

## CARS 分光干渉法によるラマン光学活性の観測

(東大院・理<sup>1</sup>, 筑波大・数理<sup>2</sup>, 東大院・総合<sup>3</sup>)

平松 光太郎<sup>1</sup>, 加納 英明<sup>2</sup>, 永田 敬<sup>3</sup>

### Raman optical activity measured by CARS spectral interferometry

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>3</sup>)

Kotaro Hiramatsu<sup>1</sup>, Hideaki Kano<sup>2</sup>, Takashi Nagata<sup>3</sup>

【序】 ラマン光学活性 (ROA) 分光法はタンパク質等の生体分子の 3 次元的構造を鋭敏に反映したスペクトルを与えるため、生体分子の構造解析に広く用いられている。ROA 分光法は X 線結晶構造解析や NMR 分光法と比べ、より多種の生体分子を水溶液として簡便に測定できる上、速い化学交換速度を持つ系に関してもそれぞれの化学種を区別して測定できるという利点を有している。ROA 分光法をポンプ・プローブ法等の時間分解測定法と組み合わせる事ができれば、ピコ秒～マイクロ秒の時間で構造変化する生体分子のダイナミクスが研究可能となる。しかしながら、その信号強度の弱さから時間分解 ROA 測定はこれまでのところ実現していない。我々は、これまでの研究でコヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)を用いた ROA 分光法(CARS-ROA)を開発し、時間分解 ROA への端緒を開いた[1]。当初、我々はサンプルから生じる双極子許容な CARS 光をローカルオシレータ (LO) として用いたヘテロダイン検出法により CARS-ROA 測定を行った。本研究では、外部リファレンスで発生させた CARS 光を LO として用いる手法を新たに開発し、従来法との比較を行った。

【理論と手法】 本研究で開発した CARS 分光干渉計を図 1 に示す。Nd:YAG マイクロチップレーザー (浜松ホトニクス, パルス幅: 400 ps, 波長: 1064 nm, 繰り返し: 25 kHz, 出力: 600 mW) からの出力を 2 つに分け、一方はそのまま狭帯域な  $\omega_1$  光として、他方はフォトニック結晶ファイバーに導入し得られるスーパーコンティニューム光を  $\omega_2$  光として用いた。これらの入射光を偏光ビームスプリッターで 2 つのアームに分岐し、Mach-Zehnder 型の干渉計を構築した。それぞれのアームでの偏光配置は図 2 に示す通りである。サンプルとリファレンスで発生した CARS 光はピエゾステージで一定の光学遅延  $\tau$  を経たのち、ビームスプリッターで合波した。ビームスプリッターの透過成分と反射成分を CCD カメラの別のビニングエリアで同時に測定した。サンプルとリファレンスから発生した CARS 光同士が干渉することによってスペクトル上に干渉縞が観測される。干渉縞が  $\text{Re}[\exp(i\omega\tau)]$  によって決まることに注意し、以下の手順で干渉成分を抽出した。

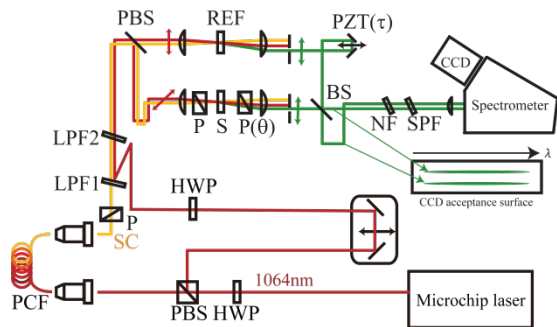


図 1: interferometric CARS-ROA 装置図

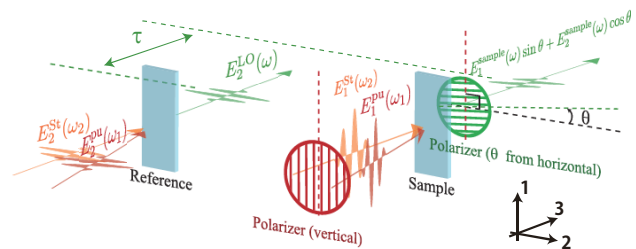


図 2: サンプル周辺の偏光配置

1. ビームスプリッターの透過、反射成分の差スペクトルをとる 2.  $\tau = \tau_0 + \Delta rn$ のように遅延時間を変調して測定を繰り返し、データ番号 $n$ でフーリエ変換を行い変調成分を抽出する 3. スペクトル領域で逆フーリエ変換を行い、 $t = \tau_0$ 成分のみをフィルター関数で抽出し、フーリエ変換でスペクトルを得る。上記の手順によって $S(\omega, \theta) = [\sin \theta \chi_{1111}^{\text{sample}}(\omega) + \cos \theta \chi_{2111}^{\text{sample}}(\omega)] e^{i\omega\tau_0}$ の複素スペクトルを得ることができる。ここで $\omega$ は測定される CARS 光の角周波数、 $\theta$ は図 2 で定義される検光子の角度、 $\chi_{ijkl}^{\text{sample}}(\omega)$  はサンプルの 3 次非線形感受率テンソルである。

