

## 共鳴ハイパーラマン散乱による分子近接場分光の可能性

(東大院 理) ○島田 林太郎・加納 英明・濱口 宏夫

【序】 ハイパーラマン (HR) 散乱は非線形ラマン現象の一つであり、赤外線吸収、ラマン散乱と同様に分子振動スペクトルを与える。HR 散乱光の強度はラマン散乱に比べ非常に弱く、この現象がこれまであまり研究されていない一つの要因となっている。しかし、そのスペクトルには従来の分光法では得難い様々な情報が含まれる。例えば、振動モードの選択律を考えた場合、赤外活性振動モードは全て HR 活性になるほか、分子によっては赤外吸収、ラマン散乱共に不活性ないわゆるサイレントモードが HR 活性になる場合がある。我々はこれまで、HR 散乱と光学顕微鏡を組み合わせることで赤外活性振動モードをサブミクロンオーダーの空間分解能で観測することが可能な HR 顕微分光計を開発することに成功した[1]。本発表では開発の過程で溶液中の共鳴 HR 散乱に関する新奇な現象を発見したので報告する。

【実験】 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Coherent, Vitesse-800) を用いた。出力光の中心波長は 800 nm、繰り返しは 80 MHz、パルス幅は 100 fs である。発振器から出力されたパルス光を回折格子とスリットを用いてスペクトル幅約 0.5 nm (約  $10\text{ cm}^{-1}$ ) のピコ秒パルスに狭帯域化し励起光とした。この光を光学顕微鏡に導入し対物レンズ(x40、NA 0.9)を用いて試料に集光後、散乱光を同じ対物レンズによって集光した。散乱光は励起光を除去するフィルターを透過させた後、光ファイバーを用いて分光器に導入し、CCD カメラで測定した。

試料は購入した全トランス  $\beta$ -カ

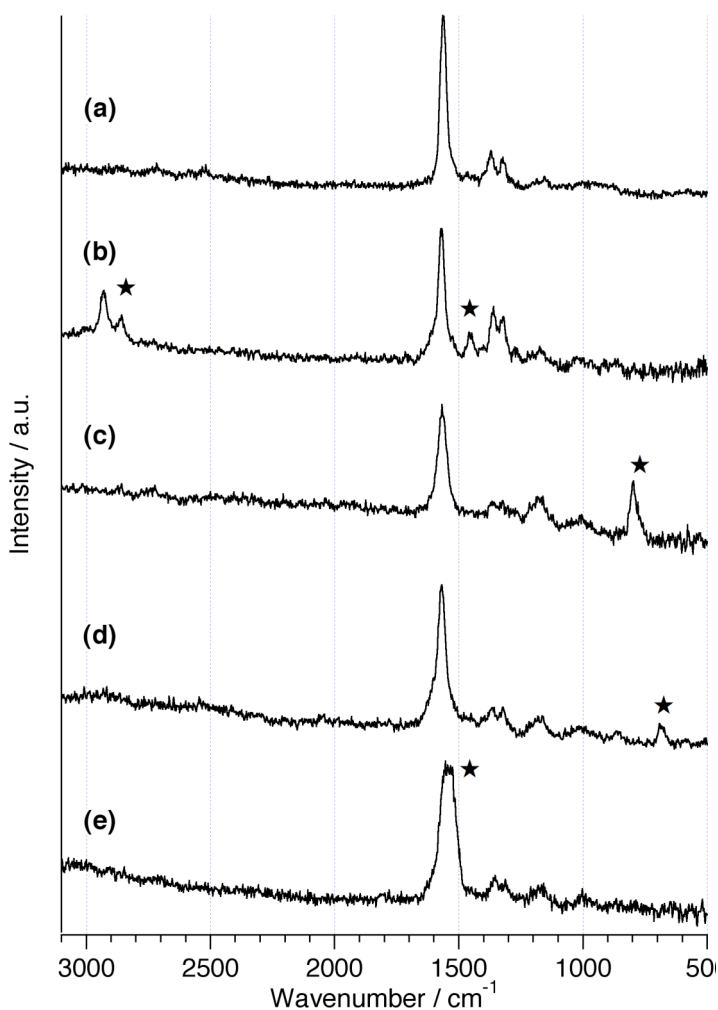


図1 (a) 結晶中、(b)シクロヘキサン溶液中、(c)四塩化炭素溶液中、(d)ベンゼン溶液中、(e)二硫化炭素溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴 HR スペクトル。★印は溶液中で新たに現れたバンドを示す。

