

ヘテロダイン検出キラル振動和周波発生分光法

(筑波大院・数理物質) ○奥野将成、石橋孝章

Heterodyne-detected chiral vibrational sum frequency generation spectroscopy

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

○Masanari Okuno and Taka-aki Ishibashi

【序】新たなキラル物質の振動分光法として、近年キラル振動和周波発生分光法 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) が大きな注目を集めている。キラル分子を検出・分析する振動分光法として、振動円二色性 (VCD) およびラマン光学活性 (ROA) があり、たんぱく質などの生体分子の 3 次元的構造に関する情報を得るために広く用いられている。しかし VCD や ROA は、電気四重極子遷移および磁気双極子遷移を用いた分光法であるため、信号強度が極めて小さいという問題がある。また、右回りと左回り円偏光を試料に照射した際の微小な信号の差を検出するために、微小なキラル信号は大きなアキラル信号に容易に埋没してしまう。一方、キラル VSFG 分光法は電気双極子遷移に基づく手法であるため、大きな信号強度が得られる。また、特定の偏光配置を用いることによってキラル信号のみを選択的に検出することが可能である。このようにキラル VSFG 分光法は高い検出感度を持ち、これまで単分子膜のキラリティーの検出が報告されている[1]。本研究では近年開発されたヘテロダイン検出 VSFG をキラル VSFG 分光法に拡張し、従来法では得られなかった分子のキラリティーに関する情報を得ることに成功した[2]。

【原理と実験】SFG は反転対称性が破れた系から発生するため、系が光学活性である場合にも VSFG 信号を得ることができる。キラル VSFG における重要な性質は、キラル信号を与える二次非線形感受率 $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ の符号 (位相) がエナンチオマー同士、すなわち右手系・左手系のキラル分子で反転することである。信号のヘテロダイン検出を行うことによって、VSFG 信号電場の位相を知ることができ、 $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ の位相を決定することができる。これは、ヘテロダイン検出によってエナンチオマー同士を区別できることを意味している。

図 1 に本研究で開発したヘテロダイン検出キラル VSFG 分光装置の装置図を示す。本研究では局部発振器 (Local Oscillator: LO) として y-cut 水晶板から発生した SFG 信号を用いた。y-cut 水晶は異方性を持つため、キラル信号を測定する偏光配置においても LO として十分な SFG 信号を発生させることができる。

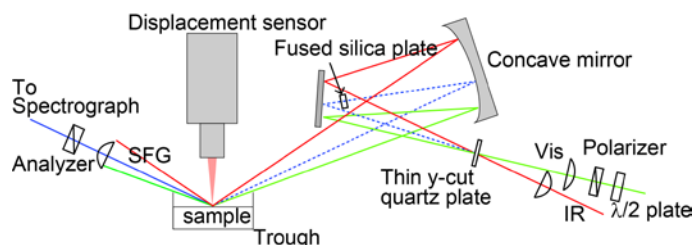


図 1 ヘテロダイン検出キラル VSFG 分光装置の装置図

【結果と考察】開発した装置の評価のため、R-, S-リモネンおよびラセミ体を測定した。図 2

にアキラルな信号を与える SSP (左から VSGF 信号, 可視光, 赤外光の偏光を表す) および PPP 偏光配置で測定して得られた虚部スペクトルを示す。CH 伸縮振動に由来する振動バンドが観測されている。R-, S-リモネンおよびラセミ体から得られたスペクトルが、よく一致していることがわかる。

次に図 3 にキラルな信号を与える PSP 偏光配置で測定して得られた二次非線形感受率の虚部および実部を示す。虚部から明らかのように、ラセミ体からはほとんど信号が検出されていないのに対し、R-, S-リモネンからは明確な振動共鳴信号が検出されている。またそれらの信号は符号が逆転しており、分子のキラリティーを反映している。さらに、PSP スペクトルは SSP および PPP スペクトルと形状が全く異なっており、PSP スペクトルが、アキラル信号の「漏れ」でなく、キラル信号であることを示している。このように、キラル VSGF 信号をヘテロダイン検出することで $\chi_{\text{chiral}}^{(2)}$ スペクトルを位相を含めて決定し、エナンチオマーを区別することに成功した。なお、測定データを受感率スペクトルに変換する際に、キラル信号の由来が界面かバルク相かということについての情報が必要である。これは、電気双極子近似ではバルク相に由来する SFG 信号電場と界面に由来する SFG 信号電場の位相が $\pi/2$ 異なるからである。本研究ではキラル信号がバルク相に由来するという仮定に基づいて解析を行い、図 3 の結果を得た。

得られた虚部を見ると、振動共鳴に由来するバンドが観測されており、実部には分散形のスペクトルが得られたことから、先の仮定が正しいことが示された。すなわち、反射配置でリモネンから得られたキラル VSGF 信号は、界面ではなくバルク相に由来する、ということが見出された。これは信号電場の絶対値二乗を観測する従来法では得られない情報であり、本研究で初めて得られた情報である。さらに、ヘテロダイン検出を行うことによって検出感度の大幅な向上に成功した。従来のホモダイン法では反射配置、非電子共鳴条件下でリモネンからのキラル信号を得ることは非常に困難であった[3]。本研究では同様の条件で、十分な信号/ノイズ比を持ったキラル VSGF スペクトルが観測されている。これは、適切な強度の LO によって微弱なキラル VSGF 信号が増幅された結果である。

【参考文献】

- [1] M. A. Belkin and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 213907 (2003).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, DOI: 10.1021/jz501158r.
- [3] M. A. Belkin, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4474-4477 (2000).

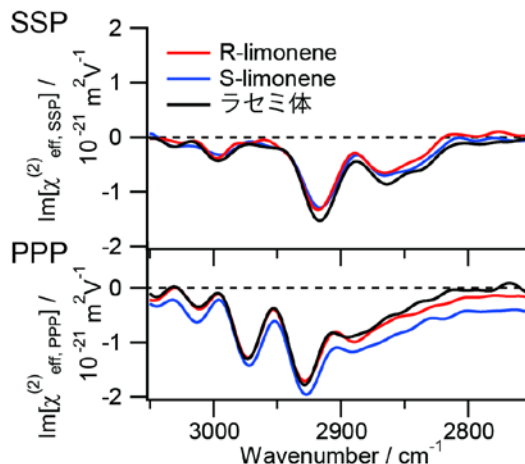


図 2 SSP (上) および PPP 配置 (下) で得られた虚部スペクトル

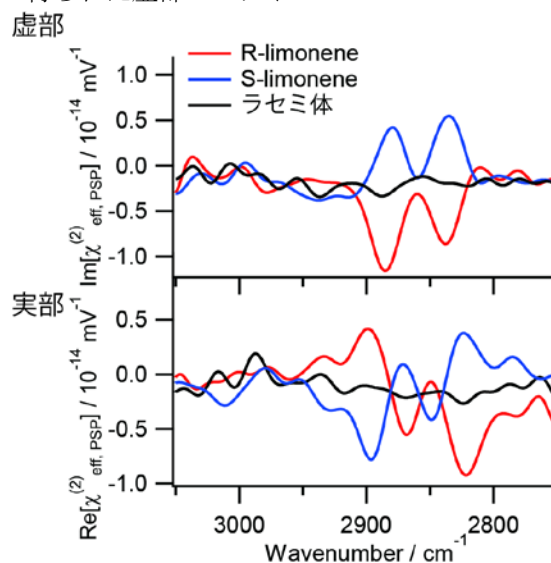


図 3 PSP 偏光配置で得られた二次非線形感受率の虚部 (上) および実部 (下)