

フェムト秒パルスを光源とした広帯域 CD/ORD スペクトルの測定

(東大院・理¹, 東大院・総合²) ○平松 光太郎¹, 永田 敬²

Broadband CD/ORD spectroscopy with femtosecond laser source

(The Univ. of Tokyo) ○Kotaro Hiramatsu and Takashi Nagata

円二色性 (CD) 分光法などのキラル敏感な分光法は、小さなキラル分子の絶対立体配置の決定や、タンパク質や DNA といった生体分子の溶液中での 3 次元的構造の解析に広く用いられている。時間分解 CD 分光法を用いれば従来の過渡吸収分光では観測できない、過渡種の立体構造に関する豊富な知見が得られると期待される [1]。しかしながらその測定の難しさから、これまでのところ少数の時間分解 CD 分光測定が報告されているのみである。従来の CD 分光では右回りと左回りの円偏光を入射した時の僅かな (1/1000 程度) 吸光度の違いを測定するため、一般に連続光源に比べ安定性に劣るフェムト秒レーザーでは測定の感度向上が困難であった。このような困難を克服する手法として、最近 Cho らは分光干渉法を用いた新しい CD 及び旋光分散 (ORD) 測定手法を提案し、定常状態の CD スペクトルを 780 - 820 nm の波長域で測定し、原理検証を行った [2]。本研究では Cho らの手法を拡張し、測定波長を 400 - 700 nm に広帯域化するとともに、実際にポンププローブ法と組み合わせることでフェムト秒時間分解 CD/ORD スペクトルを測定した。

本研究で開発したフェムト秒時間分解 CD/ORD 分光計の概略を図 1 に示す。フェムト秒パルスを水に集光することで発生した白色光を CD/ORD 分光のプローブ光として用いた。プローブ光は偏光ビームスプリッターで 2 つに分け、片方をサンプルへの入射光として、他方をサンプル透過光の位相測定のためのローカルオシレータ (LO) として用いた。直線偏光としてサンプルに入射されたプローブ光はサンプルの CD/ORD によって入射偏光と直交する偏光成分が発生する。CD は入射光と位相が $\pm\pi/2$ ずれた成分として、ORD は入射光と同位相あるいは逆位相の成分として観測される。サンプルの透過光を LO と合波したのちに、偏光プリズムで入射偏光に平行及び垂直な偏光成分に分離し、それぞれを CCD の別のラインで測定した。信号光と LO との干渉によって生じるスペクトルの縞模様を解析することによって広帯域な CD/ORD スペクトルを一度に得ることができる。開発した装置を用いて測定した定常状態の Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺ 水溶液の CD スペクトルを図 2 に示す。市販の CD 分光計を用いて測定した CD スペクトルと良く一致しており、400 - 700 nm の波長域において、フェムト秒パルスを光源とする CD 測定が実現していることが分かる。

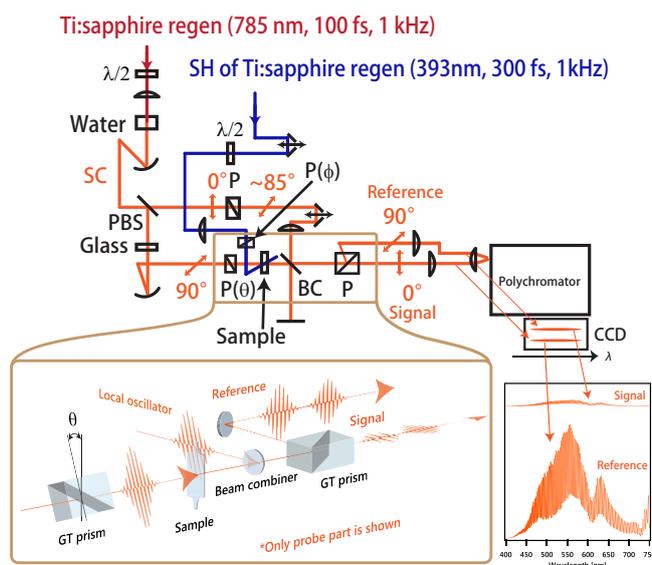
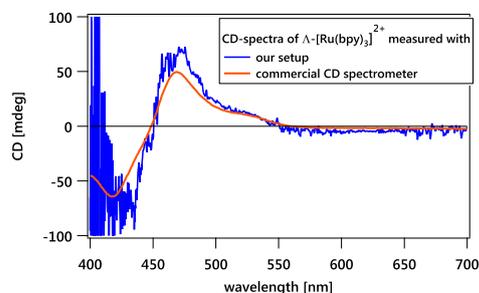


図 1 フェムト秒時間分解 CD/ORD 分光装置

図 2 Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺ 水溶液 (1mM) の CD スペクトル, 赤:市販の分光計で測定したスペクトル, 青:今回開発した装置で測定したスペクトル

