

分光偏光変調によるワンショット旋光分散計測

若山 俊隆*・大谷 幸利*,**・梅田 倫弘*,**

*東京農工大学大学院工学教育部 〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

**東京農工大学共生科学技術研究部 〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

One Shot Measurement of Optical Rotatory Dispersion by Spectroscopic Polarized Modulation

Toshitaka WAKAYAMA*, Yukitoshi OTANI*,** and Norihiro UMEDA*,**

*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei 184-8588

**Institute of Symbiotic Science and Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei 184-8588

An optical rotatory dispersion measurement system based on spectroscopic polarized modulation is described with application to organic chemistry, biochemistry and food science. Spectroscopic polarized modulation represents a novel method for rotating the polarization direction continuously over the wave number range. In this system, the spectroscopic polarized light passes through a polarizer, a birefringence plate, an achromatic quarter wave plate and an analyzer. The optically active sample is set between the achromatic quarter wave plate and the analyzer. The intensity of the spectroscopic polarized light was detected as a sinusoidal waveform over the wave number range. The Fourier transform method is used to analyze the optical rotatory dispersion of the sample. The optical rotatory dispersion of two standard optical rotators made of quartz were successfully measured. The optical rotation angles of them at 589.3 nm were 8.71° and 34.21°, respectively.

Key words: optical rotatory dispersion measurement, spectroscopic polarized modulation, one shot measurement, optical activity

1. はじめに

近年、旋光計は食品や飲料水などの糖濃度管理、そして医薬品の検査、血糖値センサーなど幅広い分野で利用されている。旋光は、直線偏光が光学活性物質に入射したときに生じる偏光面の回転として知られている。一般に、旋光の光学的意味は直線偏光を左右円偏光に分解して説明することができる。左右円偏光における屈折率の違いにより位相差が生じる。これによって偏光面が回転する。

旋光計測は古くから提案されているが、その代表的な計測方法には回転偏光子法や回転検光子法がある¹⁾。これらの手法は、入射直線偏光が旋光性物質に入射することで生じる偏光面の回転量（旋光角）を偏光子の消光位置から計測している。一方で、偏光子や検光子などの機械駆動のない計測方法として、ファラデー素子^{2,3)}や液晶⁴⁾、音響光学

素子⁵⁾や光弾性変調器（PEM）⁶⁾を使用した方法が提案されている。例えば、ファラデー素子は、ガラス棒にコイルを巻き、電流を流すことで直線偏光の偏光面を回転させる。この手法を使って電氣的に入射偏光を変調し、旋光角を高精度にかつ高速に計測している^{2,3)}。ここまで例に挙げてきた旋光計測法は、単色光を用いたものであった。しかしながら、屈折率の分散と同様に、左右円偏光における屈折率にも波長依存性が存在する。つまり、旋光分散（optical rotatory dispersion）である。この旋光分散は物質固有の波長特性をもつことから、物性分析や構造解析を行ううえで重要となっている。回転偏光子法や回転検光子法を旋光分散計測に適用する場合は、白色光を入射して偏光子の前側もしくは、検光子の後ろ側に分光器を設置する必要がある。この場合、波長ごとに偏光子の機械的な駆動

E-mail: wakat@cc.tuat.ac.jp

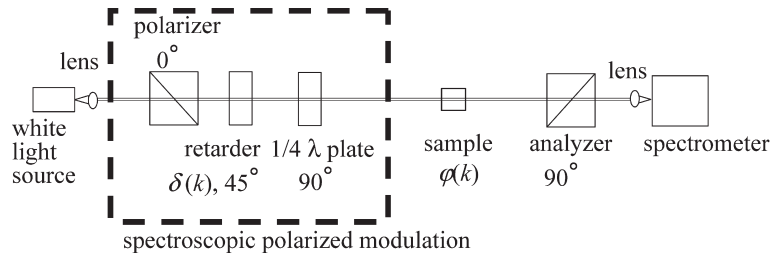


Fig. 1 Optical setup of optical rotatory dispersion measurement by spectroscopic polarized modulation.

