

3P022

高安定ピコ秒時間分解ラマン分光計の製作と 過渡分子種の高感度検出の試み

学習院大理

○時田司, 高屋智久, 岩田耕一

Development of stable picosecond time-resolved Raman spectrometer and attempt for high sensitivity detection of transient species

○Tsukasa Tokita, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Picosecond time-resolved Raman spectroscopy is a decisive method for studying transient molecules. However, it is also a technically challenging method. Stable picosecond light pulses are not readily available. Even if a transient species has large Raman cross-sections under a resonant condition, observing transient Raman signals in a reliable way is still difficult. We obtain stable picosecond light pulses by converting femtosecond light pulses to the picosecond pulses simply with a volume-grating notch filter. We also try to enhance the Raman scattering probabilities of transient species by using surface enhanced Raman scattering (SERS). We prepare stable Ag colloidal solutions in which the colloids are dispersed in ethanol with poly-ethylene glycol for this purpose.

【序】 ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いれば、反応中間体のような短寿命分子種(過渡分子種)のラマンスペクトルを得ることができる。ラマンスペクトルは分子構造に関する情報を豊富に含むため、化学反応の反応機構を研究するうえで強力な実験手法となる。しかしピコ秒時間分解ラマン分光法に要求される条件を達成するのは容易でない。第一に、出力安定性の高いピコ秒光源を用意しなければならない。第二に、試料分子がその電子遷移と励起光の共鳴効果による大きなラマン散乱断面積を持つ必要がある。

我々はフェムト秒レーザーと体積グレーティングノッチフィルターを用いることで、高い出力安定性を持つピコ秒時間分解ラマン分光計を実現した。さらに、過渡分子種からのラマン散乱光を高感度に検出する手法として、表面増強ラマン散乱(SERS)の利用に着目した。しかしピコ秒やフェムト秒の光パルス金属ナノ粒子が分散した試料に照射すると、金属ナノ粒子が融解あるいは損壊し、SERS効果が得られなくなるという問題がある^[1]。本研究では、ポリエチレングリコール(PEG)を溶かしたエタノール溶液中に銀ナノ粒子を分散させることで、光パルス照射によるSERS効果の失活を防ぐことができた。

【実験】 光源には複数回波長変換を行っても出力の安定性を保ちやすいフェムト秒レーザーを用いた。フェムト秒光源である Ti:sapphire 再生増幅出力(< 100 fs, 1 kHz, 800 nm)を光パラメトリック増幅器(OPA)に導入して 633 nm のフェムト秒光パルスを得た。このフェムト秒光パルスをラマン分光に要求される数 cm^{-1} 程の波数幅に狭帯域化するため、狭い波数領域の光のみを反射する体積グレーティングノッチフィルターを用いて反射させた。得られたピコ秒光パルス(633 nm, 0.45 μJ)をラマンプロブ光として、再生増幅出力の第三高調波(268 nm, 3.6 μJ)をポンプ光として用いた。銀ナノコロイド溶液は、0.6 %PEG エタノール溶液中で硝酸銀を還元することで調製した。

【結果】 OPA で得られたフェムト秒光パルスの波数幅は半値全幅 290 cm^{-1} であった(Fig 1 点線)。これを体積グレーティングノッチフィルターで反射することで得た光パルスの波数幅は、半値全幅 6.0 cm^{-1} であった(Fig 1 実線)。この光パルスの時間幅を $S_1\text{ trans-stilbene}$ の過渡吸収信号の立ち上がりから見積もると、半値全幅 3.6 ps であった。これら波数幅と時間幅の積 21.6 pscm^{-1} はガウス関数の場合のフーリエ変換限界に近い値である。出力安定性の評価のため、フェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルターで反射して得たピコ秒光パルスの出力を 100 分間測定した。100 分間の平均出力に対する指標として RMS 値を計算したところ

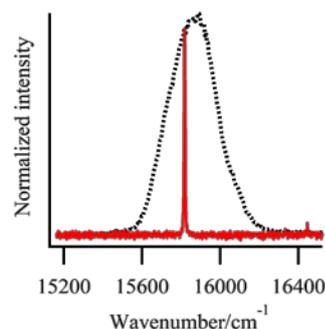


Fig 1. Spectrum of fs OPA output (dash trace) and converted ps pulse (solid trace).

