
波長可変近赤外光を励起光源とする
ピコ秒時間分解フーリエ変換ラマン分光計の開発

課題番号 11554023

平成 11 年度 – 平成 12 年度 科学研究費補助金
基盤研究 (B) (2) 研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者 田隅 三生
(埼玉大学理学部教授)

埼玉大学附属図書館



998005215

埼大コーナ-

この報告書は、日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (B) (2) 「波長可変近赤外光を励起光源とするピコ秒時間分解フーリエ変換ラマン分光計の開発」(課題番号 11554023)による研究成果をまとめたものである。研究は埼玉大学理学部において、既存のピコ秒レーザーシステムを利用し、本補助金で表記課題の研究に必要な装置・実験器具を付加して行われた。

研究組織

研究代表者：田隅 三生 (埼玉大学理学部・教授)
研究分担者：坂本 章 (埼玉大学理学部・助教授)
研究分担者：横山 達 (研究開始時、日本バイオ・ラッド ラボラトリーズ(株)
・分析機器事業部・次長(研究職))
研究協力者：嶋田 茂 ((株)デジラボ・ジャパン・応用主任研究員)
研究協力者：古屋 和彦 (富士写真フィルム(株)・足柄研究所・部長)

研究経費

平成 11 年度	3,700 千円
平成 12 年度	1,000 千円

計	4,700 千円
---	----------

研究発表

(1) 学術雑誌

1. Akira Sakamoto, Osamu Nakamura, Goh Yoshimoto, and Mitsuo Tasumi, "Picosecond Time-Resolved Infrared Absorption Studies on the Photoexcited States of Poly(*p*-phenylenevinylene)", *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4198 – 4202 (2000).
2. Masayuki Nara, Akira Sakamoto, Junta Yamamichi, and Mitsuo Tasumi, "Temperature Dependence of Near-IR Excited Raman Spectra of Crystalline Hen Egg-White Lysozyme", *Biopolymers (Biospectroscopy)*, **62(3)**, 168 – 172 (2001).
3. Krishanu Ray, Hiroo Nakahara, Akira Sakamoto, and Mitsuo Tasumi, "Excitation Energy Transfer from Symmetric Cyanine Dyes to Unsymmetric Merocyanine Aggregated in Functionalized Langmuir-Blodgett Films by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, **342(1-2)**, 58 – 64 (2001).
4. Juzo Nakayama, Takashi Otani, Yoshiaki Sugihara, Yuki Sano, Akihiko Ishii, and Akira Sakamoto, "Syntheses and Structure of Sulfilimine, Sulfone Diimine, and Sulfoximine Derivatives of a Monocyclic Thiophene, 3,4-Di-*tert*-butylthiophene", *Heteroatom Chemistry*, **12(5)**, 333 – 348 (2001).
5. Hiroyuki Watanabe, Yuichi Okamoto, Kazuhiko Furuya, Akia Sakamoto, and Mituso Tasumi, "Vibrational Analysis of *Trans*-Stilbene in the Ground and Excited Singlet Electronic States Revisited", *J. Phys. Chem. A.*, **106(14)**, 3318 – 3324 (2002).
6. Zane Arp, Whe-Yi Chiang, Jaan Laane, Akira Sakamoto, and Mituso Tasumi, "Laser Induced Fluorescence Spectra and Torsional Potential Energy Functions of Jet-Cooled 4,4'-Dimethyl-*trans*-Stilbene", *J. Phys. Chem. A.*, **106(14)**, 3479 – 3484 (2002).

