

## 4P037

### 共鳴ハイパーラマン散乱における分子近接場効果： 全トランス- $\beta$ -カロテン/シクロヘキサン溶液中の励起波長依存性 (東大院・理) ○島田林太郎、瀧口宏夫

【序】 筆者らが発見した共鳴ハイパーラマン(RHR)散乱における「分子近接場効果」は、溶液中の全トランス $\beta$ -カロテンの RHR 散乱において、溶質分子の近傍に存在する溶媒由来のハイパーラマン(HR)散乱が増強されて観測される現象である。この現象は、プローブとなる溶質分子の近傍に存在する分子のみから選択的に、分子の構造とダイナミクスを敏感に反映した振動スペクトル情報を引き出し得るため、これまでにない新たな局所空間分解分光法を生み出す可能性を秘めている。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詳細な知見を得ることを目的に、全トランス $\beta$ -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 920 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し、後方散乱光を同じ対物レンズによって集光した。HR 散乱光と励起光をフィルターで分離した後、散乱光を分光器に導入し、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 800 nm から 920 nm まで 10 nm 刻みで掃引し、各波長において測定した RHR スペクトルから各バンドの面積強度を得た。励起光強度は試料位置で 50 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、たとえ平均出力が一定でもパルス幅 (=尖頭出力) 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同時に記録することで、測定中における励起光平均出力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、それぞれ同じ条件 (励起光強度のみ 200 mW) で測定した純シクロヘキサンの HR バンド強度を外部標準とし規格化した。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、得られた信号光強度変化をセル壁面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た。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、全トランス $\beta$ -カロテンのシクロヘキサン溶液 (1 mM) を用いた。

【結果と考察】 図1に溶質由来のバンド (a) 1566  $\text{cm}^{-1}$ 、(b)1340  $\text{cm}^{-1}$ 、(c)180  $\text{cm}^{-1}$  及び溶媒由来のバンド (d)2930  $\text{cm}^{-1}$ 、(e)1445  $\text{cm}^{-1}$  強度を励起光の第2高調波エネルギーに対してプロットした結果を示す。

筆者らはこれまでに、RHR 散乱の振電理論を拡張し、分子間振電相互作用をあらわに取り込むことで分子近接場効果を説明してきた。[1,2]この拡張した振電理論を用いて励起プロファイル近似した結果を図1中に点線で示す。ここで、共鳴に寄与している振電状態は全てのバンドにおいて $\beta$ -カロテンの  $S_2(1B_u)$  電子状態の第一振動励起状態のみとした。(いわゆる共鳴ラマン散乱 B 項の 1-0 共鳴項と対応する。) その際、既報[3,4]に従い、 $S_0$  と  $S_2$  で各モードの振動数がほとんど変わらないことを仮定した。

近似曲線は全てのバンドにおいて実験値をよく再現し、この際に得られた  $S_2$  振電状態に関するパラメータも $\beta$ -カロテンの共鳴ラマン励起プロファイルの結果から報告された値 [3]とよく対応した。励起プロファイルに見られる振動構造は $\beta$ -カロテンの全対称振動  $\nu_1(\text{C}=\text{C}$  伸縮)及び $\nu_2(\text{C}-\text{C}$  伸縮)によるプログレッションである。本結果により、溶媒由来の増強されたバンドが、溶質である $\beta$ -カロテンの  $1B_u$  電子状態との共鳴により強度を得ることが実験的に確かめられた。拡張された振電理論で励起プロファイルをよく再現できたことは、分子間振電相互作用による分子近接場効果の機構を裏付けるものである。

#### 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).
- [3] F. Inagaki, M. Tasumi, T. Miyazawa, *J. Mol. Spectrosc.* **50**, 286 (1974).
- [4] J. Sue, S. Mukamel., *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1462 (1988).

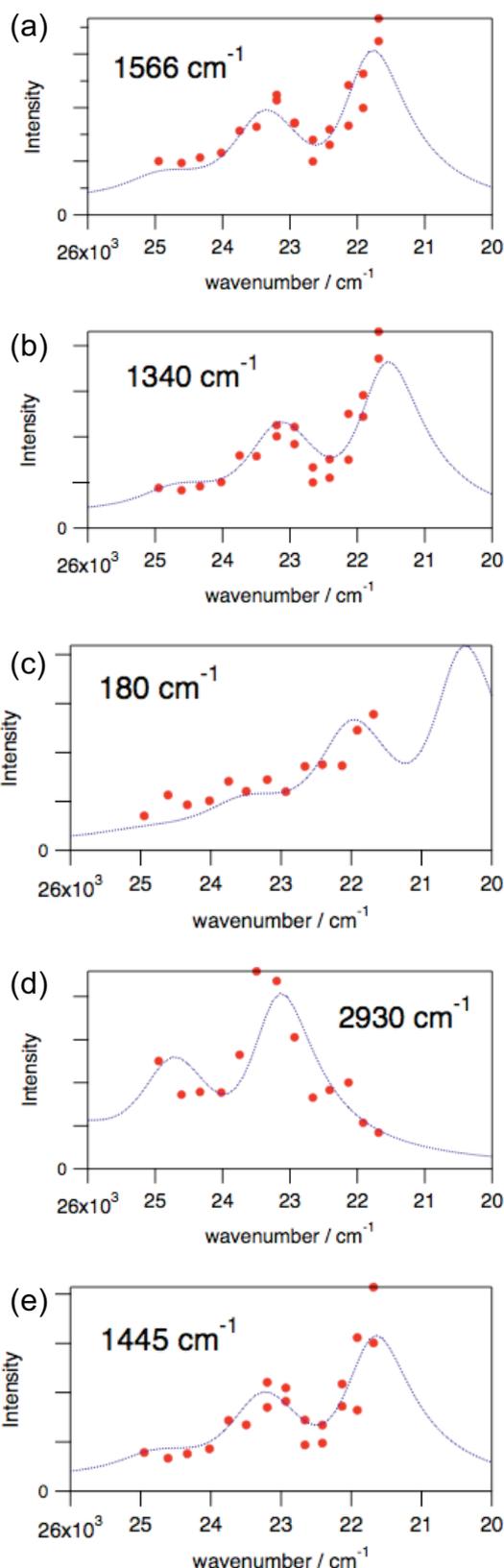


図1 RHR スペクトル中の各バンド強度の励起波長依存性。丸は測定値、点線は分子間振電相互作用を取り入れた振電理論によるフィッティング結果。(a)1560  $\text{cm}^{-1}$  (溶質、C=C str.) (b) 1360  $\text{cm}^{-1}$  (溶質) (c) 180  $\text{cm}^{-1}$  (溶質) (d) 2900  $\text{cm}^{-1}$  (溶媒、C-H str.) (e) 1440  $\text{cm}^{-1}$  (溶媒)。