時間分解測定においては、393 nm の直線偏光フェムト秒パルスを用いた。ポンプ光の偏光角に依存してサンプルに異方性が誘起されるため、CD/ORD と同じ位相成分 (スペクトルの虚部/実部) にそれぞれ直線二色性 (LD)/直線複屈折 (LB) 由来の信号が混ざって観測される。CD/ORD を選択的に測定するためにはポンプ偏光をプローブ偏光と平行に調整し、誘起された LD/LB によってプローブ偏光が変化しないようにする必要がある。実際には、サンプルの直前でポンプ偏光とプローブ偏光が平行であっても CD/ORD によってサンプル伝搬中に偏光が変化するため、ポンプ及びプローブ光を同じ偏光子を用いて調整するのみでは不完全である。本研究ではポンプ偏光をプローブ偏光と独立に変化させながら、サンプルからの LB の寄与が最小となるような配置を決定し、時間分解 CD/ORD の測定を行った。逆に、ポンプ偏光とプローブ偏光を十分大きく取ることによって時間分解 LD/LB の測定も可能である。水の時間分解 LB を測定することでプローブ光のチャープ構造を補正するとともに、時間分解能を 300 fs と見積もった。

測定した Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺ 水溶液の時間分解 LD, LB, CD, ORD スペクトルを図 3 に示す。これは、干渉分光法を用いた時間分解 CD/ORD 測定の初めての例である。 Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺ は励起後、短寿命の 1 重項 ¹MLCT 状態を経て、100 fs 以内に長寿命 (~600 ns) の ³MLCT 状態に項間交差することが知られている [3]。今回測定した過渡スペクトルにおいても、500 fs 以降ではスペクトルの変化は観測されず、基底状態のブリーチと ³MLCT の LD, LB, CD, ORD が観測されているものと考えられる。特に過渡 CD スペクトルにおいては、500 fs 以降では基底状態の CD のブリーチのみが観測されており、過去のナノ秒の時間分解 CD 測定の結果と整合する [4]。一方、時間原点付近では CD/ORD において基底状態のブリーチとは異なる形状の過渡スペクトルが観測された。これらのスペクトルは時間原点付近における過渡 LD/LB スペクトルと形が異なるため、ポンプ光の制御が不十分なために発生した異方性由来の信号の混入ではないと考えられる。発表では時間原点付近での信号の定量的な解析を行い、その帰属を議論する。

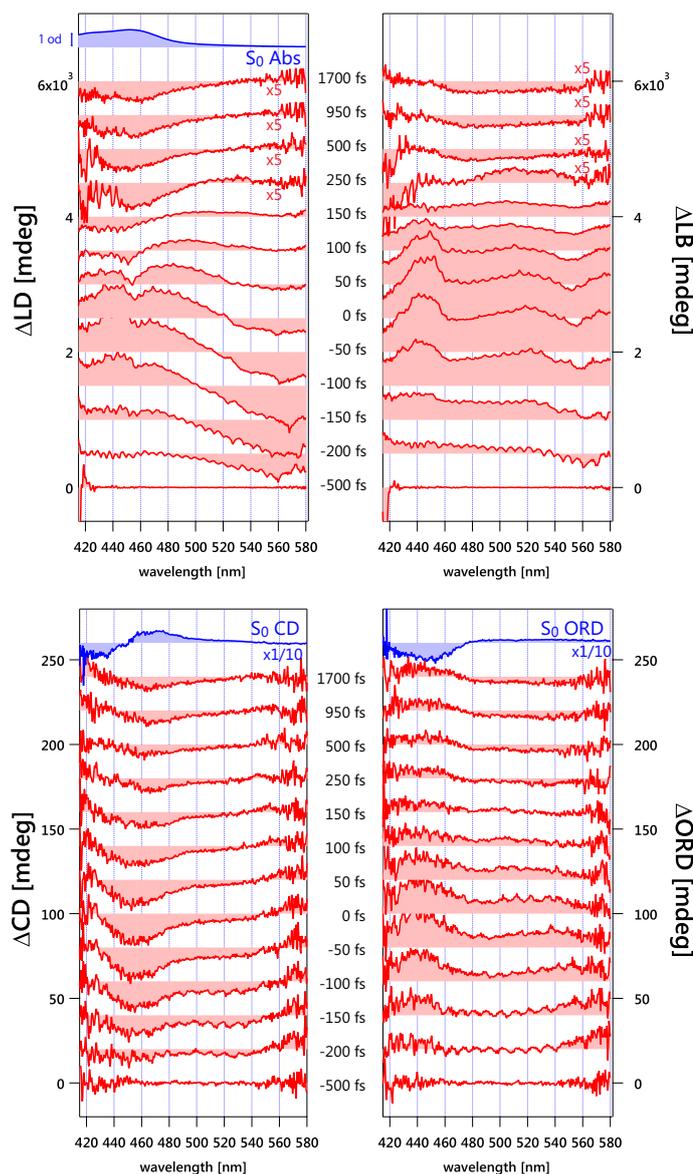


図 3 Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺ 水溶液 (1mM) の過渡 LD(左上), LB(右上), CD(左下), ORD(右下) スペクトル. 過渡 LD/LB に関してはポンプ偏光をプローブ偏光から 2.5° 傾けて測定した。

【参考文献】 [1] J. Meyer-Ilse, D. Akimov, and B. Dietzek, *Laser Photonics Rev.* **7**, 495 (2013). [2] I. Eom, S. Ahn, H. Rhee, and M. Cho, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 103901 (2012). [3] A. Juris *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988). [4] J. S. Gold, S. J. Milder, J. W. Lewis, and D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8285 (1985).