

高速（サブ秒）低振動数ラマン分光法を用いた 分子結晶融解過程の動的観察

（東大院理） ○岡島 元、 濱口 宏夫

【序】

低振動数領域($< 200 \text{ cm}^{-1}$)のラマン分光は、分子間の振動や回転・並進緩和を直接観測することができる。そのためこの手法は固体や液体の分子間相互作用や構造を理解する上で非常に有用であり、特に結晶の光学活性な格子振動の観測に用いられている。しかしながら従来の測定では、レイリー散乱による妨害を除去するため掃引型多重分光器が用いられることが多く、スペクトル各部を同時に測定することができないために、測定時間の短縮や、動的なスペクトル変化の観察には困難があった。

最近我々は、レイリー散乱除去フィルターとしてヨウ素フィルター[1]を利用することで、低振動数領域をマルチチャンネル検出できるラマン分光装置を製作した[2]。多重分光器を用いた測定に比べて掃引を必要としないため、スペクトル各部を同時に測定することができ、CCDカメラの読み出し速度での高速測定が可能となった。本研究ではこの手法を用いて、結晶構造の解析や格子振動の帰属が既になされているアントラセン結晶について、急速な加熱・融解に伴って低振動数ラマンスペクトルが変化の様子を観察した。

【実験】

測定装置を図1に示す。エタロンによってシングルモード化された514.5 nm発振のArイオンレーザーを光源に用い、分光器手前に長さ10 cmのヨウ素フィルターを置いて、レイリー散乱光を除去した。分光器は60 cmのシングルポリクロメータを、検出器は液体窒素冷却のCCDカメラを用いた。この装置を用いることでL-シスチンの 9.8 cm^{-1} の低振動数ラマンバンドを0.3秒(露光0.2秒、読み出し0.1秒)で取得することが可能である。

試料は直径1mmのガラスキャピラリーに封じたアントラセンを用い、常温からヒートガンで急速に加熱した。加熱からおよそ15秒で融解する間の低振動数ラマンスペクトルの変化を測定時間0.2秒（露光0.1秒、読み出し0.1秒）で連続測定した。

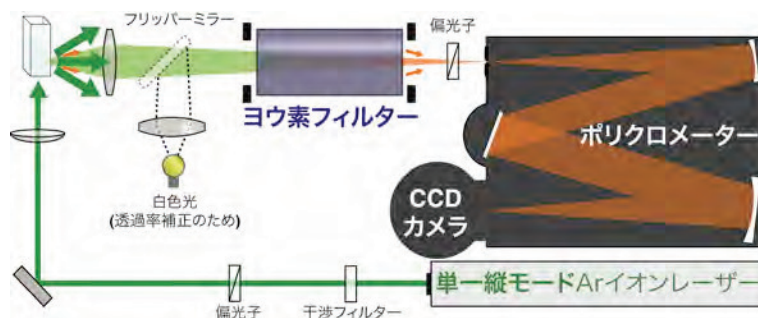


図1:測定装置図

ヨウ素の吸収線とレーザーの発振線が同じ波長にあることを利用してレイリー散乱光を除去する

【結果・考察】

アントラセン結晶の加熱後のスペクトルは図2のように変化した。各スペクトルのストークス・アンチストークス両サイドに見られる三本のバンドはアントラセン結晶の格子振動に帰属されている。低振動数側のバンドから順に分子面内、分子短軸方向、分子長軸方向の回転的格子振動に対応しており、各バンドの振動数は回転運動(Libration)の振幅に相当する [3]。加熱を続けるとこれらのバンドは徐々に低振動数側にシフトし消失した。これは昇温に伴い徐々に結晶中の分子の回転運動が大きくなり、結晶構造が失われることを反映していると考えられる。

