

共鳴ハイパーラマン散乱における分子近接場効果を用いた
新しい局所分光分析の試み

(東大院 理) ○島田 林太郎・加納 英明・濱口 宏夫

【序】 多様な化学種の存在する複雑な系で起こる現象を追跡、分析する場合、標的分子とその近傍のみというナノメートルスケールの局所空間から化学種選択的に情報を得ることが理想である。しかし、このような要請を満たす分光手法はこれまで存在しなかった。筆者らは昨年の分子構造討論会において溶液中の全トランス β -カロテンの共鳴ハイパーラマン散乱において溶媒由来のハイパーラマン散乱が増強される現象、「分子近接場効果」について報告した[1]。この現象は、プローブ分子の近傍に存在する分子のみから選択的に振動スペクトルという分子の構造とダイナミクスを敏感に反映した情報を引き出せる可能性を秘めており、上述の要請を満たす新たな分光手法となり得ると考えている。

しかし「分子近接場効果」は実験的な知見が十分ではなく、増強効果の大きさ、増強されたスペクトルに寄与する溶媒分子数、溶質溶媒分子の配向や距離などまだまだ不明な点が多い。本発表では、

分子近接場効果に寄与する溶媒分子数や、溶質溶媒分子間の距離に関する知見を得ることを目的に、混合溶媒を用いて分子近接場効果を観測した結果について報告する。

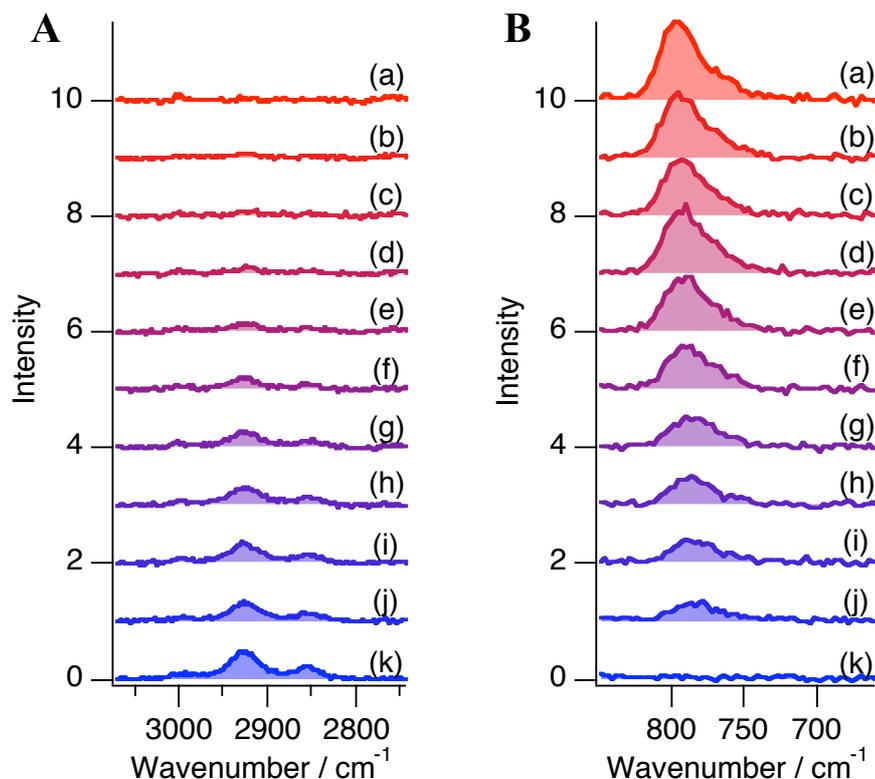


図1 β -カロテンの共鳴HRスペクトル中で観測されたシクロヘキサン(A)及び四塩化炭素(B)由来の増強されたHRバンド。各スペクトルの溶媒混合比(シクロヘキサン/四塩化炭素,モル比)は (a) ∞ (b) 4.5 (c) 3.6 (d) 2.7 (e) 1.8 (f) 0.89 (g) 0.45 (h) 0.30 (i) 0.22 (j) 0.18 (k) 0。

【実験】 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Coherent, Vitesse-800) を用いた。出力光の中心波長は 800 nm、繰り返しは 80 MHz、パルス幅は 100 fs である。発振器から出力されたパルス光を回折格子とスリットを用いてスペクトル幅約 0.5 nm (約 10 cm^{-1}) のピコ秒パルスに狭帯域化し励起光とした。この光を光学顕微鏡に導入し対物レンズ(x40、NA 0.9)を用いて試料に集光後、散乱光を同じ対物レンズによって集光した。散乱光は励起光を除去するフィルターを透過させた後、光ファイバーを用いて分光器に導入し、CCD カメラで測定した。

混合溶媒試料は、購入した全トランス β -カロテン (以後 β -カロテンと略す) をシクロヘキサンおよび四塩化炭素にそれぞれ溶解させた後、これらを様々な比で混合することにより準備した。

【結果と考察】 図 1 に各混合比の混合溶媒中において観測された HR スペクトルを示す。図 1 A では分子近接場効果によって増強されたシクロヘキサンの CH 伸縮振動バンドを、図 1 B では同様に増強された四塩化炭素のバンドを示している。混合溶媒中のそれぞれの溶媒濃度の増加に伴い、各溶媒由来のバンド強度が増大することがわかった。

各混合比のスペクトルにおいて増強された両溶媒の信号強度比を求め、溶媒のバルクの混合比に対してプロットした結果を図 2 に示す。増強された溶媒の信号強度比は溶媒のバルクの混合比と比例しないことが明らかになった。特に四塩化炭素濃度の低い領域において、バルクの混合比から予想される値 (点線) に比べて四塩化炭素由来のバンド強度が大きくなっており、四塩化炭素の方がシクロヘキサンに比べ、溶質近傍により多く存在していると考えられる。これは β -カロテンの溶解度がシクロヘキサンに対するより四塩化炭素に対する方が大きいこととよく対応している。

本研究の結果は、溶質近傍の溶媒の存在比がバルクの存在比と異なること、及び、その溶質近傍の局所空間に存在する溶媒分子が分子近接場効果によって選択的に増強され、観測され得ることを示唆している。

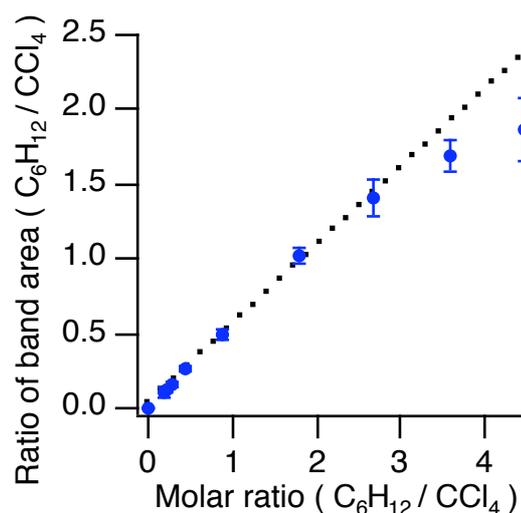


図 2 溶媒のバルクの混合比に対する増強された両溶媒のバンド強度比の変化

References

- [1] R. Shimada, H. Kano, H. Hamaguchi, *J Raman Spectrosc.*, **37**, 469 (2006).