

2D09

共鳴ハイパーラマン散乱における分子近接場効果の励起波長依存性
(東大院・理) ○島田林太郎、加納英明、瀧口宏夫

【序】 多様な化学種が共存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。筆者らが発見し、これまでに報告してきた「分子近接場効果」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。この「分子近接場効果」は、溶液中の全トランス β -カロテンの共鳴ハイパーラマン(RHR)散乱において溶媒由来のハイパーラマン(HR)散乱が増強される現象であり、筆者らはこの現象を溶媒分子と溶質分子の分子間振電相互作用によって説明している[1,2]。しかし機構に関する実験的な知見は十分ではなくまだまだ不明な点が多い。

本発表では、分子近接場効果の機構に関する知見を得ることを目的に、全トランス β -カロテン/シクロヘキサン溶液の RHR 散乱について励起波長依存性を観測した結果について報告する。

【実験】 (装置) 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Spectra Physics, Tsunami) を用いた。出力光の中心波長は 720 nm から 950 nm まで可変であり、繰り返しは 82 MHz、パルス幅は約 3 ps である。発振器から出力されたパルス光をフィルターにより減光し励起光とした。この光を対物レンズ(x20、NA 0.4)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、分光器に導入し、CCD カメラで測定した。励起波長依存性の測定では、励起光の中心波長をそれぞれ 760 nm、795 nm、820 nm、850 nm、870 nm として RHR スペクトルを測定した。励起光強度は試料位置で 20 mW とした。

(スペクトルの補正) HR 散乱強度は励起光強度の自乗に比例するため、平均出力が一定でもパルス幅 (=先頭出力) が変化することにより強度が変化してしまう。このため、発振器からの出力の一部を BBO 結晶に集光し、第二高調波を発生させている。この第二高調波の強度変化を常に記録することで、測定中における励起光強度及びパルス幅の揺れを補正している。また、異なる励起波長で測定したスペクトルの強度は、それぞれ同測定条件で測定した(励起光強度のみ 200 mW) 純シクロヘキサンの HR 信号強度を用いて補正した。試料溶液による信号光の再吸収は、試料セルと集光レンズの距離を変化させてスペクトルを測定し、得られた各波長における信号光強度変化をセルと試料の界面位置まで補外することで補正し

た。装置感度の波長依存性は硫酸キニーネ水溶液の蛍光を用いて補正してある。また、二光子蛍光によると思われるベースラインの増加は適当な多項式を用いて除去した。

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）のシクロヘキサン溶液（1 mM）を用いた。

【結果と考察】 図 1 に各励起波長において得られたハイパーラマンスペクトルを示す。励起波長が長波長に変化するに従い全体的に RHR 信号強度は増大することがわかった。また、 1560 cm^{-1} 付近のバンドの相対強度が変化した。図 2 に 1560 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 2900 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} の各バンド強度を励起光波長を用いてそれぞれプロットした結果を示す。比較のために、励起光の第 2 高調波領域で測定したシクロヘキサン溶液中の β -カロテンの紫外可視定常吸収スペクトルを示す。定常吸収スペクトルで観測されているバンドは $S_0 \rightarrow S_2(1B_u)$ への 1 光子遷移であり、RHR 強度の励起プロファイルと比較的よい一致を示した。本結果は $1B_u$ 電子状態が RHR 散乱へ寄与している可能性や、 $1B_u$ 状態の非常に近傍に A_g 状態が存在していることを示唆している。全ての RHR バンド強度は励起光波長が長波長になるに従い増大しているが、 β -カロテンの $C=C$ 伸縮振動に帰属される 1560 cm^{-1} バンド強度の変化は他のバンドと比べゆるやかであり、異なる電子状態の寄与の可能性が考えられる。また、溶質由来のバンド（ 1560 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} ）と溶媒由来のバンド（ 2900 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} ）で傾向に顕著な差異はみられなかった。

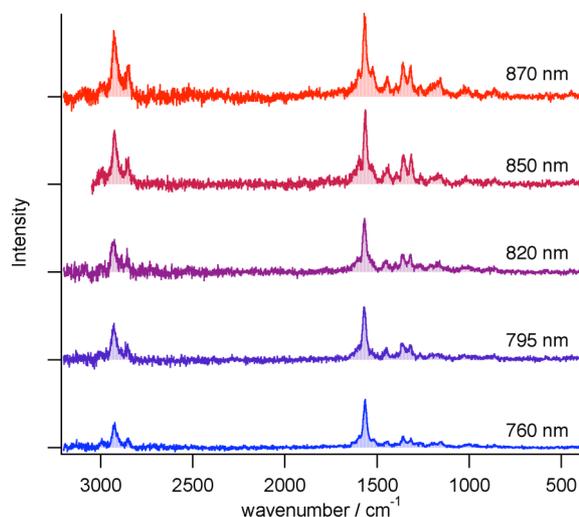


図 1 各励起波長における全トランス- β -カロテン/シクロヘキサン溶液のハイパーラマンスペクトル

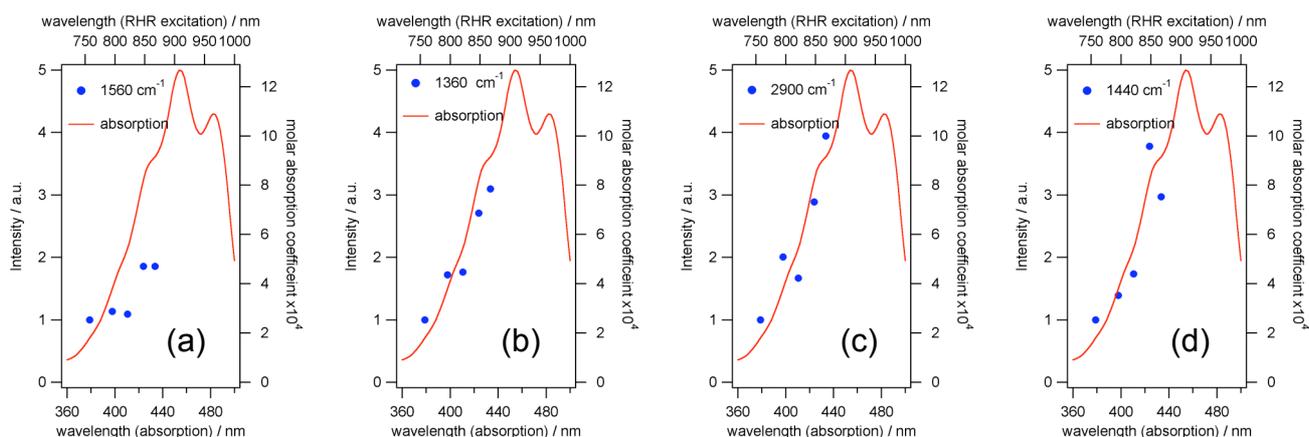


図 2 共鳴ハイパーラマンスペクトル中の各バンド強度の励起波長依存性。(a) 1560 cm^{-1} (溶質、 $C=C$ str.) (b) 1360 cm^{-1} (溶質) (c) 2900 cm^{-1} (溶媒、 $C-H$ str.) (d) 1440 cm^{-1} (溶媒)。実線は溶液中で測定した定常吸収スペクトル。

References

- [1] R. Shimada, H. Kano, H. Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **37**, 469 (2006).
 [2] R. Shimada, H. Kano, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **129**, 024505 (2008).