

液晶可変位相板を用いたキラル振動和周波分光

(広島大院・理¹, 広島大 QuLiS²) 石橋 孝章^{1,2}, 三好 和哉^{1,2}Chiral vibrational SFG spectroscopy
with a liquid-crystal variable retarder(Graduate School of Science¹ and QuLiS², Hiroshima University)
Taka-aki Ishibashi^{1,2} and Kazuya Miyoshi^{1,2}

【序】振動和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法は、二次の非線形光学過程に基づく振動分光法である。二次の過程の持つ「対称中心を持つ系に対して禁制」という選択率を生かし、界面選択的な測定手法として広く利用されている。一方で、系が光学活性である場合にも反転対称が破れ許容となるため、SFG 過程は対掌な分子などのキラリティの検出にも有効である。特に電子共鳴条件下では、キラルな分子がランダム配向したバルク層は振動 SFG 許容となり得るため、分子構造情報と密接に結びついた振動 SFG 分光によってキラリティが検出できる。しかし通常、非線形感受率のキラル項は、非キラル項の 2 桁から 3 桁小さい。このため、キラル信号の信頼性の高い定量的な検出が困難であった。この実験上の困難が、キラル振動 SFG 分光の応用と基礎理論の解明・確立の障害となっており、測定の容易化と精度向上が望まれている。この問題を克服する一つの方法として、位相差を自由に設定することができる液晶可変位相差板を用いた新しいキラル SFG の測定方法を提案し測定システムを試作し、キラルポルフィリン会合体薄膜に適用して適用しその有効性を検討した。

【測定原理】面内等方的試料のキラル SFG では、キラリティに由来する SFG 感受率の項 (キラル項) の大きさおよび符号 (または位相) を定めることが必要となる。(符号は鏡像異性体間で反転する。) 位相差板を使う方式においても様々な偏光配置をとった方式があり得るが、今回は検出 SFG 信号は P 偏光, 赤外プローブは P 偏光, 可視プローブは可変位相差板によって変調, という組み合わせで装置を構築した。可視プローブの偏光変調は、可変位相差板の軸の一方をプローブ入射面内となるように配置し、位相差板へ入射する可視プローブは偏光面が入射面から 45 度傾いた直線偏光とした。この場合、試料に入射する電場は $\vec{E}_1^{\text{VIS}} = (E_{\text{in}}^{\text{VIS}} / \sqrt{2})[\hat{p} + e^{i\phi}\hat{s}]e^{i(\vec{k}^{\text{VIS}} \cdot \vec{r} - \omega^{\text{VIS}}t)}$ となる、ここで \hat{p} と \hat{s} は P 偏光方向と S 偏光方向の単位ベクトルである。位相差板の位相差 ϕ に対する、検出される SFG 信号の強度は次のようになる：

$$I_{\text{SFG}}(\phi) \propto |\chi_{\text{PPP}} + \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}|^2 = |\chi_{\text{PPP}}|^2 + |\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|^2 + 2\text{Re}[\chi_{\text{PPP}}^* \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}] = |\chi_{\text{PPP}}|^2 + 2\text{Re}[\chi_{\text{PPP}}^* \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}] \quad (1)$$

ここで $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}$ と χ_{PPP} は非線形感受率のキラル項と非キラル項であり、 $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} \ll \chi_{\text{PPP}}$ と仮定している。上の式から、最大値と最小値の差が $4|\chi_{\text{PPP}}\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|$, 平均値が $|\chi_{\text{PPP}}|^2$, 最大値の位置

は $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}$ と χ_{PPP} の相対位相差であることがわかる．よって，SFG 信号は位相差 ϕ に対して測定すれば，キラル項の非キラル項に対する相対的な大きさと位相差を求めることができる．

