

走査型共振増強液滴ラマン分光装置の開発

(学習院大・理) ○長坂 茉莉子, 磯田 俊洋, 竹島 徹, 河野 淳也

【序論】ラマン分光法は、液相中の分子の研究に多く用いられている。しかし、ラマン散乱光の強度は一般的に非常に小さい。一方、微小な液滴に集光したレーザー光を照射すると、液滴表面でラマン散乱光が共振し、その強度が増強する。その際、増強するラマン散乱光の波長 λ は、液滴球の大円の円周 d に対して、

$$d = (n \cdot \lambda) / N \quad (n \text{ は整数}) \cdots (1)$$

を満たす。 N は液滴の屈折率である。従って、得られるラマンスペクトルには式(1)を満たす波長の光が離散的に現れ、実際のスペクトルと異なる。本研究では、この離散スペクトルから、本来のスペクトルを得ることを目的とした。そのため、入射光の波長を走査することによりラマンスペクトル上の任意の点で式(1)を満足させ、離散的なスペクトルから本来の連続的なスペクトルを求めた。

【実験手法】図1に実験装置図を示す。装置は、色素レーザー部と分光部から成る。色素レーザー部では、Nd:YAGレーザーの2倍波を0.4 mMのローダミン6G/メタノール溶液の入った色素セルに照射し、発生した蛍光を回折格子に入射した。1次回折光をバックミラーとフロントミラーの間で共振させ、0次光として色素レーザー光を取り出した。フロントミラーを回転ステージにとりつけ、角度を変化させることにより色素レーザーの波長を変化させた。

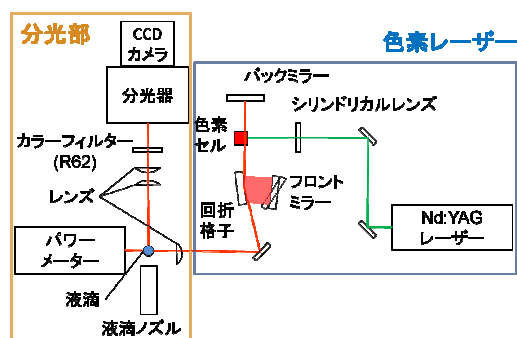


図1. 実験装置概略図

分光部では、レーザーと同期させたピエゾ素子駆動のノズルを用いて液滴を生成し、色素レーザー光を液滴に照射した。液滴内部で発生し、共振により増強したラマン散乱光をレンズで集光し、CCDカメラ分光器でレーザーパルスごとのスペクトルを測定した。試料には水を用い、分光光学系の校正にはNeランプの発光スペクトルを用いた。

【結果】水の液滴に波長590.08 nmの励起光を1パルス照射して測定した、水のOH伸縮振動領域の共振増強ラマンスペクトルを図2に示す。スペクトルは、ほぼ等間隔のピーク列をもつ離散的なものであった。

図3は、液滴に異なる波長の励起光を照射して測定した、同波長領域のラマンスペクトルである。図3(a)は横軸を散乱光の波数で表記した。ラマンスペクトルのピーク波数は、

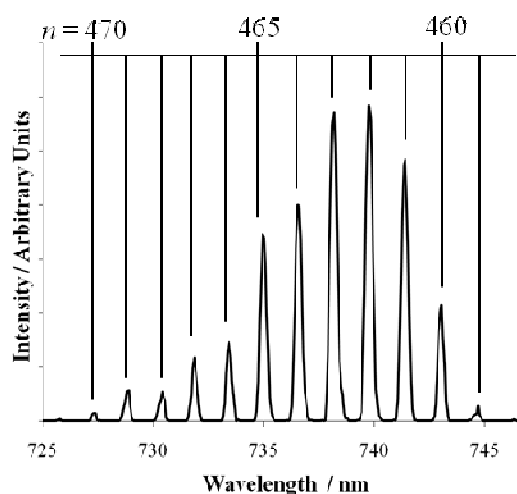


図2. 水の液滴共振増強ラマンスペクトル。共振条件を満たす光のみが液滴表面で増強し、離散的なスペクトルとなる。図中に示す数字は、式(1)における n である。

励起波長によって変化しないことが分かった。図 3 (b)は、図 3 (a)と同じスペクトルを横軸をラマンシフトとして表記したものである。励起波長を変化させることによって離散的なスペクトル線の間を互いに補完するスペクトルが得られている。