を必要とするため計測に時間がかかった。また、ファラデー素子を用いて旋光分散を計測する場合は、ファラデー素子自身もつ旋光分散の影響から、入射する波長ごとにキャリブレーションが必要である。さらに、これらの計測法は、旋光分散特性を計測する間、光学活性物質を静的状態に保管しなければならない。特に液状の光学活性物質では、機械もしくは電氣的偏光変調を行っている間に、温度による対流の影響から光強度の安定性を低下させる恐れがある。このような背景から、旋光分散特性にはワンショット計測が望まれている。

ワンショット計測法の先駆的研究のひとつとして、Okaraらは厚みが異なる高次の複屈折をもつ位相差板を用いて、波数空間上で偏光状態を連続的に変化させている。得られるチャネルドスペクトルを計算し、ストークスパラメータの波長特性をワンショットで高精度に計測している⁷⁾。一方、本研究では、波数（波長）空間において直線偏光状態を回転させる分光偏光変調器を提案する。さらに、この分光偏光変調器を用いた旋光分散計測法の開発を目的としている。フーリエ変換法を用いた位相解析であるため、非常に簡単な計算から旋光分散特性を計測できる。

今回提案する分光偏光変調器によって、回転検光子やファラデー素子のような機械的もしくは電氣的な偏光変調を必要とすることなく、旋光分散特性をワンショット計測することが可能である。

2. 分光偏光変調による旋光分散計測の原理

Fig. 1 に旋光分散計測の光学系を示す。入射光には白色光を用いる。白色光はレンズ系で平行光となり、分光偏光変調器に入射する。分光偏光変調器は方位 0° の偏光子 (P_{0°) と方位 45° の位相差板 ($R_{\delta(k), 45^\circ}$)、そして方位 90° の $1/4$ 波長板 (Q_{90°) からなる構成である。位相差板は高次の複屈折位相差をもつ。また、 $1/4$ 波長板は、波長依存性がないアโครマティックなものを用いる。この分光偏光変調器を透過した光は光学活性物質を透過し、検光子 (A_{90°) と分光器によって波長ごとに光強度が検出される。

Fig. 2 は、白色光が分光偏光変調器の各光学素子を透過した後の偏光状態を示している。ポアンカレ球上の赤道は方位 θ の直線偏光を示し、北極と南極は左右円偏光、その他の点は楕円偏光を表している。白色光が偏光子と位相差板を透過すると楕円偏光となる。位相差板のもつ複屈折位相差の波数特性について考えると、位相差板の複屈折位相差は

$$\delta(k) = 2\pi\Delta n d k \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 Δn と d は複屈折率と位相差板の厚さである。複屈折率は屈折率と同様に分散をもつ。測定波長範囲での平均的複屈折率を $\Delta\tilde{n}$ とすると、その差である分散は $\varepsilon(k)$ と表すことができ、上式は

$$\delta(k) = 2\pi(\Delta\tilde{n} + \varepsilon(k)) dk \quad (2)$$

と書き表すことができる。位相差板のもつ複屈折率は $\Delta\tilde{n} \gg \varepsilon(k)$ の関係を満たすことから、出射される偏光状態は、波数 k に対して位相差板のもつ複屈折位相差 $2\pi\Delta\tilde{n} dk$ がキャリアー縞となって偏光変調される。

つまり、Fig. 2 (a) のように、偏光状態はポアンカレ球上の s_1 - s_3 平面上を回転することになる。次に、 $1/4$ 波長板を透過すると、Fig. 2 (b) のように s_1 - s_3 平面上の緯度 $\delta(k)$ にあった任意の波長における偏光状態は赤道上的の経度 $\delta(k)$ に移動する。白色光の波数空間上では、Fig. 2 (c) のようにポアンカレ球上での s_1 - s_2 平面（赤道）上を偏光状態が回転することになる。このように、波数（波長）に対して偏光面を連続に変調できる素子となり、ここではこれを分光偏光変調器とよぶ。

