

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655017

研究課題名（和文） 可変位相差板を用いた新しい偏光変調キラル振動 SFG 分光

研究課題名（英文） New chiral vibrational SFG spectroscopic methods using variable retarders

研究代表者

石橋 孝章 (ISHIBASHI TAKA-AKI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70232337

研究成果の概要（和文）：液晶可変位相差板を用いて可視プローブ光を変調する新しい方式の偏光変調キラル振動 SFG 分光装置を考案・作製した。本方式の利点は、（1）機械的可動部がなく安定かつ高速な動作が可能、（2）可視プローブを円偏光に変調するため、従来法では検出が困難になる感受率のキラル項とアキラル項の位相差が $\pi/2$ になるような試料に関する測定が可能、という点にある。作製した測定システムをキラルポルフィリン会合体薄膜に適用して適用し、その有効性を検討・確認した。

研究成果の概要（英文）：A spectrometer for chiral vibrational SFG measurements have been constructed with a liquid-crystal retarder plate. A new scheme to modulate the polarization state of the visible probe by the retarder is employed in the system; the visible probe light is modulated between linearly and circularly polarized states. As a result, interference signal between chiral and achiral terms can be detected even when their phase are different by $\pi/2$. In such a case, the conventional modulation between two linearly polarization states, which are perpendicular to each other, does not give a detectable chiral signal. It has been confirmed that the new modulation scheme worked properly by measuring the chiral vibrational SFG signals from chiral aggregates of TSPP porphyrin using the constructed apparatus.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：SFG 分光，薄膜・界面，キラリティ

1. 研究開始当初の背景

赤外可視和周波発生（Sum Frequency Generation, SFG）分光法は、二次の非線形光学過程に基づく振動分光法である。二次の過程の持つ「対称中心を持つ系に対して禁制」という選択率を生かし、界面選択的な測定手法として広く利用されている。一方で、系が光学活性である場合にも反転対称が破れ許容

となるため、SFG 過程は対掌な分子などのキラリティの検出にも有効である。特に電子共鳴条件下では、キラルな分子がランダム配向したバルク層は振動 SFG 許容となり得るため、分子構造情報と密接に結びついた振動 SFG 分光によってキラリティが検出できる。円偏光二色性(CD)などの双極子禁制過程に基づく分光法と違い、この SFG 分光を用いるキ

ラリティ検出は双極子許容過程を利用しているため高感度であり、特に薄膜試料に対しての有効である。実際、Y. R. Shen らによる水上の単分子膜や申請者らによる数十オングストロームの有機薄膜のキラリティをキラル振動 SFG の検出報告がある。しかし通常、非線形感受率のキラル項は、非キラル項の 2 桁から 3 桁小さい。このため、キラル信号の信頼性の高い定量的な検出が困難であった。この実験上の困難が、キラル振動 SFG 分光の応用と基礎理論の解明・確立の障害となっており、測定の容易化と精度向上が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、振動 SFG 分光による薄膜試料のキラリティ測定の感度と精度を高めるために、可変位相差板を用いた新しいキラル SFG の測定手法を開発することである。電子共鳴条件下での振動 SFG 分光は、高感度な薄膜のキラリティの検出方法として注目されている。しかし、従来の手法では、非線形感受率のキラル項が微小であるため、キラリティ由来の信号の測定結果の定量性に問題があった。この問題を克服するために、位相差を自由に設定することができる液晶可変位相差板を用いた新しいキラル SFG の測定方法を提案し、実際に測定システムを構築する。構築した測定システムをキラル有機薄膜およびキラル液体表面に適用しその有効性を検証する。

3. 研究の方法

可視プローブと検出される信号光の偏光状態を可変位相差板によってコントロールできる赤外可視 SFG 分光システムを構築する。システムは現有するマルチプレックス方式の振動 SFG 分光装置を基にし、可変位相差板として機械的可動部がなく安定かつ高速な動作が期待できる液晶素子を利用したものを用いる。酒石酸を添加したポルフィリンキラル会合体薄膜などのキラルな試料について、可視プローブに与えた位相差の関数として一連の振動 SFG 測定を行い、感受率のキラル成分の同定を行う。測定と解析の手法を確立させた後、キラルなポルフィリン会合体膜試料に関して可視プローブ波長を変えた測定し、キラル振動

