

非線形ラマン分光干渉法を用いたキラル分子の立体構造解析

Steric structure analysis of chiral molecules by nonlinear Raman spectral interferometry

筑波大学 数理物質系 物理工学域 加納 英明

物体の形で、鏡に映した像が実像とは重ならないものをキラル、その関係をキラリティと呼ぶ。右手と左手はキラルな関係にあたる。それに対して実像と鏡像が重なるものはアキラルと呼ばれる。分子でもその立体配置がキラリティをもつものは多く、キラリティの違いにより生体への作用が異なる。たとえばリモネンという柑橘系の香料はキラリティの違いでオレンジまたはレモンの香りを持つ。

“キラルな分子”は、生命活動を行う上でも重要な鍵を握る。たとえば、タンパク質は左手型のアミノ酸で、核酸は右手型の（デオキシ）リボースで構成されている。分子のキラリティは、生命の発生、タンパク質の機能発現、サリドマイドの催奇作用など、化学・薬学・生命科学の分野を横断する非常に重要な分子の構造情報であり、これまで様々な方面から研究が行われている。しかしながら、円二色性分光等の電子状態を調べる方法では、分子の構造情報について間接的な知見しか得ることが出来ない。これに対して、ラマン分光を用いた光学活性測定 (Raman Optical Activity; ROA) は、ラマンスペクトルに基づいた分子レベルの構造情報を得ることが出来るため、例えば溶液中におけるタンパク質の二次構造の決定など、生体分子の機能を知る上で重要な知見を与えることができる。

従来の ROA 分光（通常のラマン散乱を用いる手法）では、微弱なキラリティに由来する信号を、その 1000 倍程もあるアキラル由来のバックグラウンドの中から見出す必要があった。我々は、この困難を克服すべく、コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱 (coherent anti-Stokes Raman scattering; CARS) を用いた新しい CARS-ROA の装置開発の研究を進め、入射するレーザー光の偏光および信号光の偏光を精密に制御することによりアキラル・バックグラウンドを抑え、キラル信号：アキラル・バックグラウンド比を 1:10 程度にまで改善することに成功した[1,2]。

本研究では、ROA 分光の感度を格段に高感度化するため、可視域白色レーザーという新しい光源を用いることで、新しい CARS-ROA システムの構築を行った。可視域白色レーザーを発生させるため、フォトニック結晶ファイバーと呼ばれる高非線形光ファイバーに近赤外及び可視の二色のパルスレーザーを入力した。ファイバー中で生じる種々の非線形光学効果により、分子指紋を捉えることの出来る幅広いスペクトル成分をもつ可視域白色レーザーを得ることが出来た。本光源を用いて proof-of-principle 的実験を行った。試料には分子液体の β ピネンを用いた。測定時間約 1 分で良好な信号対雑音比の CARS-ROA スペクトルを得ることに成功した。計算結果と比較したところ、両者はよく一致しており、本装置により CARS-ROA スペクトル測定がアーティファクト・フリーで行えていることがわかった。以上のように、可視域白色レーザーを用いることで、世界初の可視域 CARS-ROA システムの構築に成功した[3]。

【参考文献】

- [1] K. Hiramatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 109, 083901 (2012).
- [2] 筑波大学プレスリリース：“白色レーザーで分子の立体構造（キラリティ）を見る画期的新手法を開発”，2012年8月10日 (<http://www.tsukuba.ac.jp/public/press/120810.pdf>)
- [3] K. Hiramatsu *et al.*, Opt. Lett. 40, 4170-4173 (2015).