

2B10

ビナフチル系の振動電子二重共鳴キラル SFG 分光：電子共鳴効果の研究

(筑波大院・数理物質*、物材機構・WPI-MANA**)

○奥野将成*、石川大輔**、中西和嘉**、有賀克彦**、石橋孝章*

Vibrationally-electronically doubly-resonant chiral SFG spectroscopy of binaphthyl derivatives : study of the electronic resonance effect

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*,

WPI-MANA, NIMS**)

○Masanari Okuno*, Daisuke Ishikawa**, Waka Nakanishi**, Katsuhiko Ariga**

and Taka-aki Ishibashi*

【序】界面およびバルク相におけるキラル分子の新規な研究手法として、キラル振動和周波発生 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) 分光法が大きな注目を集めている。キラル VSFG 分光法は電気双極子に基づく光学遷移を用いるため、信号強度が大きく高感度である。また、VSFG 分光法において SFG 信号光の波長が分子の電子吸収帯に近づくと、共鳴ラマン効果と同様に大きな信号増強が得られる。この振動電子二重共鳴 SFG 分光法をキラル VSFG に応用すると、さらなる信号の高感度検出が達成できる。これまでに 1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL) の二重共鳴キラル SFG 分光による研究が行われており、キラルなバルク相に由来する二重共鳴キラル SFG 信号光が、超分極率中のラマンテンソルの反対称成分に由来することが示唆されている[1]。一方、分子が配向した単分子膜などの系では、ラマンテンソルの反対称成分に依らない電子共鳴効果の機構の可能性はあるが、そのような観点から単分子膜のキラル VSFG 信号における電子共鳴効果を検討した研究がないのが現状である。

我々はこれまでに、キラル VSFG 信号をヘテロダイン検出するヘテロダイン検出キラル振動和周波発生 (HD-キラル VSFG) 分光法を開発したことを報告した[2]。本研究ではこれを拡張した振動電子二重共鳴 HD-キラル SFG 分光法を開発し、ビナフチル系の電子共鳴効果の研究へと応用した。ヘテロダイン検出は、振動バンドの強度情報だけでなく、位相情報が同時に得られるため、電子共鳴効果の詳細を検討する際に非常に有用である。本研究では溶液バルク相と水上単分子膜について、紫外域に電子吸収帯を持つビナフチル系の二重共鳴 HD-SFG 分光測定を行い、その電子共鳴効果の機構を検討した。

【実験】バルク相および界面層のモデルとして、バルク相からキラル信号が発生することが知られている BINOL のアセトン溶液と、水上に形成し

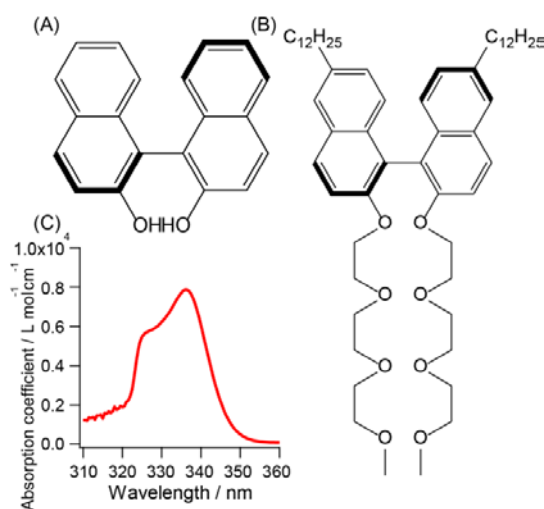


図 1(A) S-BINOL, (B) ビナフチル誘導体の S 体, (C) S-BINOL アセトン溶液の電子吸収スペクトル

たビナフチル誘導体の単分子膜を測定した[3]。図 1A~1C に BINOL およびビナフチル誘導体の構造式および BINOL アセトン溶液の電子吸収スペクトルを示す。本研究では、SFG 信号光が 335 nm の電子吸収帯と共鳴するように、SFG 過程の可視光を 350 nm、赤外光を 1300~1600 cm^{-1} に設定した。また、キラル成分の測定には PSP (左から順に SFG 光、可視光、赤外光の偏光) 偏光配置を、アキラル成分の測定には SSP 偏光配置を用いた。