それぞれの光学素子のミュラー行列と入射光のストークススペクトルは

$$\mathbf{S}_{in} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\mathbf{P}_{0^\circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

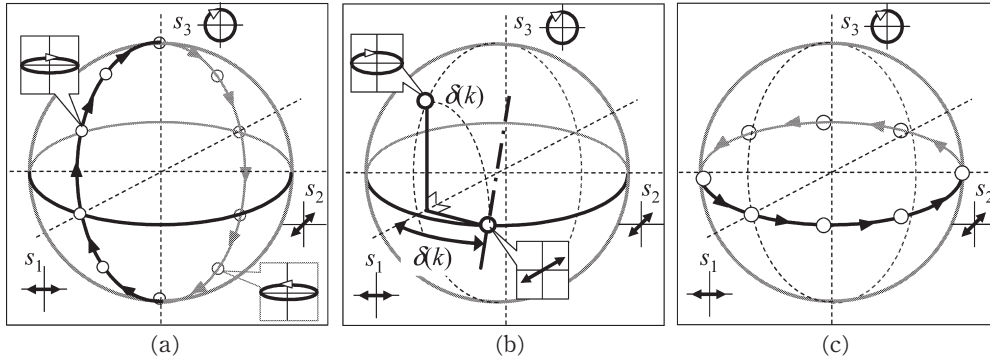


Fig. 2 Change of spectroscopic polarization states through polarization components. (a) After the polarizer and the retarder, (b) after passing through the quarter wave plate, (c) after passing through the spectroscopic polarized modulator.

$$\mathbf{R}_{\delta(k), 45^\circ} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta(k) & 0 & -\sin \delta(k) \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sin \delta(k) & 0 & \cos \delta(k) \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$\mathbf{Q}_{90^\circ} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\mathbf{T}_{\varphi(k)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\varphi(k) & \sin 2\varphi(k) & 0 \\ 0 & -\sin 2\varphi(k) & \cos 2\varphi(k) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$\mathbf{A}_{90^\circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

である。ここで、 S_{in} は入射偏光状態を表すストークスペクトルで、ストークスペクトルの各成分 s_0, s_1, s_2, s_3 は光強度、 0° 直線偏光、 45° 直線偏光そして右回り円偏光である。 $\delta(k)$ は位相差板のもつ複屈折位相差、 $\varphi(k)$ は光学活性物質のもつ旋光角である。

各偏光素子のミュラー行列から、分光偏光変調器を出射後のストークスペクトル S_{em} は

$$S_{em} = \mathbf{Q}_{90^\circ} \cdot \mathbf{R}_{\delta(k), 45^\circ} \cdot \mathbf{P}_{0^\circ} \cdot S_{in} \quad (9)$$

と表すことができる。式 (9) を計算すると出射ストークスペクトルは、

$$S_{em} = \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} 1 \\ \cos \delta(k) \\ -\sin \delta(k) \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (10)$$

となる。この式から、分光偏光変調器の出射偏光状態はポアンカレ球での s_1 - s_2 平面上の変化となることがわかる。分光偏光変調された光は旋光分散特性 $\varphi(k)$ をもつ光学活性試料を透過し、検光子と分光器によって分光強度が検出

される。分光偏光変調器を出射後のストークスペクトルと、光学活性試料および検光子のミュラー行列は

$$S_{out} = \mathbf{A}_{90^\circ} \cdot \mathbf{T}_{\varphi(k)} \cdot S_{em} \quad (11)$$