【考察】図 2 のラマンスペクトルのピーク波長から、式(1)を用いて液滴の直径を見積もったところ、 $81 \pm 0.1 \mu\text{m}$ という値が得られた。顕微鏡写真から求めた液滴の直径は $80 \pm 2 \mu\text{m}$ であり、スペクトルから見積もった結果とよい一致を示した。このことから、液滴表面でラマン散乱光の共振増強が起こっていることが確認できる。したがって、図 3 (a)のように、励起波長によらず、ラマン散乱光が液滴の直径によって決まる一定の波長(波数)を持つことが説明できる。

図 3 (b)に示すように、ラマンスペクトルのピーク波数が一定であるため、ラマンシフトで表記したスペクトルは、励起波長の走査によって離散スペクトルを互いに補完することが可能となる。このことを利用し、ラマンスペクトルのピーク間を 40 本のスペクトルによって補完することを試みた。図 4 (c)に個々のスペクトルの一部を示す。図 4 (a)は、励起波長を走査して測定した共振増強ラマンスペクトルを積算したスペクトルである。本実験条件では強い光源を用いているため、ラマン散乱光の誘導放出が起こり、通常得られる自発ラマン散乱と異なるスペクトルをもつ誘導ラマン散乱が観測される。図 4 (b)は、水の自発ラマンスペクトルを用いて計算した誘導ラマンスペクトルである。得られたスペクトルの包絡線は、水の自発ラマンスペクトルを用いて計算したスペクトルとよい一致を示した。

図 4 (a)に示すスペクトルは、完全になめらかなものではなかった。この理由として、励起レーザー光の強度変化によって共振増強ラマンスペクトルの強度が大きく変化することが考えられる。今後、共振増強ラマンスペクトルの強度を励起レーザー光強度によって補正をする予定である。

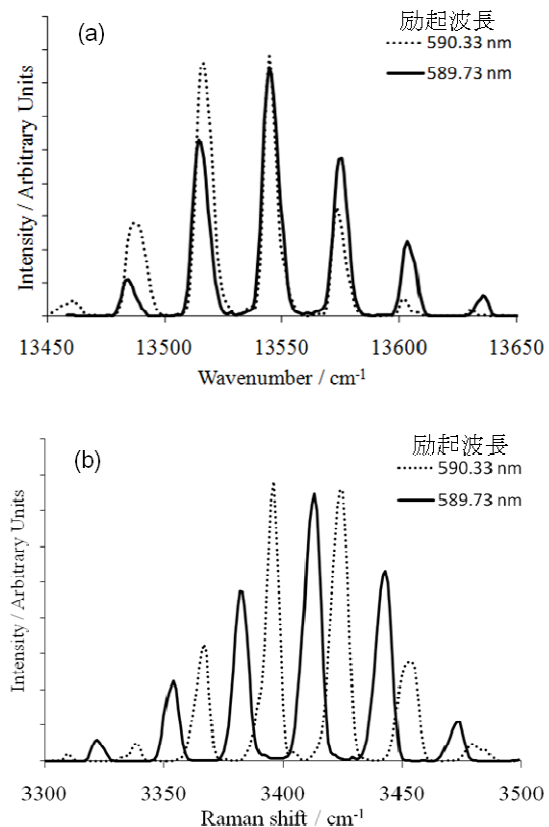


図 3. 励起波長を変化させて観測した水の液滴共振増強ラマンスペクトル。横軸を(a)散乱光の波数、(b)ラマンシフトで表記している。

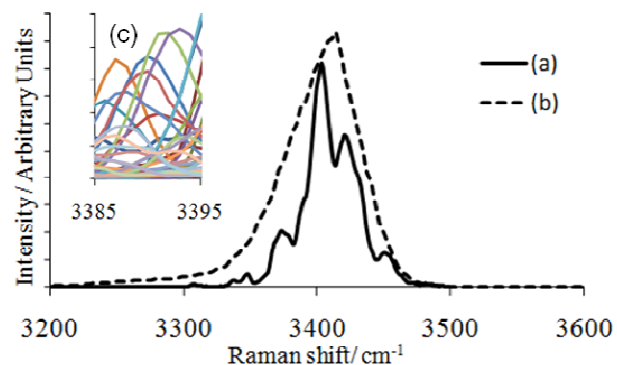


図 4. (a) 590.77 nm～587.46 nm の範囲で励起波長を走査して測定した、40 本の共振増強ラマンスペクトルを積算したスペクトル。(b)水の自発ラマンスペクトルを用いて計算した誘導ラマンスペクトル。(c) 積算に用いた個々のスペクトルの一部。