2Dp14

らせん状共役系ポリマーの Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy

(科技団・横山液晶微界面プロジェクト) 大江昌人・横山浩 (筑波大・物質工)萬谷慎一・赤木和夫

【序】chiral分子はバイオ,薬学,医学の分野で重要な役割の担っていることはいうまでもな い。また、カイラリティは液晶のナノ構造をつくるファクターのひとつである。最近,非線型 光学による手法でカイラリティをプロービングすることが注目されている。従来の線型光学に 基づく手法がelectric-dipole forbiddenであるのに対し,2次の非線型光学であるSecond-Harmoniic Generation (SHG)やSum-Frequency Generation (SFG)の場合, chiral, achiral成分ともelectric-dipole allowedである[1,2]。このことは1965年にGiordmaineにより理論的に示され[1],2000年にchiral液 体を用いて実験的に実証された[2]。本発表ではユニークならせん状の共役系という特徴をもつ chiralポリマー[3]にSum-Frequency Vibrational Spectroscopy (SFVS)を適用した結果を報告する。

【理論的背景】物質に周波数 $\omega_{1,2}$,波数 $k_{1,2}$ をもつ2つの光 E_1 , E_2 が入射し物質との相互作用 により誘起される2次の非線型分極は一般に次のように記述される[4]。

$$\vec{P}^{(2)} = \vec{P}_D^{(2)} - i\vec{k} \cdot \vec{Q}^{(2)} - \frac{1}{\omega}\vec{k} \times \vec{M}^{(2)} + \cdots$$
(1)

$$\vec{P}_{D}^{(2)} = \varepsilon_{0} \{ \vec{\chi}^{eee} : \vec{E}_{1}\vec{E}_{2} + i\vec{\chi}^{eqe} : \vec{k}_{1}\vec{E}_{1}\vec{E}_{2} + i\vec{\chi}^{eeq} : \vec{k}_{2}\vec{E}_{1}\vec{E}_{2} + i\vec{\chi}^{eme} : (\vec{k}_{1}\times\vec{E}_{1})\vec{E}_{2} + i\vec{\chi}^{eem} : \vec{E}_{1}(\vec{k}_{1}\times\vec{E}_{2}) \}$$

$$(2)$$

ここで, $\vec{P}^{(2)}$, $\ddot{Q}^{(2)}$ 及び $\vec{M}^{(2)}$ は電気双極子,四重極子,磁気双極子である。 $\ddot{\chi}$ は2次の非線型 感受率であり,上付きのe,q,mはそれぞれ電気双極子,四重極子,磁気双極子を表す。achiralな バルクでは,反転対称性により $\ddot{\chi}^{eee} = 0$ であり, $\ddot{\chi}^{QM}$ ($\ddot{\chi}^{eqe}$ や $\ddot{\chi}^{eme}$...etc.)が残る。chiralの場 合, $\ddot{\chi}^{eee} \neq 0$ であり, $\ddot{\chi}^{QM}$ のchiralの成分は無視できる。

【方法及びサンプル】ピコ秒Nd:YAGレーザーを用い,基本光の波長1.06 µmあるいは一部を第 2次高調波発生結晶により変換した532 nmをサンプルに照射するポンプ光とした。光はコリメ ート光に形成後,遅延ラインを経て集光レンズを通してサンプル表面に導く。一方,波長可変 IR光は2.5~10 µmの波長域でチューニング可能である。可視光とIR光の2つのパルス光は,パル ス幅~20ps,繰り返し周波数20Hzである。ポンプ光と可変波長IRはサンプル表面にて,表面の 法線方向からそれぞれ45°,57°の方向から,時間的かつ空間的にオーバーラップした。SF信号

は反射配置でフィルター及び偏光プリズ ムを通し,光電子倍増管(PMT)で検出し た。

図1に用いたポリマーの化学構造と UV-Vis.及びCDスペクトルを示す。主鎖 は芳香族共役ポリマーであり 電子共役 系が広がる。chiral中心はアルキル側鎖に 存在し,そのchiral中心が主鎖の極近傍に 位置する。そのため,chiralと主鎖の相互 作用により,主鎖がらせん状のヘリカル 構造をとる特徴がある[3]。ポリマーの THF溶液のCDスペクトルを測定すると, (R)体と(S)体のカイラリティの違いに応 じて,正あるいは負のコットン効果が観 測される。測定サンプルは合成石英基板



図1 ポリマーの化学構造とUV-Vis, CDスペクトル

上にポリマーのTHF溶液を用いスピンコートした。

【結果及び考察】まず,ポリマーの 側鎖アルキルのC-H伸縮振動領域 2800~3000cm⁻¹を測定した。SSP(S 偏光のSF信号,S偏光のvis光,P偏 光のir光),PPP,SPSの偏光測定では 通常のアルキルを示すスペクトルが 得られた。しかしながら,chiral信 号を得るための偏光の組合せSPP, PSP,PPSでは(R),(S)-PBTP^{*}及び(R), (S)-PBTT^{*}ともに全く信号が得られ なかった。つまり,側鎖アルキルの カイラリティを検出できなかった。

次に,ポリマーの主鎖の骨格振動 に対応する周波数領域1350~ 1750cm⁻¹のSFVSを測定した。図2に (R)及び(S)-PBTP^{*}の1500~1650cm⁻¹ のSFVSを示す。この周波数領域は IR吸収の測定より,主鎖のフェニレ

ン環に基づく振動モードが現れる。SSP, PPP, SPSの偏 光測定では通常の有機物に比べ非常に大きい信号を得 た。一方, SPP, PSP, PPSの偏光の組合せにおいてもス ペクトルが現れた。ここで, (R)体および(S)体のエナン チオマーでは同様のスペクトルが得られ, ラセミ体で は信号が得られなかった。このことから, SPP, PSP, PPSで得られた信号はchiralに基づく信号であることが 示唆される。 $\hat{\chi}^{eee}$ のchiral成分 χ_{chiral} は, 2つのエナン チオマーで互いにサインが異なるはずである。このこ とを確認するために, PMP(M: mixed polarization)の偏光 の組合せによる測定を行った。

$$\left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{PSP} \pm \left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{PPP} \right]$$
(3)

したがって, $|(\chi_{eff}^{(2)})_{\pm}|^2$ に比例するSF信号はchiralと achiralの信号で干渉を示すはずである。その結果, $|(\chi_{eff}^{(2)})_{\pm}|^2 \geq |(\chi_{eff}^{(2)})_{-}|^2$ のスペクトルは異なることが期

(R)-PBTP (R)-PBTP (R)-PBTP (S)-PBTP (S)-PB





図 3 (R), (S)-PBTP^{*}のPMP偏光による SFVSスペクトルとその差スペクトル $|\left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{+}|^{2} - |\left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{-}|^{2}$

待される。図 3 は(R)及び(S)-PBTP^{*}のPMPの偏光の組合せによるSFVSである。(R)及び(S)体では χ_{chiral} のサインが異なることに対応して、(R)及び(S)体の差スペクトル $|\left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{\!\!+}|^2 - |\left(\chi_{eff}^{(2)}\right)_{\!\!-}|^2$ は、そのサインが異なって現れることを確認した。

References

[1] J. A. Giordmaine, Phys. Rev. 138, A1599 (1965).

- [2] M. A. Belkin, T. A. Kulakov, K.-H. Ernst, L. Yan and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4474 (2000).
- [3] 例えば、赤木和夫, 化学 55 62 (2000).
- [4] P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen, Phys. Rev. B 38, 7985 (1988).