の関係で計算される。これによって分光器で得られる光強度は

$$I(k) = \frac{I_0}{4} [1 - \cos\{\Omega(k)\}] \quad (12)$$

$$\Omega(k) = \delta(k) + 2\varphi(k) \quad (13)$$

となる。ここで、 I_0 は入射光強度、 $\Omega(k)$ は位相差板の複屈折位相差と光学活性物質のもつ旋光角による合成位相差である。式 (2) および式 (12) と (13) から、分光強度は波数 k に対してキャリアー縞をもつ。

オイラーの公式を用いて展開すると、

$$I(k) = a(k) + c(k) + c^*(k) \quad (14)$$

$$c(k) = \frac{1}{2} \exp\{i\Omega(k)\} \quad (15)$$

と表せる。ここで、 $a(k)$ と $c(k)$ は直流成分と交流成分である。また、 $c^*(k)$ は $c(k)$ の共役成分である。

式 (14) を波数 k に対してフーリエ変換法^{7,8)} を用いて計算すると、

$$I(v) = A(v) + C(v) + C^*(v) \quad (16)$$

が得られる。ここで、 $A(v)$ と $C(v)$ は $a(k)$ と $c(k)$ のフーリエ成分である。

Fig. 3 に、光強度をフーリエ変換した後のフーリエスペクトルを示す。ここで、 $C(v)$ 成分だけをフィルターで取り出し逆フーリエ変換すると、分光強度の位相成分は

$$F^{-1}[C(v)] = c(k) = \frac{1}{2} \exp\{i\Omega(k)\} \quad (17)$$

のように直流成分から分離することができる。

実数成分 $\text{Re}[c(k)]$ と虚数成分 $\text{Im}[c(k)]$ から位相差板のもつ複屈折分散と、光学活性試料のもつ旋光分散による合成位相差 $\Omega(k)$ は

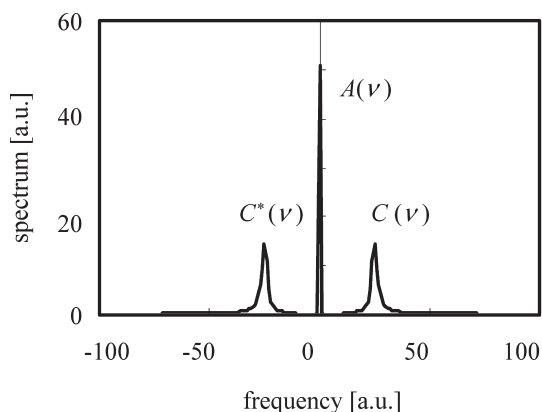


Fig. 3 Fourier spectrum of intensity at spectrometer.

$$\Omega(k) = \tan^{-1} \left[\frac{\text{Im}\{c(k)\}}{\text{Re}\{c(k)\}} \right] \quad (18)$$

となる。

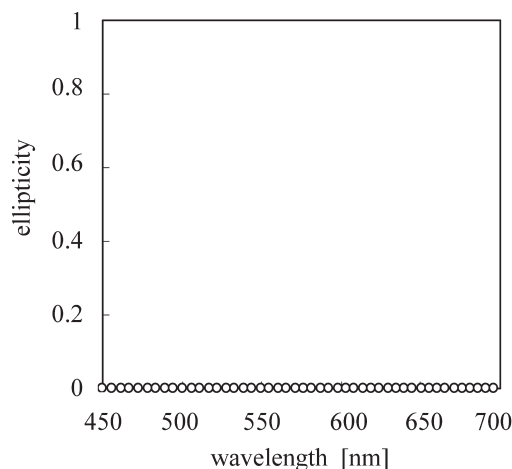
位相差板のもつ複屈折位相差 $\delta(k) = \Omega_{\text{null}}(k)$ は、旋光性試料を挿入する前にあらかじめ式 (18) の計算で求めておく。そして、光学活性試料を挿入後の合成位相差 $\Omega_{\text{sample}}(k)$ から、旋光分散は波数 k に対して

$$\varphi(k) = \frac{1}{2} \{ \Omega_{\text{sample}}(k) - \Omega_{\text{null}}(k) \} \quad (19)$$

