

エタノールの走査型共振増強液滴ラマンスペクトル

(学習院大学) ○関口 将樹, 宮内 直弥, 長坂 茉莉子, 河野 淳也

Scanning cavity enhanced droplet Raman spectroscopy of ethanol

(Gakushuin Univ) ○Masaki Sekiguchi, Naoya Miyuchi,

Mariko Nagasaka, Jun-ya Kohno

[序論]

溶液の研究にはラマン分光法が用いられるが、一般的にラマン散乱光の強度は非常に小さい。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴表面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が大幅に増強される。この現象を利用した方法を共振増強液滴分光法と呼ぶ。これまでの研究で、ラマン散乱の励起波長を走査してスペクトルを測定する走査型共振増強液滴分光法を開発し、離散的な共振増強スペクトルから連続スペクトルを構成した^[1]。一方、ラマン散乱光を得るためのレーザー光が液滴中で共振する場合、さらなる強度増強が期待できる。本研究では、入射光波長を走査して液滴の共振増強ラマンスペクトルを測定し、入射レーザー光の共振によるラマン散乱光増強の可能性について考察した。そのため、狭いラマンスペクトル幅を持つ試料としてエタノールを用いた。

[実験]

実験装置の概略図を図1に示す。71.4 μm のエタノール液滴にパルスレーザー光を照射し、生成するラマン散乱光を測定した。励起光の光源には自作の波長可変色素レーザー光 (2 mJ/pulse、586.00~595.85 nm) を用いた。回折格子2を回転させることでレーザー光の波長を変化させた。励起光の一部を反射させ、その波長を波長計で観測した。励起光をレンズで集光し、エタノール液滴に照射した。発生した散乱光を対物レンズで集め、カラーフィルターを通してレイリー散乱光を取り除き、ツェルニー・ターナー型の分光器に導入した。

光が強すぎるときはNDフィルターを用いて減光した。検出器にはCCDカメラを用い、レーザーパルスごとのラマンスペクトルを測定、記録した。その際液滴位置の揺らぎによって異なる位置にスペクトルが観測されてしまうため、特定の位置にピークを持つラマンスペクトルのみを集めた。入射光波長を走査してラマンスペクトルを測

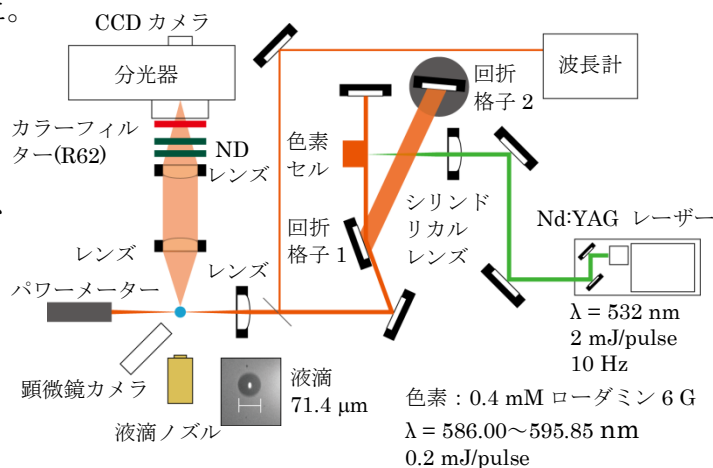


図1 走査型共振増強分光装置の概略図

定し、ラマン散乱光の波長と強度を求めた。

[結果]

図2にエタノール液滴から得られたラマンスペクトルを示す。共振増強液滴ラマンスペクトルには誘導ラマン効果によって、最も強いピークのみが観測された。得られたスペクトルのラマン散乱光強度の入射レーザー波長依存性を図3(a)に示す。特定の波長で強度が増強されることがわかった。一方、ラマン散乱光の散乱波長の入射レーザー波長依存性を図4に示す。ラマン散乱光の波長は文献値であるラマンシフト 2917 cm^{-1} を用いて計算したラマン散乱光波長に沿って滑らかに変化した。

