

3B14 Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy によるカイラリティー プロービング：らせん状共役系ポリマー膜の chiral 信号の検出

(科技団・横山液晶微界面プロジェクト¹・筑波大・物質工²・UC, Berkeley³)

大江昌人¹, 横山浩¹, 萬谷慎一², 多田直樹², 赤木和夫², M. A. Belkin³, Y. R. Shen³

【序】分子のカイラリティーは化学，生物の分野で非常に重要な性質であることは周知の通りであり，それをいかにプローブするかは極めて興味深い研究対象である．従来の線型光学に基づく手法が確立されているが，それらは electric-dipole forbidden であるため感度が小さい．最近，非線型光学による手法でカイラリティーをプロービングすることが注目されている．2 次の非線型光学である Second-Harmonic Generation (SHG) や Sum-Frequency Generation (SFG) の場合，chiral, achiral 成分とも electric-dipole allowed であるため[1, 2]，従来の手法に比べ高感度であり，薄膜やモノレイヤーのカイラリティーをプローブできることが期待できる．chiral 液体のカイラリティーをプロービングした例は既に報告されている[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]を用いて，Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy (SFVS) をカイラリティーのプロービングのためのスペクトロスコピーとして適用した．本発表では昨年より明確になった部分を織り交ぜて詳細に報告する．

【サンプルと実験】

(chiral ポリマー) 図 1 に用いたポリマーの化学構造を示す．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 な側鎖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 [3]．ポリマーをよく溶かすクロロホルム溶液の CD スペクトルを測定すると，(R)体と(S)体のカイラリティーの違いに応じて，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上にポリマーのクロロホルム溶液を用いスピコートした．

(測定) 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 ~ 20 ps，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，光電子倍增管(PMT)で検出した．

【結果と考察】周波数 ω_{vis} ， ω_{ir} をもつ 2 つの光が物質にオーバーラップされたときの SFG の SF 信号 $S(\omega_s = \omega_{vis} + \omega_{ir})$ は，

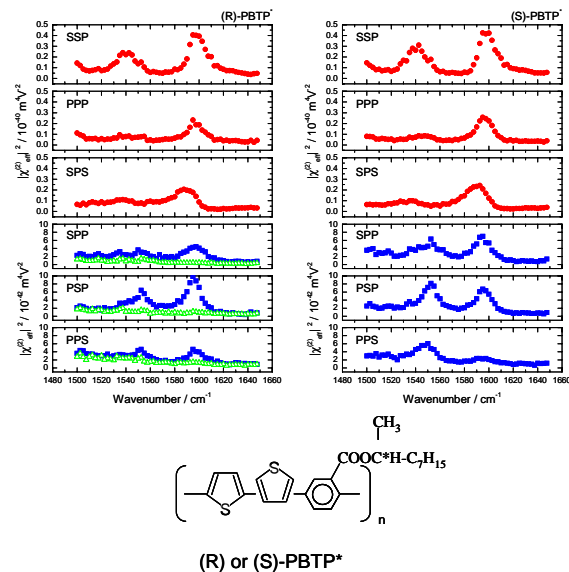


図 1 SFVS スペクトル (はラセミ体)

$$S(\hat{e}_s, \hat{e}_{vis}, \hat{e}_{ir}) \propto |\chi_{eff}^{(2)}(\hat{e}_s, \hat{e}_{vis}, \hat{e}_{ir})|^2,$$

$$\text{ここで, } \chi_{eff}^{(2)}(\hat{e}_s, \hat{e}_{vis}, \hat{e}_{ir}) = [\hat{e}_s \cdot \vec{L}(\omega_{SF})] \cdot \vec{\chi}^{(2)} : [\hat{e}_{vis} \cdot \vec{L}(\omega_{vis})] [\hat{e}_{ir} \cdot \vec{L}(\omega_{IR})],$$

