

CARS-ROA による分子キラリティーの観測

(東大院・理¹, 筑波大院数物², 独・マックスプランク研³, 東大院・総合⁴, NCTU 分子科学研究所⁵)平松 光太郎¹, 加納 英明², 奥野 将成³, 永田 敬⁴, 濱口 宏夫⁵

Observation of molecular chirality by CARS-ROA

(The Univ. of Tokyo¹, Univ. of Tsukuba², Max Planck Institute³, The Univ. of Tokyo⁴, NCTU⁵)
Kotaro Hiramatsu¹, Hideaki Kano², Masanari Okuno³, Takashi Nagata⁴, Hiro-o Hamaguchi⁵

【序】ラマン光学活性 (ROA) は右回りと左回りの円偏光を照射した際のラマンスペクトルの差によって与えられ、キラリル敏感な振動分光法として分子の絶対立体構造の決定に広く用いられている。本研究では、コヒーレントアンチストークスラマン分光を用いた新しいラマン光学活性測定手法 (CARS-ROA) を開発した^[1]。開発した装置を用いて、(±)-β-ピネンの CARS-ROA スペクトルを取得した。また、得られた(-)-β-ピネンの CARS-ROA スペクトルと自発ラマン散乱を用いて得られる前方散乱 ROA スペクトルを比較することで CARS-ROA の可能性を議論した。

【理論と手法】CARS 過程で用いる入射電場の偏光を互いに平行とした際、サンプルがキラリルな場合のみ、入射光とは垂直な偏光を持った CARS 電場が生じるとの理論的な予想が報告されている^[2,3]。これは、入射電場を $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$, CARS 電場を \mathbf{E}_{CARS} とし、 $E_{\text{CARS}}^i = \chi_{ijkl}^{3,\text{eff}} E_1^j E_2^k E_1^l$ で定義される 3 次の有効非線形感受率テンソル成分を用いて以下のように書ける。

$$\chi_{1111}^{3,\text{eff}} = \chi_{1111}^{\text{NR}} + \chi_{1111}^{\text{R}}, \quad (1)$$

$$\chi_{2111}^{3,\text{eff}} \approx \chi_{2111}^{\text{NR}} - \frac{i\Delta(0^\circ)}{2} \chi_{1111}^{\text{R}}, \quad (2)$$

ここで、 $\Delta(0^\circ) = I_{\text{R}}(0^\circ) - I_{\text{L}}(0^\circ) / I_{\text{R}}(0^\circ) + I_{\text{L}}(0^\circ)$ は前方ラマン散乱で測定される CID (Circular intensity difference) であり、サンプルがキラリルの場合のみノンゼロの値を持ち、そのスペクトルから分子の絶対立体構造に関する豊富な情報を得ることができる。通常、キラリル分子に関して $\Delta(0^\circ)$ の値は 10^{-3} 程度であるため、キラリル由来の CARS 信号の強度はアキラリル由来の CARS 信号に比べて 10^6 倍程度と見積もられる。

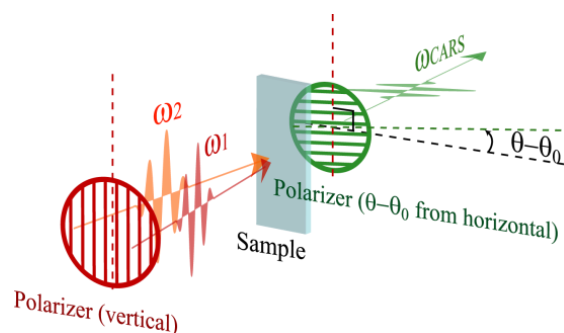


図 1 CARS-ROA における偏光配置

本研究では強大なアキラリル由来の CARS 信号の一部をローカルオシレータ (LO) として用いることで、微弱なキラリル由来の CARS 信号を増幅して観測する事を試みた。図 1 に示した偏光配置で CARS の測定を行った際に得られる信号強度は

$$I(\omega_1 - \omega_2, \theta) \propto |\cos(\theta - \theta_0) \chi_{2111}^{3,\text{eff}} + \sin(\theta - \theta_0) \chi_{1111}^{3,\text{eff}}| \\ = \cos^2(\theta - \theta_0) |\chi_{2111}^{3,\text{eff}}|^2 + \sin^2(\theta - \theta_0) |\chi_{1111}^{3,\text{eff}}|^2 + 2 \cos(\theta - \theta_0) \sin(\theta - \theta_0) \text{Re}(\chi_{2111}^{3,\text{eff}*} \chi_{1111}^{3,\text{eff}}), \quad (3)$$

と表わされる。各項の θ 依存性の違いから偏光分解 CARS 測定によってヘテロダイン項である第 3 項を抜き出す事が可能である。第 3 項を計算するとヘテロダイン項のスペクトルは以下のように前方散乱における ROA スペクトルと同じ形になる。ヘテロダイン検出を行う事で、LO によるキラリル信号の

