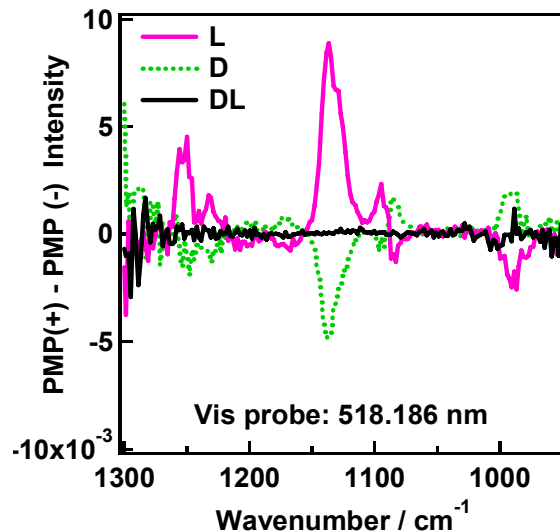


図 2. SFG によるキラリティの識別
(縦軸の強度は GaAs(110)で規格化)

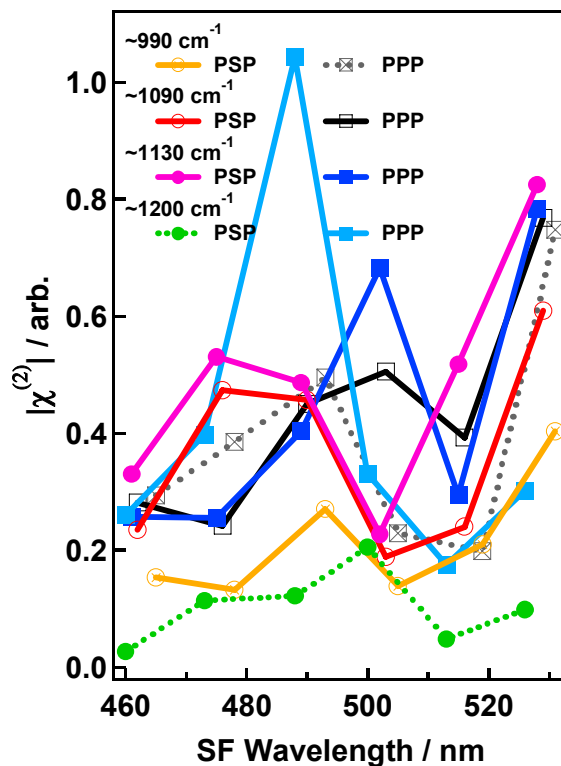


図 3. SFG 励起プロファイル
(水晶の~1100 cm^{-1} バンド(Si-O str.)で規格化)