

## 低振動数顕微ラマン分光装置の開発と単結晶の空間分解測定への応用

(東大院理<sup>1</sup>, NCTU 分子科学研究所<sup>2</sup>) ○富永正治<sup>1</sup>, 岡島元<sup>1</sup>, 瀧口宏夫<sup>1, 2</sup>

【序】これまで我々はマルチチャンネル型分光器とヨウ素フィルターを組み合わせた「低振動数マルチチャンネルラマン分光装置」を開発<sup>[1]</sup>してきた。この装置によって、低振動数領域 ( $>10 \text{ cm}^{-1}$ ) のラマンスペクトルの高速測定を実現し、分子間の振動や回転・並進緩和のダイナミクスについて新たな知見を得てきた。これは従来の低振動数測定で用いられてきたシングルチャンネル検出の掃引型装置によっては実現し得ない測定である。本研究では、低振動数ラマンスペクトルの高速空間分解測定を行うために、上記の装置の原理を踏襲しつつ、さらに顕微鏡を組み合わせた「マルチチャンネル低振動数顕微ラマン分光装置」を開発した。

(図 1)

【装置】この装置では光源として単一縦モード発振の Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー (Verdi-5; Coherent) を用いた。このレーザーを用いると、エタロンの間隔をピエゾ駆動モーターで調節することにより、発振波数を  $19789.0 \text{ cm}^{-1}$  にあるヨウ素の吸収線と一致させる事が出来る。レーザー光は、 $\lambda/2$  板によって偏光が任意の方向に向けられ、偏光板を経て直線偏光となる。このようにして任意の方向に傾けられた直線偏光は、対物レンズ ( $\times 60$ , NA0.7) によって倒立顕微鏡上のサンプルに集光されている。また、試料から発せられるラマン散乱光のうち後方散乱光は、同じ対物レンズで集められ、入射光の偏光と平行な成分のみ偏光板を透過し、 $75^\circ\text{C}$  に加熱した  $20 \text{ cm}$  のヨウ素フィルターへ導かれている。このヨウ素フィルターを通過したラマン

散乱光はポリクロメータで分散された後、液体窒素冷却 CCD にて検出されている。

まず、本装置を用いて低振動数領域のラマンシグナルがどの程度観測されるかを知るために、L シスチンの結晶を測定した。L シスチンの測定によって  $9.8 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドがレイリー散乱光のバンドに埋没する事無く、ストークス側、アンチストークス側ともに測定される事が

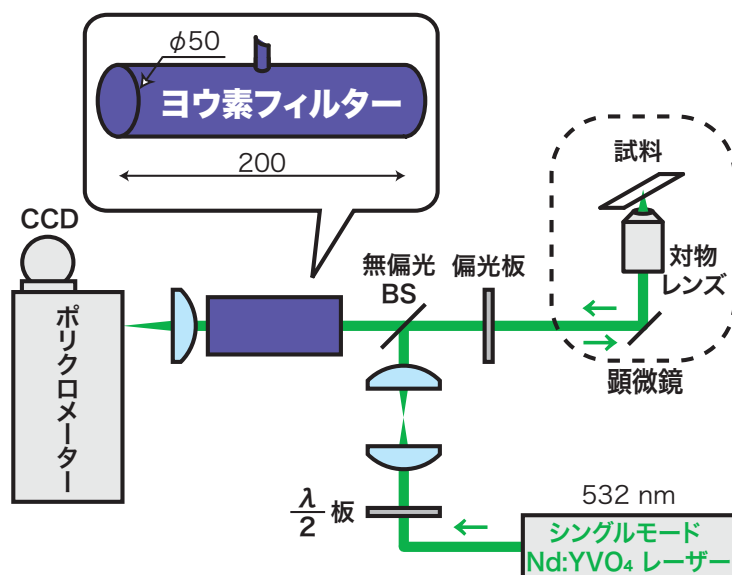


図 1 本研究で開発した低振動数顕微ラマン分光装置

確認された。(図2)