で与えられ, $\vec{\chi}^{(2)}$ は 2 次の非線型感受率であり, $\vec{\chi}_{eff}^{(2)}$ は実効的な非線型感受率, \hat{e}_i は光 ω_i の偏光の単位ベクトル, $\vec{L}(\omega_i)$ はフレネル係数を表す. ここで, 電気双極子近似を用いることができ, 非線型感受率への高次の項は無視できる. 方位角に等方的な表面(z 方向に表面法線)において $\vec{\chi}^{(2)}$ 成分は, achiral な $\vec{\chi}_{xxz}^{(2)} = \vec{\chi}_{yyz}^{(2)}$, $\vec{\chi}_{xzx}^{(2)} = \vec{\chi}_{zyz}^{(2)}$, $\vec{\chi}_{zxx}^{(2)} = \vec{\chi}_{zyy}^{(2)}$, $\vec{\chi}_{zzz}^{(2)}$ と chiral な $\vec{\chi}_{xyz}^{(2)} = -\vec{\chi}_{yxz}^{(2)}$, $\vec{\chi}_{yzx}^{(2)} = -\vec{\chi}_{xzy}^{(2)}$, $\vec{\chi}_{zxy}^{(2)} = -\vec{\chi}_{zyx}^{(2)}$ で表される. chiral 成分は分子のエナンチオマー同士でサインが変わる. chiral な成分は SPP, PSP, PPS の偏光の組合せで選択的にプローブでき, achiral な成分は SSP, SPS, PPP で得ることができる.

図 1 に PBTP* の化学構造と共にフェニレン環の C-C 振動に基づく 1500~1650cm⁻¹ の領域の SFVS を示す. この測定における可視光の波長は 532 nm である. SSP, PPP, SPS の偏光測定では分子のカイラリティーに関わらず, またラセミ体でも同様のスペクトルが得られ, また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. (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たが, ラセミ体では信号が得られなかった. 得られたスペクトルが chiral 信号であることを示すために, 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とを利用した. ひとつの光が純粋な S や P 偏光でなければ, 実効的な非線型感受率は $\chi_{eff}^{(2)} = \alpha\chi_{chiral}^{(2)} + \beta\chi_{achiral}^{(2)}$ で表される. SF 信号は $|\chi_{eff}^{(2)}|^2$ であるから, chiral と achiral の信号で干渉を示す. 図 2 に示すように, (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 $|\chi_{eff}^{(2)}|_+^2 - |\chi_{eff}^{(2)}|_-^2$ は, そのサインが異なって現れる.

一方, これまでに報告された chiral 液体の SFVS スペクトルによる chiral 信号に比べ, PBTP* の chiral 信号の強度が非常に大きい. $\chi_{achiral}^{(2)}(ssp)/N_s$ に対する $\chi_{chiral}^{(2)}(psp)/N$ の比を比べると, chiral 液体では 0.01~0.001 であるが, PBTP* では 0.4 である. これは後者が振動電子二重共鳴の条件下でのスペクトルであることに起因することが分かった. SF 信号が PBTP* の吸収スペクトルの吸収帯にあたる. 可視光として 532 nm に代わって 1.06 μm を用いると chiral 信号は得られなかった.

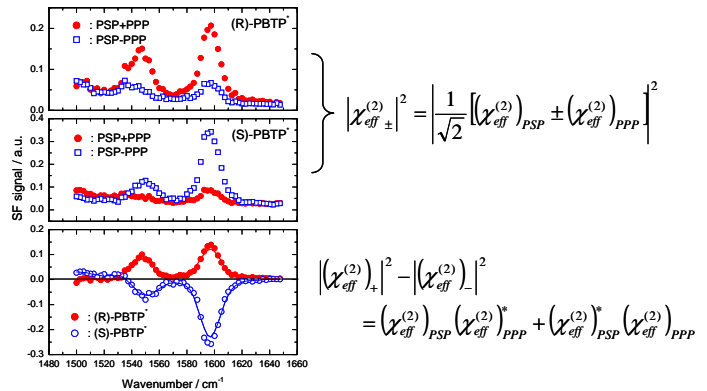


図 2 PMP 偏光の SFVS スペクトルと差スペクトル

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] K. Akagi et al., *Science* **282**, 1683 (1998); I Osaka et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **27**, 567 (2002); S. Yorozuya et al., *Synth. Met.* **135-136**, 93 (2003).