【実験】TSPP ポルフィリン(Tetrakis-4-sulfonatophenyl-porphyrin)は酸性水溶性中で会合体を形成するが、キラルな酒石酸分子が共存すると会合体はキラルな構造となる．[1] 会合体液をガラス基板の上にキャストすることで作製した薄膜を測定試料とした．振動 SFG スペクトルは、可視プローブの波長可変性を有するマルチプレックス振動 SFG 分光装置で測定した．[2] 測定に用いた可視プローブ光の波長はこの試料に対して強いキラル SFG 信号を与える 518 nm を選択した．[3] 液晶可変位相板は Newport model 932 を使用した．

【結果と考察】赤外振動数 1300～1050 cm^{-1} の範囲について、位相差 ϕ は $-0.36\pi \sim 1.25\pi$ の範囲で変化させて振動 SFG スペクトルの測定を行った．この波数領域にあるポルフィリン会合体膜試料の比較的強度の大きい 4 つの振動バンド (1250, 1230, 1130, 1090 cm^{-1}) について (図 1), ピークの波数における信号強度を位相差に対してプロットしたグラフを図 2 に示す．SFG 信号強度が位相差に対して余弦関数的に変調しており、式 1 で予想される変調が観測されている．また添加する酒石酸を D 体から L 体にするとその符号がおおよそ反転しており、膜のキラリティを反映している．

【参考文献】

[1] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, J. Chem. Phys., 99, 4128 (1993).
 [2] T. Maeda, T. Ishibashi, Applied Spectroscopy, 61, 459 (2007).
 [3] T. Nagahara, K. Kisoda, H. Harima, M. Aida, T. Ishibashi, J. Phys. Chem. B, 113, 5098 (2009).

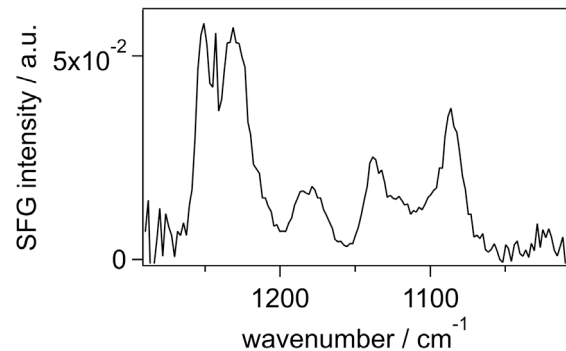


図 1. ポルフィリン会合体膜の振動 SFG スペクトル (D 酒石酸添加膜, 位相差 $\phi=0$ の場合)

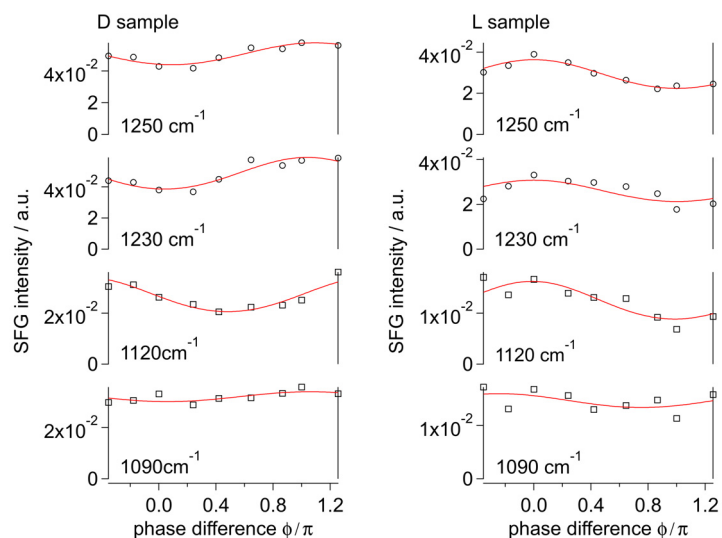


図 2. ポルフィリン会合体膜の SFG 信号強度の位相差 ϕ 依存性 (左 : D 酒石酸添加膜, 右 : L 酒石酸添加膜)