(2) 学会発表

1. 中村 理・坂本 章・田隅三生, 「ピコ秒時間分解赤外分光法による導電性高分子ポリ(*p*-フェニレンビニレン)の光励起ダイナミックスの研究」, 1999年分子構造総合討論会(1999年9月, 大阪)
2. 岡本裕一・渡邊裕幸・坂本 章・田隅三生, 「トランス-スチルベンの最低励起一重項状態の振動解析」, 1999年分子構造総合討論会(1999年9月, 大阪)
3. 稗田豊彦・坂本 章・田隅三生・鳥居 肇, 「共役 π 電子系分子におけるC=C結合のねじれとCH面外変角振動: 分子軌道計算による研究」, 1999年分子構造総合討論会(1999年9月, 大阪)
4. 小林栄司・坂本 章・田隅三生・山本隆一, 「ピコ秒時間分解蛍光分光法による π 電子共役系共重合ポリマーのエネルギー移動の研究」, 1999年分子構造総合討論会(1999年9月, 大阪)

5. 林 智彦・坂本 章・田隅三生・岡本裕一, 「4,4'-ジヒドロキシアゾベンゼンの非解離体と解離体のフェムト秒時間分解吸収測定」, 1999年分子構造総合討論会 (1999年9月, 大阪)
6. Akira Sakamoto, Goh Yoshimoto, Osamu Nakamura, and Mitsuo Tasumi, "Picosecond Time-Resolved Infrared and Raman Studies on Poly(*p*-phenylenevinylene) and a Model Compound", IXth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (May 1999, Tucson, Arizona, USA)
7. Mitsuo Tasumi, Takakazu Nakabayashi, and Hiromi Okamoto, "Analysis of Time-Resolved Anti-Stokes Raman Spectra and Vibrational Relaxation Dynamics", IXth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (May 1999, Tucson, Arizona, USA)
8. Hajime Torii and Mitsuo Tasumi, "Low-wavenumber vibrational dynamics and the noncoincidence effect of formation and related molecules in the liquid state", IXth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (May 1999, Tucson, Arizona, USA)
9. M. Nara, M. Tanokura, and M. Tasumi, "AN INFRARED STUDY ON INTERACTION OF CARP PARVALBUMIN PI 4.25 WITH METAL IONS", 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy (August 1999, Tokyo, Japan)
10. M. Nara, M. Tanokura, and M. Tasumi, "AN INFRARED STUDY ON CONFORMATIONAL CHANGE OF BULLFROG PARVALBUMIN PI 4.97 UPON Mg^{2+} - Ca^{2+} EXCHANGE", 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy (August 1999, Tokyo, Japan)
11. M. Nara, J. Yamamichi, A. Sakamoto, and M. Tasumi, "A STUDY OF COLD DENATURATION OF HEN EGG-WHITE LYSOZYME IN CRYSTAL BY NEAR-INFRARED-EXCITED RAMAN SPECTROSCOPY", 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy (August 1999, Tokyo, Japan)
12. A. Sakamoto, M. Kuroda, and M. Tasumi, "INFRARED MEASUREMENTS OF ORGANIC RADICAL IONS IN SOLUTION USING INFRARED OPTICAL FIBERS", 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy (August 1999, Tokyo, Japan)
13. 中村 理・永田春香・清澤大輔・坂本 章・田隅三生, 「導電性高分子ポリ(パラフェニレンビニレン)延伸フィルムのピコ秒時間分解赤外吸収-温度及びポンプ・プローブ偏光依存性-」, 日本化学会第78春季年会 (2000年3月, 船橋)
14. 稗田豊彦・坂本 章・田隅三生, 「1,3-ブタジエンの第2安定回転異性体の構造と振動スペクトルの再検討」, 日本化学会第78春季年会 (2000年3月, 船橋)
15. 林 智彦・小林栄司・小島美那子・酒井紀子・坂本 章・田隅三生・岡本裕一, 「水酸基が解離したヒドロキシアゾベンゼン誘導体の秒時間分解吸収測定」, 日

本化学会第 78 春季年会 (2000 年 3 月, 船橋)