増幅のみでなく、 $\Delta_i(0^\circ)$ の符号の測定も可能となり、キラル分子の絶対立体配置の決定が可能となる

$$\text{Re}(\chi_{2111}^{3,\text{eff}*} \chi_{1111}^{3,\text{eff}}) = \sum_{i=1}^n \frac{\chi_{2111}^{\text{NR}} \Delta_i(0^\circ) A_i \Gamma_i}{(\Omega_i - \omega_1 + \omega_2)^2 + \Gamma_i^2}. \quad (4)$$

実際には、前もって実験的に求めた θ_0 から $\pm\theta_1$ だけ検光子をずらして得られる CARS スペクトルの差を取ることで CARS-ROA スペクトルの取得が可能である。

【結果と考察】 図 2 に(+)- β -ピネンと(-)- β -ピネンの

CARS-ROA スペクトルを示す。717 cm^{-1} と767 cm^{-1} に光学異性体に対応した逆向きのピークが観測された。また、図 3 に(-)- β -ピネンの CARS, CARS-ROA および自発ラマン、自発 ROA スペクトル^[4]を示す。

CARS-ROA スペクトルが従来の自発 ROA スペクトルとよく一致していることがわかる。自発 ROA において、アキラルバックグラウンドであるラマンとキラル由来の ROA 信号の強度比は分子に固有な定数 $\Delta(0^\circ)$ によって決まっており、 $1:10^3$ 程度である。一方、CARS-ROA においては、アキラルバックグラウンドと CARS-ROA 信号の強度比は図 3 からおよそ 1:10 程度と見積もられる。これは(3)式の第 2 項と第 3 項の比によって決まり、 θ を変更することで実験的に制御可能である。ROA スペクトルのノイズは自発 ROA においても CARS-ROA においてもアキラルバックグラウンド由来のノイズによって支配される。そのため、ROA スペクトルの S/N 比 SNR_{ROA} は

$$\text{SNR}_{\text{ROA}} = \text{SNR}_{\text{achiral}} \times I_{\text{chiral}} / I_{\text{achiral}}$$

で決定される。ここで、 $\text{SNR}_{\text{achiral}}$ はアキラルバックグラウンド（ラマン及び CARS スペクトル）の S/N 比、 I_{chiral} 、 I_{achiral} は ROA 及びアキラルバックグラウンドの信号強度である。本手法では偏光の精密な制御によって $I_{\text{chiral}} / I_{\text{achiral}}$ を従来の自発 ROA に比べ 100 倍程度改善することに成功した。それによって、これまでの ROA 測定に用いられてきた連続発振レーザーに比べ、強度変動の大きなパルスレーザーを用いても ROA 測定が可能になったものと考えられる。

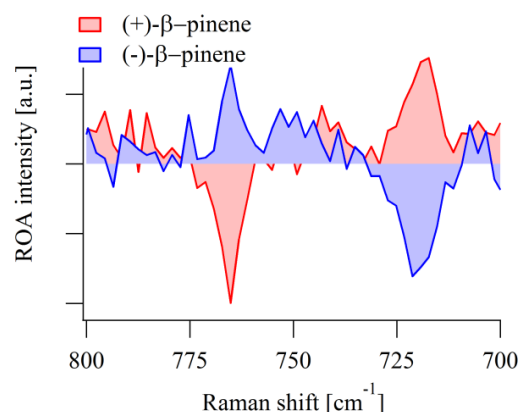


図 2 $\theta = \theta_0 \pm 0.075^\circ$ での CARS の差として得られた(±)- β -ピネンの CARS-ROA スペクトル。

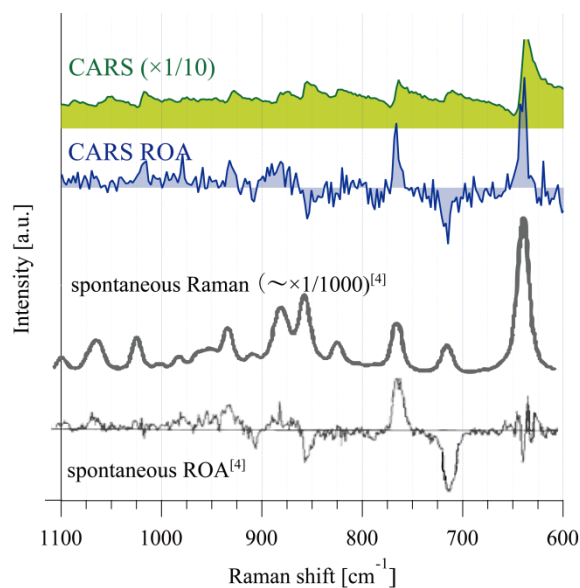


図 3 (-)- β -ピネンの CARS、CARS-ROA、ラマン、ROA スペクトル

参考文献

- [1] K. Hiramatsu, M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. Hamaguchi, *Phys. Rev. Lett.* in press(2012).
- [2] J. L. Oudar, C. Minot, and B. A. Garetz, *J. Chem. Phys.* 76, 2227 (1982).
- [3] J. O. Bjarnason, H. C. Andersen, and B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* 72, 4132 (1980).
- [4] L. D. Barron, L. Hecht, A. R. Gargaro, and W. Hug, *J. Raman Spectrosc.* 21, 375-379 (1990).