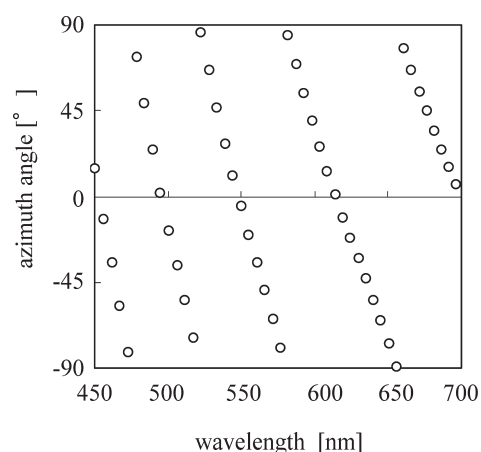
と表すことができる。

3. ワンショット旋光分散計測

今回作製した分光偏光変調器の偏光子にはグラントムソンプリズム、位相差板には水晶製の 7λ 板そして、アクロマティック 1/4 波長板としてフレネルロム 1/4 波長板を用いている。光源にはタングステンハロゲンランプ (Ocean Optics)、検出器には 12 bit のマルチチャンネル分光器 (Ocean Optics) を用いている。白色光はコア径 $100 \mu\text{m}$ の光ファイバーに入射される。コリメートレンズによってビーム径 2 mm の光束となる。マルチチャンネル分光器の計測波長帯域は 400~800 nm (波数 $1.25 \times 10^6/\text{m} \sim 2.50 \times 10^6/\text{m}$) である。分光器で検出される光強度はリニア CCD の画素等間隔となっているため、光強度は二次の最小二乗法によるフィッティング処理から波数等間隔のデータに補間されている。今回は、高速フーリエ変換の計算に波長 400~800 nm の 512 ポイントのデータを用いている。しかしながら、タングステンハロゲンランプの分光特性は波長 420 nm 以下 (波数 $2.38 \times 10^6/\text{m}$) で光強度が非常に微弱になることから、フーリエ変換後の位相分布は波数の両端 ($1.25 \times 10^6/\text{m}$ と $2.50 \times 10^6/\text{m}$ 付近) で誤差が生じる。本計測法では算出される波長範囲 400~800 nm の旋光分散特性の中から 450~700 nm における旋光分散特性を



(a)



(b)

Fig. 4 Polarization states after spectroscopic polarized modulator. (a) Ellipticity of polarization, (b) azimuth angle of polarization.

有効領域としている。フーリエ変換処理では、フーリエスペクトルにおいてハニング窓をかけることで、高周波数の白色ノイズを取り除いている。

回転検光子法を用いて、分光偏光変調器の出射偏光状態を計測した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a) のように、出射偏光状態の楕円率は全波長域でほぼ 0 であった。また、その出射偏光状態の主軸方位は、Fig. 4 (b) のように波長によって偏光面が回転している。以上の結果から、分光偏光変調器によって波数空間上で偏光面を回転させることを確認した。

本計測法の有効性を確認するために、測定試料に水晶で作製された標準旋光板を用いた。これは、波長 589.3 nm において、旋光角度がメーカーの公称値 8.65° のサンプル A と 34.11° のサンプル B である。