0.8% であった。この結果は従来のピコ秒レーザーを光源に用いた場合と比較して数倍程度安定なことを示している。パルス幅の結果と合わせると、フェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルターで反射して得たピコ秒光パルスは、フーリエ変換限界に近い波数幅と時間幅の関係を持ち RMS が 1% 未満の安定性を有することがわかった。このピコ秒光パルスを用いた時間分解ラマン分光計の性能評価として、ヘプタン中の $S_1\text{ trans-stilbene}$ の時間分解ラマンスペクトルを測定した(Fig 2)。ポンプ光照射で生成された $S_1\text{ trans-stilbene}$ のラマンバンドを各遅延時間で観測した。

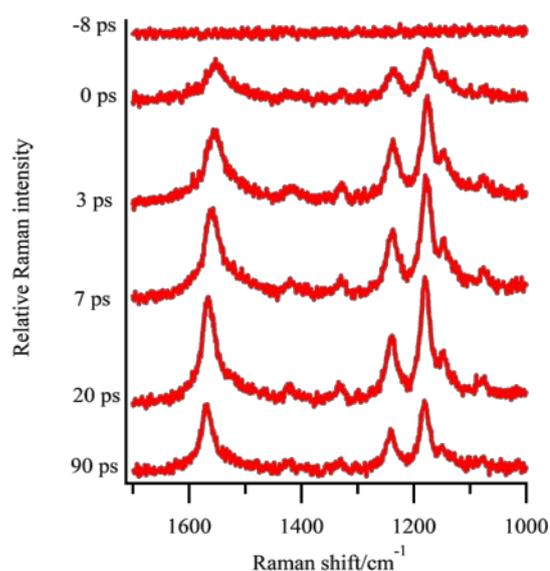


Fig 2. Picosecond time-resolved Raman spectra of $S_1\text{ trans-stilbene}$ in heptane.

エタノールに分散した 0.25 mM 銀コロイド溶液に $1,2\text{-bis(4-pyridyl)ethylene(BPE)}$ を 1 mM 溶解させた。調製した試料と得られたピコ秒光パルス(633 nm , $0.40\text{ }\mu\text{J}$)を用いて BPE の表面増強ラマンスペクトルを測定した(Fig 3 実線)。同条件で測定した 1 mM BPE エタノール溶液(Fig 3 点線)では 1275 cm^{-1} と 1453 cm^{-1} にエタノールのラマンバンドが観測されたが BPE 由来のラマンバンドは観測されなかった。銀コロイド溶液では BPE に帰属されるラマンバンドが複数観測され、光パルスの照射時間が 300 s 後(赤)、 2700 s 後(緑)、 8400 s 後(青)のスペクトルを比較しても BPE の顕著な SERS 強度減少は起きていないことがわかった。本研究により、高安定ピコ秒時間分解ラマン分光計を用いて過渡分子種を高感度検出する実験法をほぼ確立できた。

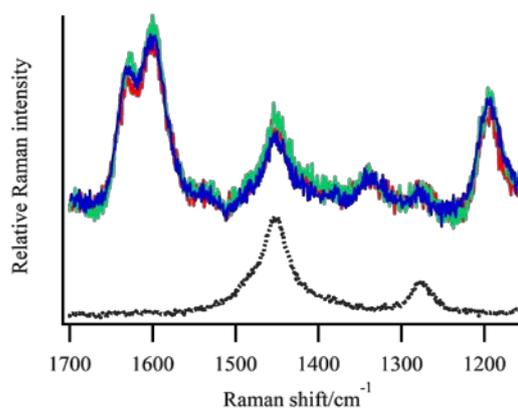


Fig 3. Surface enhanced Raman spectra of 1 mM BPE in ethanol after the pulse irradiation of 300 s (red solid trace), 2700 s (green solid trace) and 8400 s (blue solid trace). Dashed trace shows Raman spectrum of 1 mM BPE in ethanol.

【参考文献】

[1] R. R. Frontiera, A.-I. Henry, N. L. Gruenke, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1199 (2011).