

透過配置での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 in the transmission geometry

○Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 We have developed heterodyne-detected chiral vibrational sum frequency generation (HD-chiral VSFG) spectroscopy in the transmission geometry for the first time. The transmission geometry has longer coherence length than the reflection geometry by several tenfold, improving detection limit and enabling short time acquisition for bulk samples. We have applied the method to neat liquid of limonene and successfully distinguished enantiomers in the PSP and SPP polarization combinations, which are both chiral specific. It should be emphasized that the exposure time to obtain a spectrum is only 1 second, while several tens of minutes are required for the same sample in the reflection geometry. HD-chiral VSFG spectroscopy in the transmission geometry can be used as a sensitive tool for detecting and distinguishing chirality of bulk samples.

【序】キラル振動和周波発生分光法 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) は、SFG 信号が反転対称性の破れた系からのみ発生する性質を用いたキラル敏感な振動分光法である。キラル分子を検出・分析する振動分光法として広く用いられている振動円二色性 (VCD) およびラマン光学活性 (ROA) と比べ、大きな信号強度が得られ、バックグラウンドフリーな分光手法であることから、キラル VSFG 分光法は高感度なキラル敏感な分光手法である。我々はこれまでに、キラル VSFG 分光法にヘテロダイン検出を適応したヘテロダイン検出 (HD-) キラル VSFG 分光法を開発し、電子共鳴条件下における信号発生メカニズムの解明や、有機液体、キラリティーを有する両親媒性分子の水上単分子膜、らせん構造を持つポリマー薄膜などへ応用を行い、キラリティーの検出およびエナンチオマーの区別に成功してきた[1~4]。これまで我々が開発した装置では反射配置で信号を検出していた。一方、キラルなバルク相の検出では、VSFG 信号が発生する領域であるコヒーレンス長が重要であるが、反射配置ではわずか数 10 nm 程度しかない。本研究で我々は、透過配置の HD-キラル VSFG 分光法を開発し、コヒーレンス長を数 μm に伸長することで、バルク相のキラリティーの高感度検出を実現した。

【実験】 Fig. 1 に本研究で開発した透過配置のヘテロダイン検出キラル VSFG 分光装置の概略図を示す。本研究では局所発振器として y-cut 水晶を用い、局所発振器電場

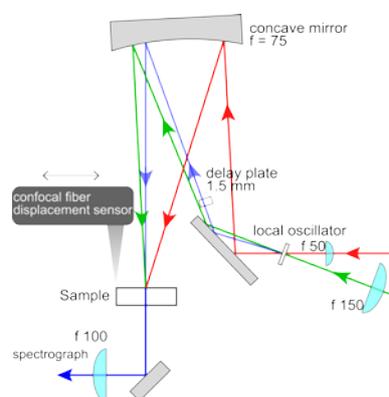


Fig. 1 Experimental schematics of HD-chiral VSFG spectrometer in transmission

は試料上面の空気/液体界面に垂直に入射するようにした。本研究で測定したリモネンの純液体は、石英製のシャーレに入れて測定を行った。発生した VSFG 信号光は試料を透過したものを集光し、偏光子やフィルターを通し、分光器へ導入し、CCD 検出器で検出した。VSFG 過程の可視光に 630 nm のピコ秒狭帯域光を、赤外光に中心波長 3.3 mm のフェムト秒広帯域光を用いた。それぞれの出力は、5 mW および 3 mW (繰り返し周波数 1 kHz) である。キラリティーを特異的に検出可能な PSP (左から VSFG 光、可視光、赤外光の偏光を表す) および SPP 偏光配置を用いた。バルク相の試料を測定するために有利な条件となる実験配置をフレネル係数から検討し、可視光の入射角度を 3°、赤外光の入射角度を -15° とした。

【結果・考察】 Fig. 2 に PSP 偏光配置において、R および S 体のリモネン純液体およびそれらのラセミ体から得られた二次非線形光学感受率の虚部スペクトルを示す。R 体および S 体からは CH 伸縮振動に由来する振動バンドが明瞭に観測され、また R 体と S 体の振動バンドの符号が反転している。また、これらと比べてラセミ体からの信号は微弱であることがわかる。このように、透過配置においてもヘテロダイン検出を行うことで、エナンチオマーを区別することができた。また、これらのスペクトルは露光時間 1 秒のスペクトルを 10 回平均したものであり、1 秒の試料測定時間でも十分な信号・ノイズ比を持ったスペクトルを得ることができた。従来の反射配置での HD-キラル VSFG 測定では、コヒーレンス長が短いため、同じ試料の測定に 10 分程度を必要としたが、透過配置を採用することで、コヒーレンス長が数 10 倍伸長され、信号検出感度が著しく向上した。

Fig. 3 に SPP 偏光配置において同じ試料を測定して得られた虚部スペクトルを示す。PSP 偏光配置と同様に、エナンチオマー同士で符号が反転し、ラセミ体からはほとんど信号が得られていない。また、参照試料である z-cut 水晶からの信号の符号を考慮することで、二つの偏光配置から各エナンチオマーについて同じ符号の信号が得られた。このように、従来法と比較して著しく短時間でキラリティーを敏感に反映する信号を明瞭に得ることに成功した。透過配置による HD-キラル VSFG 分光法は、キラリティーを持つバルク相に対する強力な手法となりうると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2874-2878 (2014).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 9947-9954 (2015).
- [3] M. Okuno and T. Ishibashi, *Anal. Chem.*, **87**, 10103-10108 (2015).
- [4] M. Okuno, et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11241-11250 (2017).

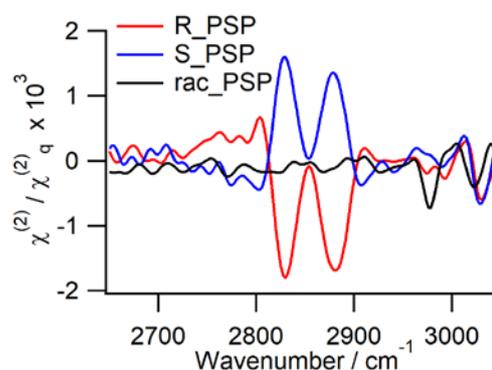


Fig. 2. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra of R-, S-limonene and the racemic mixture in the PSP polarization combination. Red, blue, and black lines correspond to spectra of R-, S-limonene, and the racemic mixture.

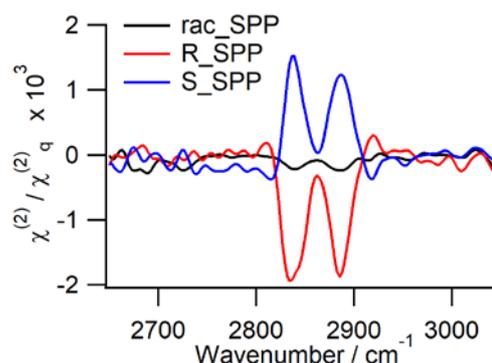


Fig. 3. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra of R-, S-limonene and the racemic mixture in the SPP polarization combination. Red, blue, and black lines correspond to spectra of R-, S-limonene, and the racemic mixture.