分光器で検出される分光強度を Fig. 5 に示す。これは、サンプルと位相差板を挿入する前のタングステンハロゲン

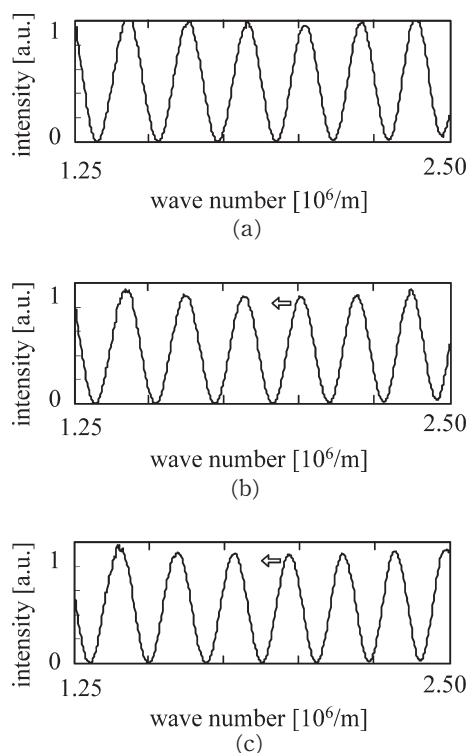


Fig. 5 Change of channeled spectrum. (a) No sample, (b) sample A, (c) sample B.

ランプの分光強度を規格化している。Fig. 5 (a) と (b), (c) はそれぞれサンプル挿入前, サンプル A そしてサンプル B を挿入後の分光強度分布である。Fig. 5 (b) と (c) は、計測試料の旋光分散の影響から、それぞれ矢印の方向に分光強度がわずかにシフトしている。この分光強度の測定結果から、フーリエ解析を用いて合成位相差を検出する。Fig. 6 に、式 (18) で示された合成位相差の波長分布を示す。サンプルがない状態とサンプル A と B が挿入されたときでは、位相差が変化している。これを波長に対してアンラップ処理することで、式 (19) からサンプル A と B の旋光分散特性が得られる。Fig. 7 に、水晶製の標準旋光板の旋光分散特性を示す。実線は分光偏光変調器を用いた計測結果で、灰色のプロットは回転検光子によって計測された旋光角である。また、各波長における文献値⁹⁾を“○”で示している。それぞれの旋光分散特性の結果と文献値はよく一致している。Table 1 では、標準旋光子の設計値と計測値を比較しており、よく一致した結果が得られた。以上の結果から、本計測法の有効性を示すことができた。

今回、旋光分散計測には 7λ の位相差板を用いてきたために、波数に対して 7 周期のキャリア縞しか得られなかった。このことが原因で、波数両端での旋光角の測定精度をわずかに低下させた。一方で、位相差板に 40λ を超え

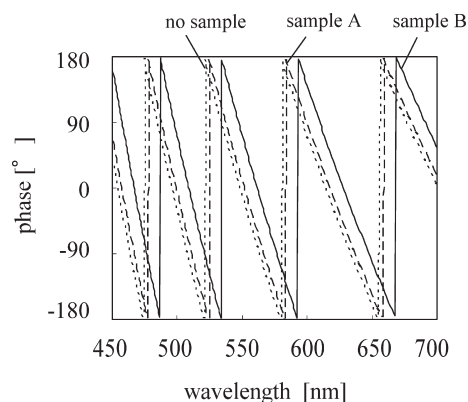


Fig. 6 Phase distribution along wavelength.

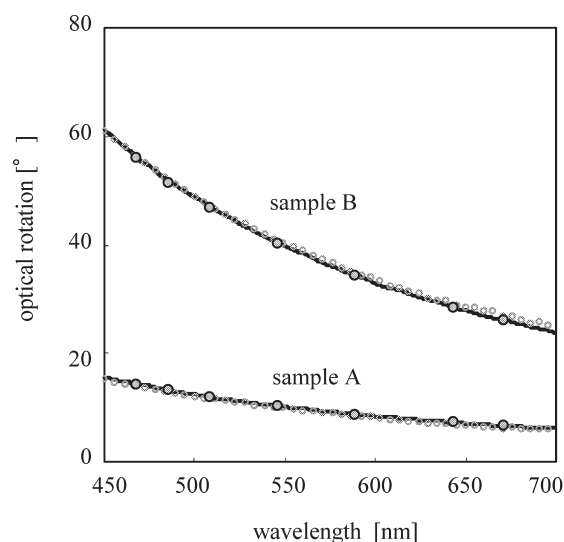


Fig. 7 Optical rotatory dispersion for quartz plates.