ロテン(以後 $\beta$ -カロテンと略す)をシクロヘキサン溶液(2mM)、重シクロヘキサン溶液(2mM)、四塩化炭素溶液(2mM)、ベンゼン溶液、及び二硫化炭素溶液として用いた。

【結果と考察】 図1に結晶中の $\beta$ -カロテンのHRスペクトル、及びシクロヘキサン溶液、四塩化炭素溶液、ベンゼン溶液、二硫化炭素溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴HRスペクトルを示す。溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴HRスペクトルには、結晶中のものには存在しない新たなバンド(★印)が溶媒ごとに異なる位置に観測された。これらのバンドの振動数は各々の溶媒の赤外活性振動モードの振動数と非常によく一致した。図2にシクロヘキサン溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴HRスペクトル(上)とシクロヘキサンの赤外吸収スペクトル(下)を示す。また、図3に四塩化炭素溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴HRスペクトル(上)と四塩化炭素の赤外吸収スペクトル(下)を示す。溶媒として重シクロヘキサンを用いるとこれらのバンド位置が低波数シフトしたことから、溶液で現れた新たなバンドは溶媒のHR信号であると確認した。一方、溶媒のみでHRスペクトルを測定してもこれらのバンドは観測されなかった。以上の結果から、溶質近傍に存在している溶媒分子のHR信号強度が $\beta$ -カロテン分子による分子近接場効果とでも呼ぶべき未知の機構によって増強されていると結論した。機構についての更なる知見を得るために、同様の測定を他の数種のカロテノイドを溶質に用いて行ったところ、溶質の分子構造が中心対称を持つ場合に溶媒の信号が増強されて観測された。本発表では、この新奇な現象の機構について溶質分子の電子状態の対称性と関連づけて議論する。また、この効果を用いる全く新しい分光法、分子近接場分光の可能性についても議論する。

## References

[1] R. Shimada, H. Kano, H. Hamaguchi, *Opt. Lett.* **31**, (2006) 320.

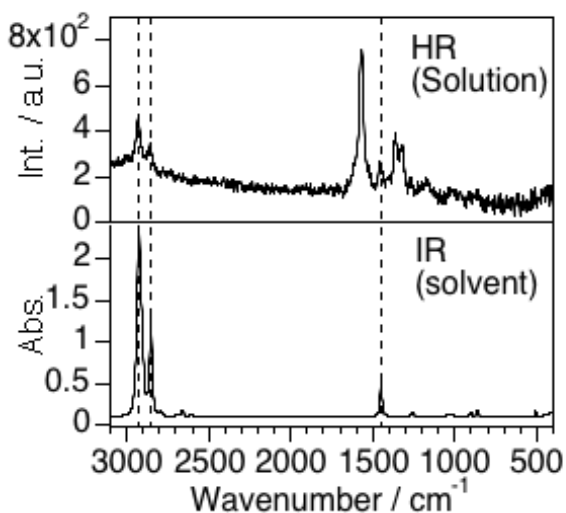


図2 シクロヘキサン溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴HRスペクトル(上)とシクロヘキサンの赤外吸収スペクトル(下)。点線は新たに現れたバンドを示す。

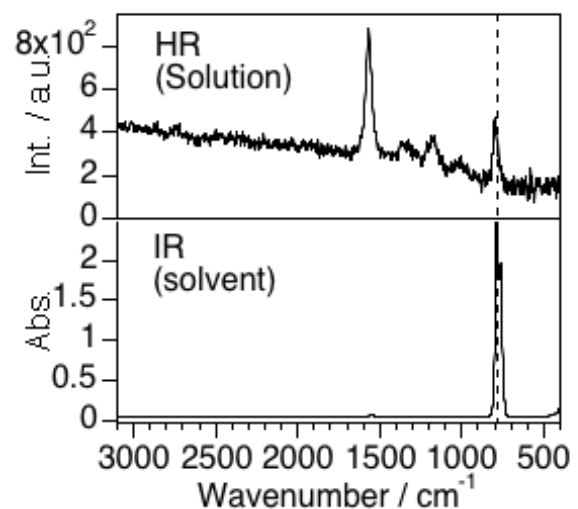


図3 四塩化炭素溶液中の $\beta$ -カロテンの共鳴HRスペクトル(上)と四塩化炭素の赤外吸収スペクトル(下)。点線は新たに現れたバンドを示す。