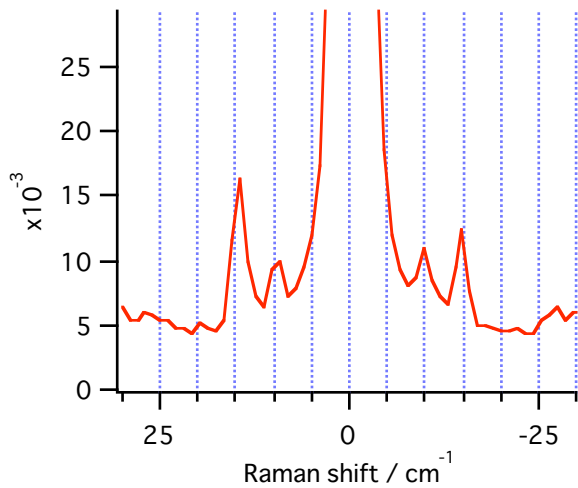


図2 Lシスチンの低振動ラマンスペクトル

強度比の違いは、各アントラセン結晶の配向の違いを反映している。このように、本研究で開発した装置を用いると、顕微鏡下の単一微結晶について、その配向や結晶構造についての詳細な情報を低振動ラマン分光によって取得する事ができる。

【実験】次に、アントラセンの単結晶を精製し、そのラマンスペクトルを測定した。単結晶は55°Cに加熱したベンゼンにアントラセンを溶解させ、室温まで冷却させる事によって得られた。このようにして得られた様々な微結晶のラマンスペクトルを測定すると、結晶の格子振動(Libration)に帰属される低振動数領域のラマンシグナルが、それぞれ異なる強度比で観測された。ここで観測される強度

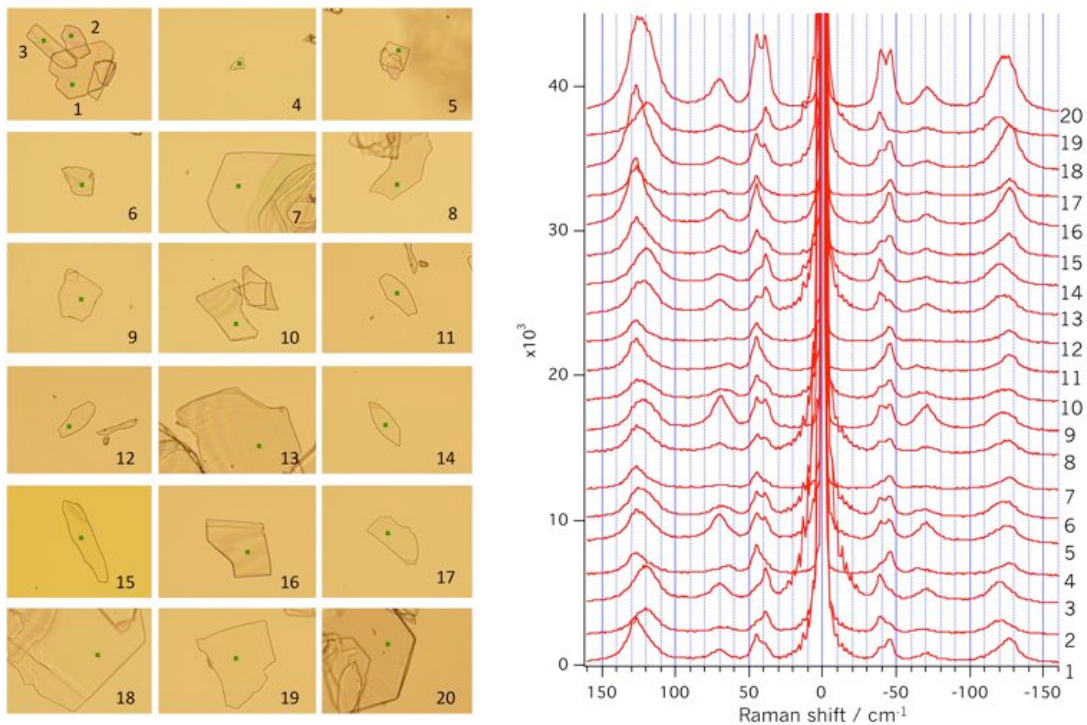


図3 種々のアントラセン単結晶のラマンスペクトル

[1] H. Okajima and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **63**, 958 (2009).