

衝突液滴による高次誘導ラマン散乱の増強

学習院大理

根岸孝輔, 鈴木崇平, ○河野淳也

Multiorder stimulated Raman scattering in colliding droplet

Kosuke Negishi, Shuhei Suzuki, ○Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Nonlinear Raman spectroscopy is of benefit to enhance the Raman-scattering intensities. The nonlinear Raman scattering proceeds under an intense light field of the incident and the Raman scattering lights. The intense light field can be provided by a liquid droplet, which has been known to act as a high-quality optical cavity. In the present study, we found that a colliding droplet acts as an optical cavity with higher quality factor than single droplet. Multi-order stimulated Raman scattered light emerges with significant intensity from the colliding droplets of carbon tetrachloride (CCl_4). We elucidated the mechanism of the multi-order stimulated Raman scattering and applied this technique to observation of a low-frequency mode of benzene.

【序】 ラマン分光法は、非破壊で広範な分子の分析が可能であることから広く利用されているが、ラマン散乱の断面積が非常に小さく、感度が低いことが難点である。そのため、共鳴ラマン、表面増強ラマン、非線形ラマンなど、感度を高めるための分光法が開発されている。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴内部の表面での共振によってラマン散乱光やけい光が増強する。これを利用し、ラマン散乱光の増強が起こることが報告されている。[1] この光の共振は液滴の形状に大きく依存する。これまでの研究において、衝突液滴が高いラマン散乱増強能力を持つことを見出した。本研究では、衝突液滴から生じる高次誘導ラマン散乱光について、その生成機構を明らかにし、低振動数ラマンスペクトルの測定に応用した。

【実験】 図1に実験装置の概略図を示す。顕微鏡ステージに取り付けたピエゾ素子駆動の液滴ノズルから直径 $50 - 70 \mu\text{m}$ の試料液滴を生成し、衝突させた。白色LEDを照明とし、ストロボ画像をカラーCCDカメラにより観測した。また、液滴にNd:YAGレーザーの2倍波($80 \mu\text{J/pulse}$)を集光して照射した。照射位置は、球形液滴では液滴下部、衝突液滴では衝突部の下部とした。生成したラマン散乱光はロングパスフィルターによりレイリー散乱光を除いたあと、ハーフミラーを用いて強度比 7:3 に分け、それぞれ分光器と CCD カメラに導いてラマンスペクトルと画像を同時に測定した。試料液滴として四塩化炭素、ベンゼンを用いた。

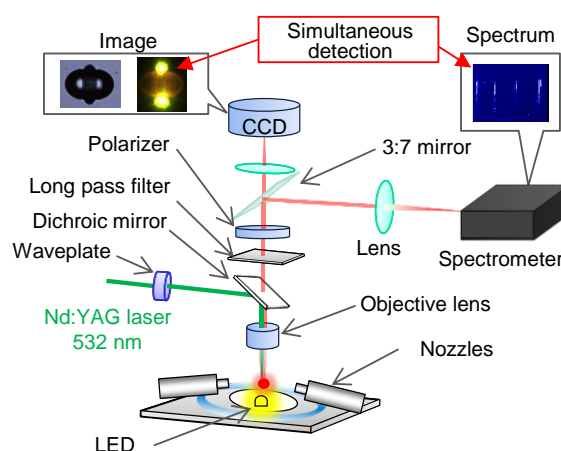


Fig. 1. Schematic view of Raman spectrometer for colliding droplet.

【結果・考察】 図2に CCl_4 の単一液滴，衝突液滴から得られたラマンスペクトルを示す。単一液滴においては，C-Cl 対称伸縮振動である ν_1 モードおよびその高次誘導ラマン散乱光が観測された。高次誘導ラマン散乱光は，ラマン散乱光を励起光とするラマン散乱光であり， ν_1 モードの波数の整数倍の位置に現れる。一方，衝突液滴からは，ラマン強度が強くなるとともに，多くのピークが現れた。これらのピークは， CCl_4 分子のもつ4つの振動モード， ν_1 (480 cm^{-1})， ν_2 (240 cm^{-1})， ν_3 (770 cm^{-1})， ν_4 (340 cm^{-1}) の波数の線形結合で帰属できた。これらのモードが含まれる数をそれぞれ a, b, c, d としたとき，ピークを $[abcd]$ の記号で表した。ピーク $[abcd]$ の強度は，自発ラマン散乱の強度が大きいほど大きく，次数 $a \sim d$ の値が大きいほど小さくなった。このことは，誘導ラマン散乱強度が励起光強度とラマン散乱光強度の積に比例すると考える下記の式を用いた解析で定量的に説明することができた。