【結果と考察】 装置の原理検証として、(-)- $\beta$ -pinene をサンプルとして測定を行った。 $\theta = 0.000^\circ, \theta = \pm 0.125^\circ$ のときの干渉項スペクトルの絶対値を図 3 にそれぞれ示す。 $\theta = \pm 0.125^\circ$ のとき、絶対値のスペクトルは $|\chi_{1111}^{\text{sample}}|$ に比例していると考えてよく、通常の CARS 強度の平方根のスペクトルに等しい。一方 $\theta = 0.000^\circ$ のとき、絶対値のスペクトルは $|\chi_{2111}^{\text{sample}}|$ に比例しており、分子がキラルの場合のみゼロでないスペクトルが観測される。 $|\chi_{1111}^{\text{sample}}|$ スペクトルでは全てのピークが同じ分散型をしているのに対し、 $|\chi_{2111}^{\text{sample}}|$ スペクトルでは分散型の符号がピークによって異なって観測された。磁気双極子及び電気四重極子相互作用を考慮して感受率を計算すると $\chi_{2111} = \chi_{2111}^{\text{NR}} - \frac{i\Delta(0^\circ)}{2} \chi_{1111}^{\text{R}}$ となることが知られている [1]。ここで $\Delta(0^\circ)$ は前方散乱の ROA で観測される CID(circular intensity difference)である。このことから、 $|\chi_{2111}^{\text{sample}}|$ スペクトルのピークによるバンド形の違いは $\Delta(0^\circ)$ の正負に対応していることが分かる。分子のキラリティーに由来する $\chi_{2111}^{\text{sample}}$ スペクトルを直接観測したのは本研究が初めてである [2]。また、 $\text{Im}(\chi_{2111}^{\text{sample}})$ 及び $\pm \text{Im}(\chi_{1111}^{\text{sample}})$ スペクトルを比較することによって、振動共鳴の無い部分においては、干渉縞の位相が $\mp \pi/2$ ずれていることがわかった。これは、 $\chi_{2111}^{\text{NR}}$ が虚数であることを示しており、また、その振幅から $\chi_{2111}^{\text{NR}}/\chi_{1111}^{\text{NR}} \approx -9 \times 10^{-5}i$ と見積もられる。振動共鳴部の 1111 成分と 2111 成分で $\pm \pi/2$ の位相のずれがあることを考えると非共鳴部分においても同様の位相ずれがあるとするこの結果は妥当である。ただ、実際には光学旋光分散(ORD)によって $\chi_{2111}$ の測定に $\chi_{1111}$ が多少混入してくるため、観測される

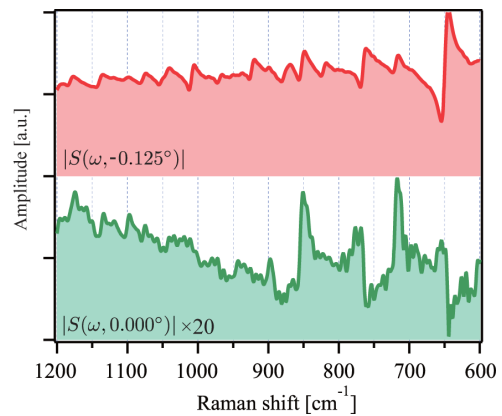


図 3:  $\theta = 0.000^\circ, \pm 0.125^\circ$ のときに得られる(-)- $\beta$ -pinene の干渉成分のスペクトルの絶対値

$\chi_{2111}^{\text{NR}}/\chi_{1111}^{\text{NR}}$ は純虚数とはならない。ORD による $\chi_{1111}$ の混入は ROA スペクトルを計算する際、図 4 上のスペクトルに見られるようなブロードなバックグラウンドを与える。そこで、上記の物理的考察から $\chi_{2111}^{\text{NR}}/\chi_{1111}^{\text{NR}}$ が純虚数であると仮定することで、ORD 由来のバックグラウンドを定量的に補正し、フラットなベースラインを持つ ROA スペクトルを得ることができた。(図 4 下)

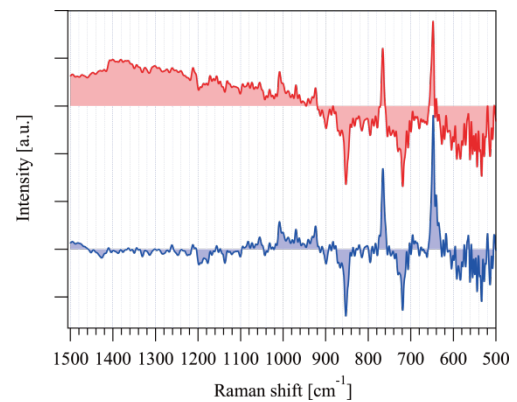


図 4: 得られた ROA スペクトル, ORD 由来のバックグラウンドの上:補正前, 下:補正後

## 参考文献

- [1] K. Hiramatsu, M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. Hamaguchi, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 083901 (2012).  
 [2] K. Hiramatsu, H. Kano, and T. Nagata, *Optics Express*, **21**, 13515 (2013).