Table 1 Accuracy check of optical rotation angle.

Sample	Optical rotation [°] at 589.3 nm	Optical rotation [°] at 632.8 nm
A	8.71 [8.65]*	7.51 [7.44]
B	34.21 [34.11]	29.47 [29.34]

*The data in the brackets show the designed optical rotation at each wavelength.

る位相差板を用いた場合、偏光解消が生じていた。これは、使用した水晶板の研磨の面精度が影響したと考えられる。旋光角の測定精度と波長分解能の両方を高めるためには、位相差板の面精度とともに、分光器とフーリエ変換の分解能から位相差板のもつ複屈折位相差の次数を決定することが必要である。

4. 結 論

本研究では、分光偏光変調による旋光分散計測法を提案した。提案した分光偏光変調器は、偏光子と位相差板、そ

してアクロマティック 1/4 波長板で構成されている。この分光偏光変調器は、従来までの偏光子の機械的駆動やファラデー素子の電气的変調を用いた偏光変調法とは異なり、波数（波長）空間において偏光面を回転させることが可能である。実際に、分光偏光変調器からの出射偏光状態は回転検光子法を用いて楕円率とその主軸方位を偏光解析し、白色光の波数（波長）帯域で偏光面が回転していることを確認した。旋光分散計測では、分光器で得られる分光強度は高速フーリエ変換法を用いて位相解析した。計測試料を挿入する前の位相差板のもつ複屈折位相差と合成位相差を計算することで、旋光分散特性をワンショット計測することが可能となった。実験では、水晶製の旋光標準試料を検定試料として用いた。本計測結果は回転検光子法を用いて算出した旋光分散特性および文献値と一致し、本計測法の有効性を示すことができた。

本計測法の有効分野として、有機化学や生体化学、食品化学の研究分野が挙げられる。この分野では、旋光分散特性のみならず円二色性分散計測の要求がある。さらに、一般的な有機材料や生体高分子は、紫外光領域で円二色性を示すことが知られている。今回の計測法の波長帯域は可視光領域であるため、検出できる円二色性分散特性は限られたものになる。それでも、得られた旋光分散特性から、クラマース・クローニッヒ (Kramers-Kronig) 式¹⁰⁾を用い

て円二色性分散特性を計算することが可能である。

筆者らの一人、若山は、日本学術振興会から特別研究員として特別研究奨励費 (No. 06059) を受けているので感謝いたします。

文 献

- 1) 田中誠之, 飯田芳男: 基礎科学選書 7 機器分析 (改訂版) (裳華房, 1984).
- 2) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Personal Library, New York, 1986).
- 3) M. Yokota, Y. Sato, I. Yamaguchi, T. Kenmochi and T. Yoshino: "A compact polarimetric glucose sensor using a high-performance fibre-optic Faraday rotator," *Meas. Sci. Technol.*, **15** (2004) 143-147.
- 4) 若山俊隆, 津嶋秀樹, 中島吉則, 大谷幸利, 梅田倫弘: "液晶旋光計", 応用物理学会講演予稿集 (2005) p. 1137.
- 5) T. Mitsui and K. Sakurai: "Microdegree azimuth polarimeter using optical heterodyne detection," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 4844-4847.
- 6) 黒田玲子: "固体状態におけるキラリティー", *応用物理*, **72** (2003) 311-317.
- 7) K. Oka and T. Kato: "Spectroscopic polarimetry with a channeled spectrum," *Opt. Lett.*, **24** (1999) 1475-1477.
- 8) M. Takeda: "Spatial-carrier fringe-pattern analysis and its applications to precision interferometry and profilometry: An overview," *Ind. Metrol.*, **1** (1990) 79-99.
- 9) 国立天文台編: 理科年表平成 16 年 (丸善, 2004).
- 10) W. Moffitt and A. Moscovitz: "Optical activity in absorbing media," *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) 648-660.