SFG 応答の電子励起プロファイルの取得する。

4. 研究成果

測定原理 面内等方的試料のキラル SFG では、キラリティに由来する SFG 感受率の項(キラル項)の大きさおよび符号(または位相)を定めることが必要となる。(符号は鏡像異性体間で反転する。)位相差板を使う方式においても様々な偏光配置をとった方式があり得るが、今回は検出 SFG 信号は P 偏光、赤外プローブは P 偏光、可視プローブは可変位相差板によって変調、という組み合わせで装置を構築した。偏光素子の配置の模式図(図 1)を示す。

可視プローブの偏光変調は、可変位相差板の軸の一方をプローブ入射面内となるように配置し、位相差板へ入射する可視プローブは偏光面が入射面から 45 度傾いた直線偏光とした。(図 2) この場合、試料に入射する電場は $\vec{E}_1^{\text{VIS}} = (E_m^{\text{VIS}} / \sqrt{2})[\hat{p} + e^{i\phi} \hat{s}]e^{i(\vec{k}^{\text{VIS}} \cdot \vec{r} - \omega^{\text{VIS}} t)}$ となる、ここで \hat{p} と \hat{s} は P 偏光方向と S 偏光方向の単位ベクトルである。位相差板の位相差 ϕ に対する、検出される SFG 信号の強度は次のようになる：

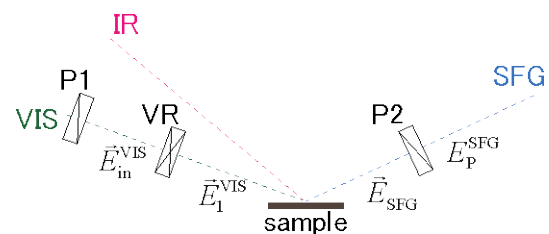


図 1. 偏光素子の配置

P1, P2: 偏光子 ; VR: 可変位相差板

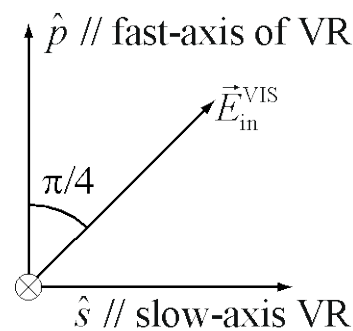


図 2. 可変位相差板の軸と入射光の偏光方向の関係

$$\begin{aligned}
I_{\text{SFG}}(\phi) &\propto |\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}} + \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}|^2 \\
&= |\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}|^2 + |\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|^2 + 2\text{Re}[\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}*} \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}] \\
&\approx |\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}|^2 + 2\text{Re}[\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}*} \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}] \\
&= |\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}|^2 + 2|\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}||\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|\cos(\phi - \delta) \\
&\quad (\delta = \arg(\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}) - \arg(\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}))
\end{aligned}$$

(式1)

ここで $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}$ と $\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}$ は非線形感受率のキラル項と非キラル項であり、 $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} \propto \chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}$ と仮定している。上の式から、最大値と最小値の差が $4|\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|$ 、平均値が $\approx |\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}|^2$ 、最大値の位置は $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}$ と $\chi_{\text{PPP}}^{\text{C}}$ の相対位相差であることがわかる。よって、SFG信号は位相差 ϕ に対して測定すれば、キラル項の非キラル項に対する相対的な大きさと位相差を求めることができる。

評価実験とその結果 TSPP ポルフィリン (Tetrakis-4-sulfonatophenyl-porphyrin) は酸性水溶性中で会合体を形成するが、キラルな酒石酸分子が共存すると会合体はキラルな構造となる。会合体液をガラス基板上にキャストすることで作製した薄膜(厚さ約50 nm)を測定試料とした。振動SFGスペクトルは、可視プローブの波長可変性を有するマルチプレックス振動 SFG 分光装置で測定した。測定に用いた可視プローブ光の波長はこの試料に対して強いキラル SFG 信号を与える518 nmを選択した。使用した液晶可変位相板はNewport model 932である。

赤外振動数1300~1050 cm^{-1} の範囲について、位相差 ϕ は $-0.36\pi \sim 1.25\pi$ の範囲で変化させて振動SFGスペクトルの測定を行った。この波数領域にあるポルフィリン会合体膜試料の比較的強度の大きい4つの振動バンド(1250, 1230, 1130, 1090 cm^{-1})について、測定を行った。

(図3) ピークの波数における信号強度を位相差に対してプロットにおいて(図4)、SFG信号強度は位相差に対して余弦関数的に変調しており、式1で予想される変調が観測されている。また添加する酒石酸をD体からL体にするとその符号がおおよそ反転しており、膜のキラリティを反映した結果が得られた。以上の結果は、新しく考案したキラル振動SFG分光装置が、原理から予想される結果を正し