16. Akira Sakamoto, Osamu Nakamura, Haruka Nagata, Daisuke Kiyosawa, and Mitsuo Tasumi, "Picosecond Time-Resolved Infrared Absorption Studies on the Photoexcited States of Poly(*p*-phenylenevinylene)", Gordon Research Conference: Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics (August 2000, Newport, Rhode Island, USA)
17. Mitsuo Tasumi, Akira Sakamoto, Masayuki Nara, and Hajime Torii, "USEFULNESS OF MOLECULAR ORBITAL CALCULATION FOR STUDYING INTERACTIONS BETWEEN Ca^{2+} AND THE COO^- GROUP IN THE PROTEIN SIDE CHAIN", 8th International Conference on Laser Applications in Life Sciences (August 2000, Tokyo, Japan)
18. 坂本 章・中村 理・永田春香・田隅三生, 「導電性高分子ポリ(パラ-フェニレンビニレン)配向フィルムのピコ秒時間分解赤外吸収スペクトル」, 2000 年分子構造総合討論会 (2000 年 9 月, 東京)
19. 坂本 章・田隅三生・奈良雅之・鳥居 肇, 「タンパク質側鎖 COO^- 基と Ca^{2+} の結合様式と振動スペクトル: 分子軌道計算による考察」, 2000 年分子構造総合討論会 (2000 年 9 月, 東京)
20. 小林栄司・坂本 章・田隅三生・山本隆一, 「 π 電子共役共重合ポリマーのエネルギー移動: サブピコ秒時間分解蛍光分光法による研究」, 2000 年分子構造総合討論会 (2000 年 9 月, 東京)
21. A. Sakamoto, T. Hayashi, M. Kojima, and M. Tasumi, "Femtosecond time-resolved absorption study of nondissociated forms of 4,4-dihydroxyazobenzene", The IVth International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (December 2000, Honolulu, Hawaii, USA)
22. 坂本 章・中村 理・田隅三生・嶋田 茂・横山 達, 「ピコ秒近赤外パルスをラマン励起光源としたステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計の試作」, 日本化学会第 79 春季年会 (2001 年 3 月, 神戸)
23. 坂本 章・田隅三生, 「2,5'-ジメチルターチオフェンのラジカルカチオン及びその二量体の赤外吸収スペクトル」, 日本化学会第 79 春季年会 (2001 年 3 月, 神戸)
24. M. Tasumi and A. Sakamoto, "ATTEMPTS TO DEVELOP PICOSECOND TIME-RESOLVED NEAR-INFRARED RAMAN SPECTROSCOPY WITH APPLICATIONS TO THE STUDY OF CONDUCTING POLYMERS", The Xth International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy (May 2001, Okazaki, Japan)
25. Akira Sakamoto, Osamu Nakamura, and Mitsuo Tasumi, "PICOSECOND TIME-RESOLVED POLARIZED INFRARED ABSORPTION STUDY ON THE PHOTOEXCITED STATES OF ORIENTED POLY(*p*-PHENYLENEVINYLENE)", The Xth International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy (May

2001, Okazaki, Japan)

26. Mitsuo Tasumi, "Toward Theoretical Chemistry Based Analytical Vibrational Spectroscopy", International Congress on Analytical Sciences 2001 (August 2001, Tokyo, Japan)
27. Akira Sakamoto, Osamu Nakamura, and Mitsuo Tasumi, "PICOSECOND TIME-RESOLVED INFRARED ABSORPTION STUDY ON THE PHOTOEXCITED STATES OF POLY(*p*-PHENYLENEVINYLENE)", The First International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (August 2001, Turku, Finland)
28. Mitsuo Tasumi, Akira Sakamoto, Toyohiko Hieda, and Hajime Torii, "DISTORTION AROUND THE *TRANS* HC=CH BOND AND THE RAMAN INTENSITY OF THE IN-PHASE CH OUT-OF-PLANE WAG", The First International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (August 2001, Turku, Finland)
29. 坂本 章・江花 哲・田隅三生, 「チオフェン 5 量体およびその橋架け 2 量体の中性種とイオン種における振動スペクトル」, 2001 年分子構造総合討論会 (2001 年 9 月, 札幌)
30. 坂本 章・田隅三生, 「近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光計の試作」, 2001 年分子構造総合討論会 (2001 年 9 月, 札幌)
31. 江花 哲・坂本 章・田隅三生, 「チオフェン 5 量体およびその橋架け 2 量体の中性種とイオン種における振動スペクトル」, 第 28 回ヘテロ原子化学討論会 (2001 年 12 月, さいたま)
32. 江花 哲・坂本 章・田隅三生, 「側鎖にアルキル基を持つチオフェン 5 量体およびその橋架け 2 量体の中性種とイオン種における振動スペクトル」, 日本化学会第 81 春季年会 (2002 年 3 月, 東京)
33. A. Sakamoto, S. Matsuno, and M. Tasumi, "CONSTRUCTION OF A PICOSECOND TIME-RESOLVED RAMAN SPECTROMETER WITH NEAR-INFRARED EXCITATION", XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, (August 2002, Budapest, Hungary) (予定)
34. K. Furuya, H. Watanabe, Y. Okamoto, A. Sakamoto, and M. Tasumi, "MEASUREMENTS AND THEORETICAL CALCULATIONS OF RAMAN DEPOLARIZATION RATIOS FOR TOTALLY SYMMETRIC MODES OF SOME AROMATIC MOLECULES", XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, (August 2002, Budapest, Hungary) (予定)

