

## 光学異方性存在下における円二色性と円偏光蛍光

所属 大分大学理工

氏名 原田 拓典

メール tharada@oita-u.ac.jp

### 要旨

キラリティ (Chirality) とは、ある物体 (物質) とその鏡像とを重ね合わせることができない性質であり、マクロからナノレベル分子にも具現される物質科学において本質的事象である。分子・原子が密に集合している凝縮系や固体状態では、分子間相互作用が溶液に比べてはるかに強く、キラリティ識別、認識、創製、増幅においてユニークな特徴を示すことがある。また、非溶液キラル科学は溶媒を使用しない“グリーンケミストリー”であることが相俟って、凝縮系・固体 (非溶液) におけるキラル科学は多岐にわたる学際分野から注目されている研究領域である。

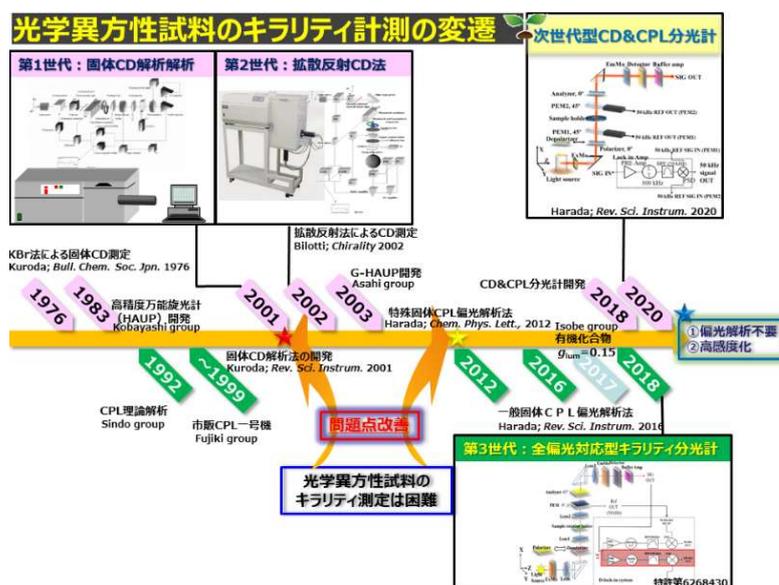
このような非溶液のキラル科学において、キラリティ物性評価は重要な基幹分野であり汎用手法として偏光変調分光法に基づく円二色性 (CD) や円複屈折 (CB = ORD) などの測定方法がある。しかし、光学異方性 (直線複屈折 (LB)、直線二色性 (LD)) を示す試料の真のキラリティ計測は、偏光変調分光法の原理上、特殊な場合を除いて困難であると考えられていた。<sup>1</sup>しかし、2001年に Stokes-Mueller matrix 法に基づく偏光解析システムが開発 (第1世代 CD 解析法) され、ようやく光学異方性試料の、真のキラリティ計測が可能となった。<sup>2</sup>現在では、*in situ* 測定に威力を発揮する拡散反射法 (第2世代)<sup>3</sup>など新たな測定技術が開発され、測定試料の形態の制約もなくなり、対象試料は微粉末結晶、ゲル、液晶、フィルム、単結晶と様々な試料形態へと拡張された。(図)

発光性キラル化学種の励起状態のキラリティに關与する円偏光蛍光 (CPL) は、出現当初 1960~1970年代は、CPL 物質の応用範囲が限られており、特定の基礎研究のみに限定されていた。しかし近年、3D ディスプレイの偏光光源をはじめとし、記憶材料、セキュリティペイントなど高度な光情報ツールとして CPL が認識され、デバイス開発の機運が高まるとともに、CPL 測定法の有用性が再認識されつつある。特に、レアアースを含まない純有機発光材料は、多様性・分子設計の自由度、材料の柔軟性、比較的安価であるという利点から新たな光情報機能分子材料として期待が寄せられている。ただし、新たに創製した機能性 CPL 物質をデバイスとして機能発現させるには、固体薄膜化・分子の配向制御が必要不可欠であり、光学的異方性存在下での光学物性評価 (円偏光度の定量的な評価指標 Kuhn 非対称性因子 ( $g_{lum} = 4|m||\mu|(|m|^2 + |\mu|^2)^{-1} \cos\theta$ ) など) が可能な技術・解析法が必須である。CPL 分光法は、電子励起状態における分子のキラリティに關する情報を与えてくれる唯一の測定法であるが、上記基底状態のキラリティ解析と同様、CPL 分光計が同期検波法に基づく偏光変調分光装置である以上、光学異方性試料では光学異方性由来の直線蛍光偏光 (LPL) と装置の非理想性とのカップリング効果の影響を考慮しなければならず、真の CPL シグナルを得るには偏

光解析は不可避である。<sup>4</sup>このような背景のもと、我々は光学異方性存在下での CPL 偏光解析手法の開発に着手し、2012年に CPL と合わせて CD 測定も同一光学系で測定可能な全偏光対応型分光計装置 (CCS) と特殊固体 CPL 偏光解析法を考案した。<sup>5</sup> (図) 加えて、2016年には汎用性の高い固体 CPL 解析法に改良し、光学異方性を示す試料の真の CPL 計測を可能にした。

CPL 計測にはシグナル検出の高感度化 (高速化) というもう一つの重要な課題がある。一般にキラル化合物は高価であり、高感度検出が強く望まれる。しかし CPL 計測は、基底状態キラリティ測定と比べて S/N 比が低いため、シグナル取得が困難であるケースが少なくない。結果としてシグナル取得に時間必要となり、試料の光劣化などが生じる問題の改善が必要である。したがって、高感度でシグナル検出可能な技術開発がカギとなる。そこで我々が注目しているのが、SERS<sup>6</sup>等により実用化されている高感度分析技術の一つである局在表面プラズモン共鳴(LSPR)増強を利用した CPL の高感度検出である。CPL 化合物においても、LSPR 電場増強効果による CPL シグナル増強<sup>7</sup>が得られており、高感度 CPL 検出の要素技術として LSPR 応用展開の可能性が示唆された。

これら一連のキラル分光学的手法に基づく非溶液状態におけるキラリティ研究では、これまで困難とされていた、光学異方性試料の基底および励起状態の真のキラリティ計測が実現し、今後様々な物理化学的現象の発見やキラル材料創製の一助となるだろう。現在注目されている有機電子素子開発、バイオ、光学デバイス、ナノケミストリー分野での応用が期待される。発表当日は、光学異方性を示す試料のキラル検出手法である分光学的アプローチに関する解説を行い、キラル光学的性質を測定する偏光解析理論および分光学的技術のトピックを紹介する。



## References

- 1) Y. Shindo, et al., *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1251 (1992).
- 2) R. Kuroda, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3802 (2001).
- 3) I. Bilotti, et al., *Chirality*, **14**, 750 (2002); T. Harada, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **79**, 073103 (2008); T. Harada, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 046101 (2009).
- 4) H. P. J. M. Dekkers, et al., *Appl. Spectrosc.* **39**, 818 (1985).
- 5) T. Harada, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **530**, 126 (2012); T. Harada, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 075102 (2016); T. Harada, et al., *Polym. J.*, **50**, 679 (2018); T. Harada, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **91**, 125108 (2020).
- 6) S. Nie, S. Emory, *Science*, **275**, 1102 (1997).
- 7) T. Harada, et al., *Chem. Commun.*, **50**, 11169 (2014).