ボルツマン分布を仮定し各時刻におけるスペクトルのストークス・アンチストークスの両サイドの強度比を用いて、試料の温度変化を見積もった結果を図3に示す。アントラセンの融点(491 K)付近にプラトーが見られ、融解過程に対応する温度変化が得られた。見積もられた温度が融点以上になった後（10秒後以降）も、しばらく格子振動バンドが観測されたことは（図2）、過渡的に融け残った結晶構造の存在を示唆している。

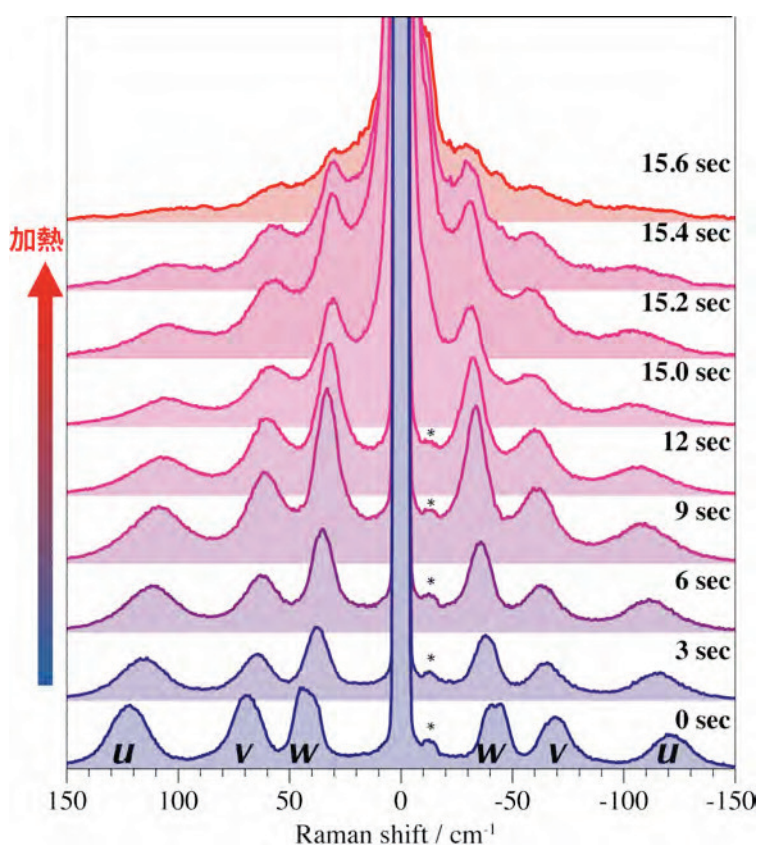


図2：アントラセンの加熱後のスペクトル変化
各低振動数バンドの帰属はそれぞれ、w:分子面内、v:分子短軸まわり、u:分子長軸まわりの回転的格子振動[3]
*はAr⁺レーザーの自然放出線

- [1] G. E. Devlin, J. L. Davis, L. Chase, and S. Geschwind, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 138 (1971).
[2] H. Okajima, and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **63**, (2009), in press
[3] M. Suzuki, T. Yokoyama and M. Ito, *Spectrochim. Acta A* **24** 1091 (1968)

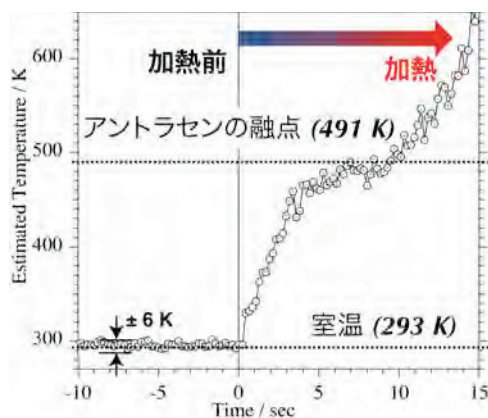


図3：各時刻におけるラマンスペクトルから見積もられた試料の温度変化
加熱前の温度のばらつきから誤差は±6K程度と推測した