(3) 出版物

1. 坂本 章, 北嶋一欽, 田隅三生, 「分子軌道計算プログラム Gaussian98 のパーソナルコンピューター(Linux)での実行とネットワーク並列計算」,

CACS FORUM, **20**, 135 – 139 (2000).

2. 古川行夫, 坂本 章, 田隅三生,
講座「ノーベル賞と分光学 IV. 導電性高分子と分光学」,
「分光研究」, 第 50 卷 第 4 号, 181 – 189 (2001).
3. Mitsuo Tasumi, Akira Sakamoto, Toyohiko Hieda, and Hajime Torii,
"Group Theory and Effects of Symmetry Lowering on Vibrational Spectra",
in "*Handbook of Vibrational Spectroscopy*", J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (eds.),
John Wiley & Sons, Inc., Vol.3, 1983 – 1991 (2002).

研究成果

1. 序

フーリエ変換ラマン分光計が開発されてから、近赤外光励起のフーリエ変換ラマン分光法は科学研究のみならず工業的な分野でも広く用いられる強力な分光・分析手法になっている。近赤外光励起のラマン分光法では、一般にラマン励起光源として連続発振レーザーが用いられている。1991年に Cutler らはラマン励起とフーリエ変換分光計の A/D 変換器のサンプリングポイントを同期させることによって、初めてパルスレーザーを近赤外光励起フーリエ変換ラマン分光計に適用した[1]。この同期式分光法とは対照的に、我々は 1993 年に、通常の連続スキャン型フーリエ変換干渉計と cw Q-スイッチ Nd:YAG スレーザ(波長:1064 nm, パルス幅:100 ns)を用いて、非同期式パルスレーザー励起フーリエ変換ラマン分光計を開発した[2]。また、Jas らは 1995 年に波長 1064 nm, パルス幅 100 ps のピコ秒レーザーシステム、ステップ・スキャン型フーリエ変換分光計、そしてロックイン増幅器を組み合わせるによって、100 ps の時間分解能を持つフーリエ変換ラマン分光計の製作に成功した[3]。これに対し、我々は 1998 年に波長 1053 nm, パルス幅 100 ps のパルスレーザーと連続スキャン型フーリエ変換干渉計を用いて非同期式ピコ秒時間分解フーリエ変換ラマン分光システムを製作した[4]。

上記のように我々はこれまでに、パルス幅約 100 ns 及び 100 ps の近赤外パルスレーザー光をラマン励起光源とした非同期式フーリエ変換ラマン分光システムを製作し、パルスレーザーを用いたことによるいくつかの利点[2]、及び強い蛍光を可視領域に発する試料の電子励起状態の過渡ラマンスペクトル[4]を報告してきた。これまで、可視領域における時間分解ラマン分光システムは数多く報告されているが、1000 nm を超える近赤外光をラマン励起光源とする時間分解ラマン分光計は、パルス幅 100 ps のレーザーを用いたシステムが我々のシステムを含めて 2 つのグループ[3, 4]から報告されているのみである。本研究では、数ピコ秒の時間分解能を持つ近赤外光励起のラマン分光計の製作を目標として、光パラメトリック発生・増幅器からのピコ秒近赤外パルスラマン励起(プローブ)光源として、2 つのシステムを製作した。1 つはステップ・スキャン型フーリエ変換分光計と Ge 検出器を用いたシステムであり、もう 1 つは分散型シングル分光器と InGaAs アレイ検出器を用いたシステムである。これらのシステムでは、近赤外パルスレーザー光をラマン励起光源とすることにより、強い蛍光を可視領域に発する試料や、近赤外領域に過渡吸収を示す試料の電子励起状態の過渡及び時間分解ラマンスペクトルを測定することが出来ると考えられる。

