## 2D11 非線形ラマン信号の空間分布測定による 液体・溶液中の局所構造の研究

## (東大院理) 重藤真介, 濵口宏夫

【序】液体・溶液中の分子が分子間相互作用により形成する局所構造に関する研究は,マク ロな物性や化学反応性をミクロな視点に基づいて理解するうえで必須の情報を与える。振動 スペクトルのバンド形の解析や高次非線形分光など,様々なアプローチによるこれらの局所 構造に関する研究が盛んに行われている。われわれは最近,全体で5次の非線形光学過程で ある3次のカスケードラマン過程が液体・溶液中に形成される局所構造の新しいプロープと なりうることに着目し,ナノ秒コヒーレント・アンチストークス・ラマン分光(CARS)を用 いてベンゼン/*n*-ヘキサン混合溶媒の3次カスケードラマン過程の研究を行った。その結果, 混合溶媒中のベンゼンの局所構造の存在を示唆する現象を見出した[1,2]。さらに,CARS 信 号やカスケード信号などの非線形ラマン信号が位相整合方向のまわりにどのような広がりを もって分布しているかという空間分布パターンは,液体・溶液中の局所構造のサイズを反映 して変化するものと考えるに至った。本研究では,高尖頭出力かつ波長可変の光パラメトリ ック増幅器(OPA)を用いたピコ秒非線形ラマン分光装置を新たに製作し,非線形ラマン信 号の空間分布測定を試みた。

【実験】今回製作した実験装置の概略を図 1 に示す。再生増幅器により増幅されたモード同 期 Ti:sapphire レーザーの出力(800 nm,~3 ps,1 kHz)を用いて励起した 2 台の OPA の出力 を CARS のω<sub>1</sub>光(568 nm,~80 µJ)およびω<sub>2</sub>光(602 nm,~50 µJ)とした。光学遅延回路に よりω<sub>2</sub>光に対するω<sub>1</sub>光の時間遅延を変えることができる。ここではω<sub>1</sub>光の時間遅延は発生し た CARS 光の強度が最も強くなるように調整した。液膜状にした試料にω<sub>1</sub>光およびω<sub>2</sub>光を集 光し,発生した非線形ラマン信号をファイバーにより分光器に導入し CCD で検出した。試料

後のレンズおよびファイバー カップラーを回転ステージ上 に配置することにより,非線 形ラマン信号の空間分布を位 相整合方向からの角度の関数 として測定することが可能で ある。

【結果】ベンゼンの呼吸振動 モード(992 cm<sup>-1</sup>)に共鳴した CARS 信号強度の空間分布を 測定したところ,図 2(a)のよ うなパターンが得られた。横



図1 ピコ秒非線形ラマン分光装置

軸の角度 $\theta$ は図 2(b)のように CARS 光が最も強く発生する位相整合方向 $\mathbf{k} = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ からの角度として定義した。図 2(b)からわかるように角度 $\theta$ は, CARS 信号発生の効率を記述する位相不整合  $\Delta k = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ と結びついている。CARS 信号強度  $I_{CARS}$ はこの位相不整合  $\Delta k$  および相互作用長 Lの関数として,

 $I_{\text{CARS}} \propto L^2 \text{sinc}^2 (\Delta k L/2)$ 

と表される[3]。分子レベルで均一な液体・溶液の場合,Lは試料の長さに等しいと考えることができるため,CARS 信号強度はΔk=0(完全な位相整合条件)の付近に局在した空間分布パターンを示す。これに対して,局所構造形成に起因した光学的な不均一性が液体・溶液中に存在すると,発生した3次の分極波はその局所構造の中でのみコヒーレントに重ね合わされ,結果として十分に位相整合することができなくなる。その結果,CARS 信号強度は考えている液体・溶液が均一な場合に比べて広がった空間分布パターンを示すものと考えられる。したがって,図2(a)のようなCARS 信号強度の空間分布パターンを詳細に解析することにより,ベンゼン中の光学不均一性すなわち局所構造のサイズLに関する定量的知見を得ることができると期待される。今後,混合液体について同様の測定を行うなどして,液体・溶液中の局所構造をプローブする新しい研究手法として確立することを目指す。

[1] 重藤真介,加納英明,濵口宏夫,日本化学会第84春季年会講演2A6-06

[2] S. Shigeto, H. Kano, and H. Hamaguchi, J. Chem. Phys. submitted.

[3] B. N. Toleutaev, T. Tahara, and H. Hamaguchi, Appl. Phys. B 59, 369 (1994).



図 2 (a) ベンゼンの呼吸振動モードの CARS 信号強度の空間分布パターン。 (b) (a)の横軸として用いた角度 $\theta$ の定義。 $k_1$ および $k_2$ はそれぞれ $\omega_1$ および $\omega_2$ 光の波数ベクトルを表す。