$$\frac{dn_i}{dz} = G(1+n_i)n_{i-1} - G(1+n_{i+1})n_i - \alpha n_i \quad (1)$$

ここで， n_i は i 次の高次ラマン散乱光の光子数， G, z, α はそれぞれラマン散乱増幅因子，光伝播距離，損失係数である。衝突液滴に対し，各振動モードの G を求めたところ，自発ラマン散乱強度に比例する値が得られた。これは本解析によって液滴における高次誘導ラマン散乱発生が理解できることを示している。

衝突液滴を用いる高次誘導ラマン散乱の効率的発生を利用し，分子液体の低波数ラマンスペクトルの測定を試みた。試料としてはベンゼンを用いた。ベンゼン液体はラマンシフト 80 cm^{-1} に分子間振動に基づくラマンスペクトルを示す。[2] 図3にベンゼンの単一液滴および衝突液滴から得られたラマンスペクトルを示す。単一液滴のスペクトルは環呼吸振動モード(1000 cm^{-1})，CH 伸縮振動モード(3070 cm^{-1})の線形結合で帰属できた。一方，衝突液滴のスペクトルにおいては，鋭いピークの 80 cm^{-1} 高波数側にブロードなピークが観測された。このピークは，高次誘導ラマン散乱によって低振動数モードが励起されて観測されているものと考えられる。この低波数モード生成現象は，レイリー散乱による妨害のない低波数モード観測手段として応用が期待できる。

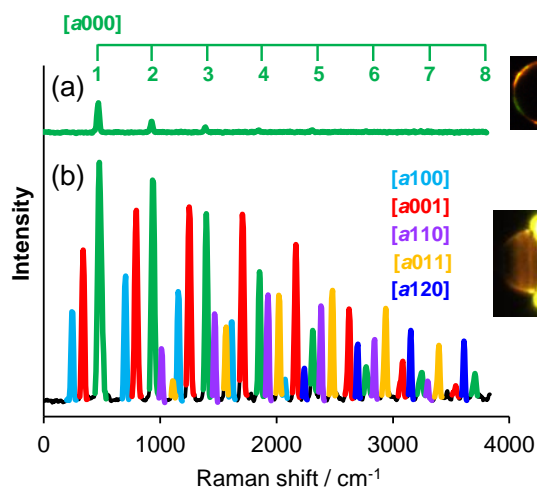


Fig. 2. Spectra and corresponding images of Raman scattered light emitting from single (a) and colliding (b) droplet of CCl_4 .

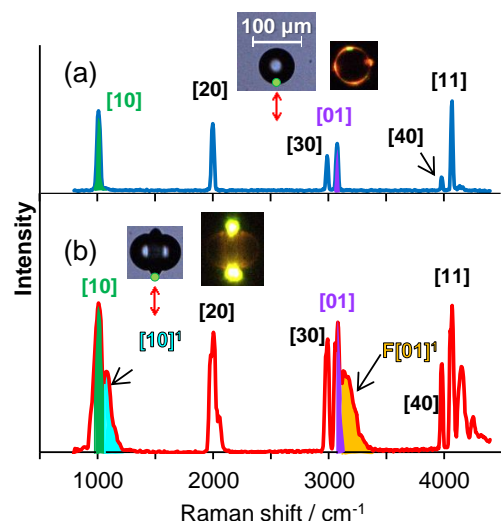


Fig. 3. Spectra and corresponding images of Raman scattered light emitting from single (a) and colliding (b) droplet of benzene.

【参考文献】

- [1] S.-X. Qian *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **56**, 926 (1986). [2] L. A. Blatz *J. Chem. Phys.* **47**, 841 (1967).