[考察]

図2のラマン散乱光の強度増強の由来には、ラマン散乱光波長の液滴内の共振と入射レーザー波長の共振の両者が考えられる。ラマン散乱光による共振の場合、共振条件は液滴の大きさによって決まるので、ラマン散乱光波長はラマンスペクトルの幅の中で一定値を示すはずである。しかし、図4からラマン散乱光波長が一定値を示していないことがわかる。このため、エタノール液滴の共振条件は、ラマン散乱光による共振ではなく、入射光による共振と考えられる。

入射光の共振についてはミー散乱の理論を用いて解析した。ミー散乱理論による散乱断面積の計算値を図3(b)に示す。実験で観測された強度増強は、ミー散乱の断面積のピーク位置とほぼ一致した。このことは、本研究で観測した強度の増強が入射レーザー波長の共振による増強であるという考えを支持する。

[1] Mariko Hoshino-Nagasaka, Toshihiro Isoda, Tooru Takeshima, Jun-ya Kohno, Chem. Phys. Lett. 539-540 (2012) 229-233.

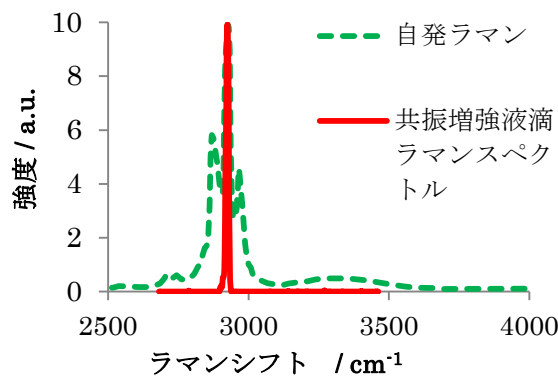


図2 自発ラマンスペクトルと共振増強液滴ラマンスペクトルの比較

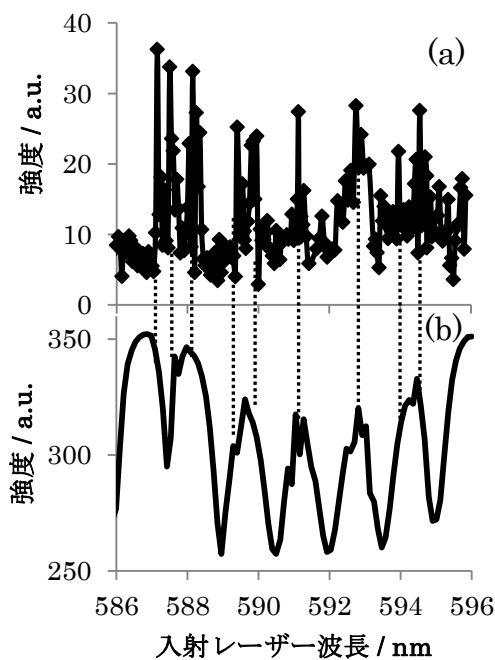


図3 (a)ラマン散乱光強度の入射レーザー波長依存性

(b)ミー散乱理論による散乱断面積の計算値

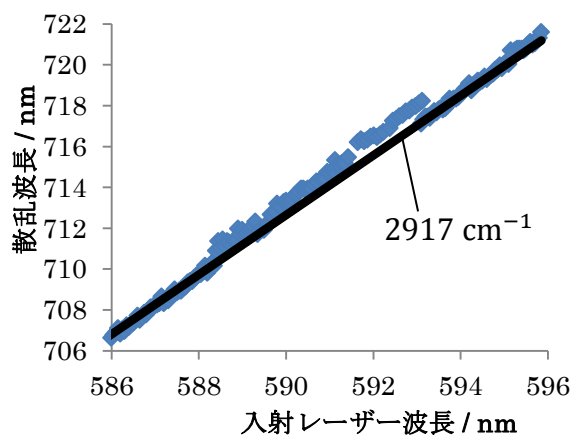


図4 ラマン散乱光波長の入射レーザー波長依存性