く与えていることを示している。今後は本研究で開発した手法を、得られる全データを二次元データとして解析することによる精度向上を目指した発展させ、さらにキラル項のアクラル項に対する位相差の可視プローブ波長依存性を通じたキラル項の起源の検討へ応用していくことを計画している。

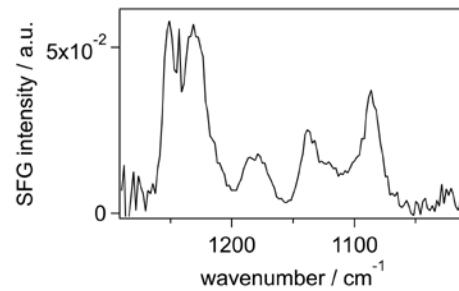


図3. ポルフィリン会合体膜の振動SFGスペクトル(D酒石酸添加膜, 位相差 $\phi=0$ の場合)

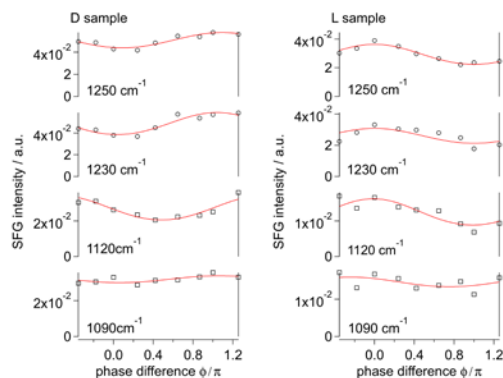


図4. ポルフィリン会合体膜のSFG信号強度の位相差 ϕ 依存性(左: D酒石酸添加膜, 右: L酒石酸添加膜)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

(1) Adchara Padermshoke, Shouta Konishi, Masato Ara, Hirokazu Tada, and *Taka-aki Ishibashi, "Novel SiO_2 -deposited CaF_2 Substrate for Vibrational SFG Measurements of Chemisorbed Monolayers under Aqueous Environment", Applied Spectroscopy, **66**, 711-717 (2012). DOI: 10.1366/11-06583 (査読あり)

(2) Akihiro Maeda and *Taka-aki Ishibashi, “Time-resolved IR observation of a photocatalytic reaction of pivalic acid on platinized titanium dioxide”, Chemical Physics, in press. (査読あり)

(3) 振動和周波発生分光法 (講座 赤外分光測定法-基礎と最新手法), 石橋孝章, 分光研究, **60**, 195-204 (2011). (査読あり)

[学会発表] (計 7 件)

(国際会議発表招待講演)

(1) Taka-aki Ishibashi
“Vibrational SFG Studies of Chemisorbed Monolayers on Silica-Deposited CaF₂ Substrates in Aqueous Environments”
The Third Asian Spectroscopy Conference
(Xiamen China, December 1, 2011)

(国内会議発表招待講演)

(2) 石橋孝章

振動 SFG 分光による有機物界面の研究—埋もれた界面観測の試み

第 1 回分光イノベーションシンポジウム

(東京工業大学百年記念館, 2012/11/30)

(その他の学会発表)

(3) 小西翔大・荒正人・多田博一・石橋孝章
水溶液中のフルオレセイン単分子膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光

分子科学討論会

(札幌コンベンションセンター, 2011/09/20)

(4) 小西宏明・小山愛美子・藤原享子・石橋孝章

シリカ基板上マレイミド膜へのアデニン誘導体の固定と振動 SFG 分光

分子科学討論会

(札幌コンベンションセンター, 2011/09/22)

(5) 前田晃宏・背山信・尾下隆英・安倍学・石橋孝章

cyclopentane-1,3-diyl 型ジラジカル種の時間分解赤外分光

分子科学討論会

(札幌コンベンションセンター, 2011/09/23)

(6) 背山信・三島愛・前田晃宏・安倍学・石橋孝章

カルボニル基を持つシクロペンタン-1,3-ジイル型一重項ビラジカル種の時間分解赤外分光

分子科学討論会

(東京大学本郷キャンパス, 2012/09/18)

(7) 石橋孝章・三好和哉

液晶可変位相板を用いたキラル振動和周波分光

分子科学討論会

(東京大学本郷キャンパス, 2012/09/18)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石橋 孝章 (ISHIBASHI TAKA-AKI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70232337