

高感度偏光敏感 CARS 分光装置の試作とキラル分子の ROA(Raman optical activity) 測定への応用

(東大院・理*, NCTU 分子科学研究所**) 平松 光太郎*, 瀧口宏夫*,**

[序]

1811年に Arago によって石英の光学活性が初めて発見されて以来、物質のキラリティーは様々な方面から研究がなされてきた。中でも ROA(Raman optical activity) は非常に強力な手法の一つであり、単純な分子のエナンチオマーを区別できるだけでなく、水溶液中でのタンパク質の構造解析を可能とする数少ない手段である。ROA によって得られる分子レベルの情報を用いて例えばタンパク質のミスフォールディングと特定の疾病の関連性が明らかにされた [1]。さらに、ROA をピコ秒程度の時間分解能で取得することができれば、タンパク質の機能が発現するメカニズムを理解する上で非常に意義深い。そのためには、通常的时间分解ラマン分光法と同様にパルスレーザーを用いて ROA スペクトルを取得する必要がある。しかし、ROA スペクトルの取得には右回りと左回り円偏光を入射したラマンスペクトルの差を取る必要がある。そのため、長時間に渡り安定な発振が可能な CW 発振のガスレーザーが光源として用いられており、安定性に劣るパルスレーザーで ROA を取得した報告は現在までのところ無い。本研究ではパルスレーザーを用いて CARS(Coherent anti-Stokes Raman scattering) による ROA の測定を試みた。

[理論と手法]

CARS は 3 次の非線形光学過程であり、波長の異なる 2 つの入射光 (それぞれの角振動数を ω_1, ω_2 とし、それぞれを ω_1 光、 ω_2 光と呼ぶ) に対して $2\omega_1 - \omega_2$ の角振動数を持った光が指向性よく、可干渉な光として生じる現象である。通常、液体等の等方的物質を CARS で分析する際には ω_1, ω_2 光、CARS 光を全て同一偏光とする配置、 ω_2 光、CARS 光を同一偏光としそれに対して ω_1 光を垂直に入射する配置でスペクトルを取得し、それ以外の配置では CARS 光は得られない。しかし、キラリティーを有する分子においてはそれ以外の配置においても微弱ではあるが CARS が得られると理論的に予測されている [2],[3]。本研究ではこの予測に基づき、 ω_1, ω_2 光を平行な偏光で入射した際にそれらと垂直方向な偏光として生じる CARS の観測を試みた。

[実験と結果]

図 1 に本研究で制作した装置の概略図を示す。 ω_1 光として 1064nm のモードロック Nd:YVO₄ レーザー (PicoTrain, High-Q Lasers; パルス幅 10ps, 繰り返し周波数 76MHz) を使い、 ω_2 光として、Nd:YVO₄ レーザーの第二高調波をポンプ光とした光パラメトリック発振器 (Levante emerald, APE Berlin) からのシグナル光を CH 伸縮モードに共鳴するように 805-815nm(ラマンシフト 2860cm^{-1} - 3020cm^{-1}) に調整して用いた。試料において ω_1, ω_2 光が縦偏光となるように $\lambda/2$ 板で偏光を調整した後、集光レンズの直前でグランレーザープリズムに通した。生じた CARS

光は $\lambda/4$ 板及びگران-テイラープリズムで横偏光のみを選択した後に分光器 (Acton SP2300, Princeton Instruments) で波長選択し、CCD(Acton 100BR, Printston Instruments) にて検出した。自作のプログラムにて光パラメトリック発振器の波長を上述の範囲で変化させながらスペクトルを取得し、それぞれのスペクトルをガウス関数にてフィットして横軸をその中心波長、縦軸を面積として CARS スペクトルを作成した。図 2 にサンプル前後の偏光子を垂直、平行にして取得した (-)- β -ピネンの CARS スペクトルを示す。平行配置については CARS 光を 1/100 に減光し、10ms の露光時間で取得、垂直配置については減光せずに 10sec の露光時間で取得した。露光時間、CARS 光の減光及び分光器の回折効率の偏光特性を考慮すると、垂直配置の CARS は平行配置の 10^{-5} 程度の強度であり、本装置によって $1:10^5$ の消光比で CARS スペクトルが得られた事を示している。垂直配置によって得られるキラルな分子の CARS は平行配置によって得られる CARS の $10^{-5} - 10^{-6}$ 程度の強度であると理論的に予測されており [3]、本装置の消光比を考えると平行配置と垂直配置では異なるスペクトル形を示すと考えられる。しかしながら、本研究で得られた 2 つのスペクトル形は良く一致しており、垂直配置で得られたスペクトルはキラリティー由来のものでは無いと考えられる。これは、理論的予想に反する結果であり、現在その理由を考察中である。

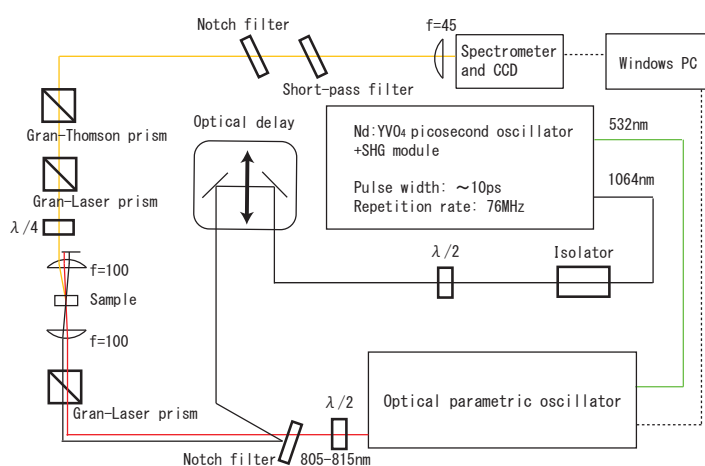


図 1 本研究で開発した光学系。光路を実線、電気信号を破線で表した。

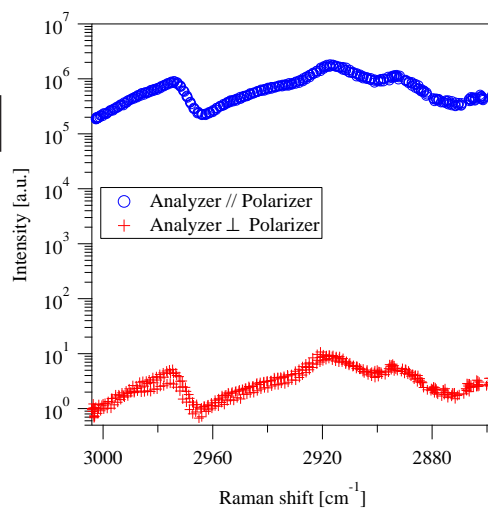


図 2 検光子を入射光偏光に対して垂直、水平配置とした際の (-)- β -ピネンの CARS スペクトル

参考文献

- [1] L. D. Barron, L. Hecht, I. H. McColl, and E. W. Blanch, *Mol. Phys.* 102, 731-744 (2004).
- [2] J. O. Bjarnason, H. C. Andersen, and B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* 72, 4132 (1980).
- [3] J. L. Oudar, C Minot, and B. A. Garetz, *J. Chem. Phys.* 76, 2227 (1982).