【結果と考察】図 2 に水上に形成したビナフチル誘導体単分子膜の二重共鳴 HD-キラル SFG スペクトルの虚部を示す。非常に多くの振動共鳴が見られるが、R-体と S-体でスペクトルの符号 (位相) が反転しており、得られた HD-キラル SFG スペクトルが分子のキラリティーを反映していることがわかる。これにより、HD-キラル SFG 分光法において振動電子二重共鳴効果による大きな信号増強を得ることで、単分子膜のキラリティーを検出し、区別することが可能であることが示された。

さらに、可視光の波長を変化させることで二重共鳴キラル SFG 信号光の電子共鳴効果についての情報を得ることを試みた。図 3A、3B に可視光の波長を 350 nm 付近から 400 nm 付近まで変化させたときの BINOL アセトン溶液およびビナフチル誘導体単分子膜の二重共鳴 HD-キラル SFG スペクトルの虚部を示す。可視光の波長を変化させると、振動バンドの強度だけでなく位相も変化していることがわかる。強度と位相をスペクトルから抽出し、SFG 信号の波長に対してプロットすることで、振動バンドの強度と位相の SFG 励起プロファイルを得た。それらを解析することで、バルク相における電子共鳴効果では超分極率中のラマンテンソルの Albrecht の B 項の反対称成分が、単分子膜においては B 項の対称成分が支配的であることが示唆された。この結果は、近年の界面におけるタンパク質のキラル VSFG 信号[4]の由来を考える際にも重要であると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. A. Belkin and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 213907 (2003)
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2874-2878 (2014).
- [3] D. Ishikawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8988-8991 (2015).
- [4] E. C. Y. Yan, et al., *Chem. Rev.*, **114**, 8471-8498 (2014).

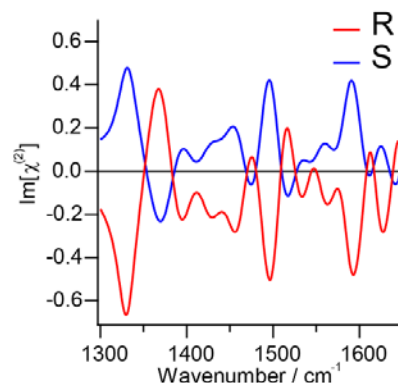


図 2 R-および S-体のビナフチル誘導体単分子膜から得られた $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ の虚部スペクトル

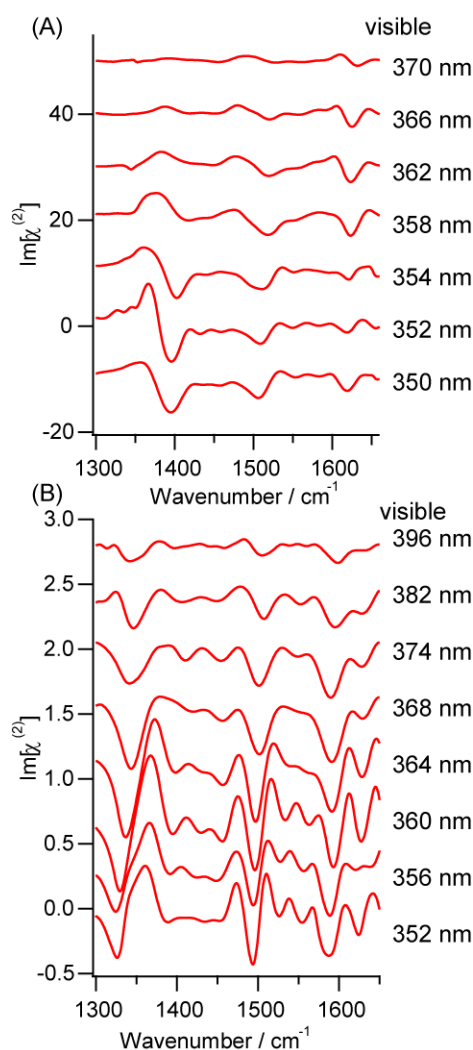


図 3 可視光波長を変化させて得た (A) BINOL アセトン溶液および (B) ビナフチル誘導体単分子膜の $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ 虚部スペクトル