

金属単結晶キラル表面構造の分光学的評価

(産総研FC-Cubic¹・北大院理²・JSTさきがけ³) ○八木一三¹⁾²⁾³⁾, 千葉正樹²⁾, 魚崎浩平²⁾

1. 緒言

不斉表面の構築は不均一系不斉触媒の開発における有効なアプローチの一つであり、現在活発な研究が展開されている。特に、金属単結晶の高指数面の中には、ステップとキンの構成によりキラリティを発現し、不斉認識・不斉反応が可能な表面配向が報告されている[1]。しかしながら、このような不斉金属単結晶表面のキラリティの評価は専らキラル分子の反応による定性的な評価に基づいており、定量的な手法が確立されていない。一方、二次高調波発生 (SHG) などの二次非線形分光は、反転対称性の欠如した場に敏感な分光法であり、不斉表面の定量的な計測が可能であると考えられる。本研究では、このような不斉金属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[2,3]。

2. 方法

金単結晶表面は火炎溶融法により作製し、任意の方向に切り出し、鏡面研磨を行うことで調製した。測定前に火炎によるアニール・超純水中でのクエンチにより清浄表面を得た。SHG 測定は空気中で行い、入射光として Nd:YAG レーザーの三倍波でポンプした光パラメトリック発振 (OPO) システムからの可視光を用いた。入射角を 45° とし、反射光に含まれる SH 光の強度を PMT およびボックスカー積分器により検出した。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。

3. 結果および検討

図 1 に本研究で用いた Au(643) および Au($\bar{6}43$) 面の表面構造を示す。これらの面はステップを構成する原子が捩れた配列を構成するため互いに鏡面対称である[1]。これらの面について入射波長 580 nm (SH波長: 290 nm)、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 2 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} 対称をベースとし、その上に任意のオフセット角度を付

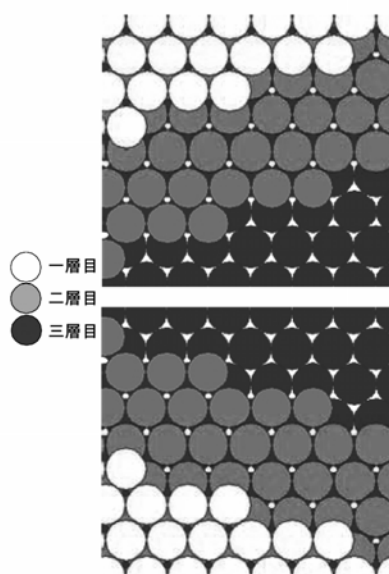


図 1 Au(643) (上)、Au(643) (下) の表面構造

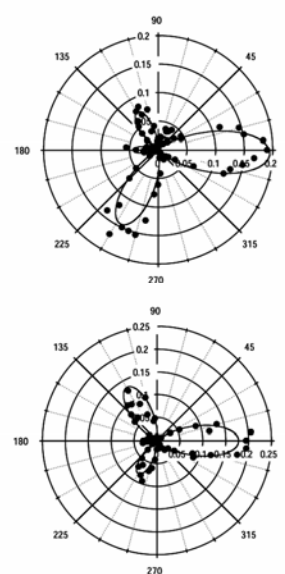


図 2 SHG-RA の極点図 上: Au(643)、下: Au(643)

与したステップ・キックによる表面对称性の破れ (C_s および C_{2v} 対称性)を重畳した以下のような理論式によりフィッティングできた。

$$I_{pp}^{2\omega} \propto |a + b \cos(\phi + \alpha_1) + c \cos(2\phi + \alpha_2) + d \cos 3\phi|^2$$

$$I_{ss}^{2\omega} \propto |b \sin(\phi + \alpha_1) + c \sin(2\phi + \alpha_2) + d \sin 3\phi|^2$$

ここで、 I_{pp} 、 I_{ss} はp-in/p-outおよびs-in/s-outの偏光配置でのSHG信号強度、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ等方性成分、一回対称、二回対称および三回対称成分の振幅強度である。一回対称成分はキック、二回対称成分はステップ、そして三回対称成分は(111)面の原子配列に由来する。また、 ϕ は、[211]軸を基準とした方位角であり、 α_1 、 α_2 は一回対称軸と二回対称軸の[211]軸に対するオフセット角度である。図2に示す実線がフィッティング結果を示しており、キララルパターンを再現できていることがわかる。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。

次に、キララルサイト数に対する定量性を評価するため、ステップ及びキックの構造が一定で、かつステップ密度が異なる(11 8 3)面、(15 12 7)面、(20 17 12)面を調製し、そのSH-RAパターンを測定した(図3)。ステップ密度は(11 8 3)>(15 12 7)>(20 17 12)の順で減少する。

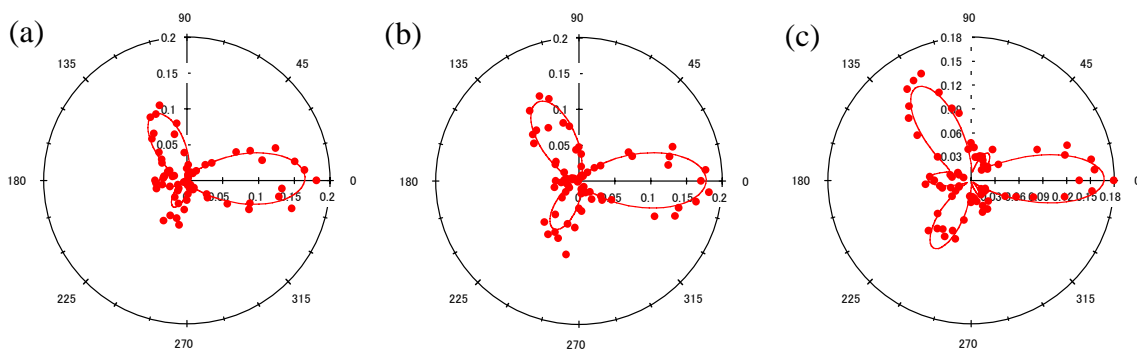


図3 (11 8 3)面(a)、(15 12 7)面(b)および(20 17 12)面(c)のSH-RAパターン(p-in/p-out), 600 nm 励起

図3に示すように、ステップ密度の減少により、SH-RAパターンがより三回対称に近づくことが明らかになった。これは、(111)テラスの増大がパターンに直接反映しているためであり、同時にSH-RAパターンからキララルサイトを定量的に評価できることを示唆している。実際、これらのパターンの一回対称・二回対称振幅強度と三回対称振幅強度の比がステップ密度に依存して変化し、相関があることも明らかとなった。詳細および波長依存性等についても当日発表を行う。

[1] G.A. Attard, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3158 (2001)

[2] I. Yagi, M. Chiba, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12743 (2005)

[3] 八木一三, 魚崎浩平, 光化学, **36**, 2 (2005)