2. 装置

図 1, 図 2 に、製作したピコ秒時間分解ラマン分光システムの模式図を示す。Er ド

ープ・ファイバー・レーザーの第二高調波をシード光としたピコ秒チタン・サファイア再生増幅器からの基本波出力(波長:775 nm, パルス幅:約 2.1 ps, 繰り返し:1 kHz)を2つに分け, 一方で光パラメトリック発生・増幅器(OPG/A)を励起した. 光パラメトリック発生・増幅器(OPG/A)からのシグナル光出力(波長:1064 nm)をラマン励起(プローブ)光源として用いた. 分光システムには, (1) Ge 検出器を用いたステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計(図1), 及び(2) InGaAs アレイ検出器(512素子)を取り付けた分散型シングル分光器(図2)を用いた. ピコ秒時間分解ラマン測定は通常のポンプ・プローブ方式で行い, ポンプ光には再生増幅器出力の第二高調波(波長:388 nm)または第三高調波(波長:258 nm)を用いる. ポンプ光によって励起された試料からのラマン散乱光をホログラフィック・ノッチ・フィルターによってレイリー線を除去したのち, 2つのタイプの分光計(図1, 図2)に導きそれぞれラマンスペクトルを測定した.

製作したシステムの時間分解能を評価するために, ポンプ光とプローブ光の相互相関関数を測定した(図3). ガウス関数を仮定して求めたポンプ光とプローブ光の相互相関時間が4.1 psであることから, このシステムは約4ピコ秒の時間分解能を持つことが確認できる.

3. 測定の原理

システム(1)(図1)では, レーザーの繰り返し周波数とステップ・スキャン型フーリエ変換分光計のステップのタイミングが同期していないために, 新しい測定の原理を考える必要があった. 図4に図1のシステムにおける測定の原理を示した. 試料からのラマン散乱光(図4aに比例)をステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計に導き, 各ステップ(光路差)における一連のパルスからなる干渉信号をGe検出器で検出した後ボックスカー積分器でゲート検出した(図4b). この信号(図4c)を繰り返し周波数に比べて十分長い時定数をかけて信号を平均化した後(図4d), 分光計のA/D変換器によって複数点サンプリングし(図4e), これを平均化して各ステップ(光路差)における干渉信号とした. すべてのステップにおいて同様にして干渉信号を測定して得られるインターフェログラム(図4f)を, フーリエ変換することによってラマンスペクトルを得た.

図2のシステムでは, 試料からのラマン散乱光を分散型シングル分光器に導き, 空間的に分光してInGaAsアレイ検出器で検出・積算をしてラマンスペクトルを得る.

4. 結果と考察

図5にシステム(1)(図1)で測定したアントラセン(固体)のフーリエ変換ラマンスペクトルを示す. 測定条件は, ラマン励起レーザーパワー:約1.2 mW, 分解: 16 cm^{-1} , 測定時間:約12分である. 我々のレーザーシステムにおける光パラメトリック発生・

増幅器(OPG/A)からの出力を波長に対してプロットしたものを図6に示す。図6から明らかなように、測定に用いたラマン励起波長 1064 nm は光パラメトリック発生・増幅器(OPG/A)の出力可能波長範囲の端であり、パルスごとの出力揺らぎが大きい。それにもかかわらず、上述の測定原理を用いることによって、システム(1)(図1)において基底状態からのラマンスペクトルは比較的良い S/N 比で測定可能であった。これは、上述の測定原理によって、プローブレーザーパルスの出力揺らぎを取り除くことが出来たからと考えられる。

次に、システム(2)(図2)で測定したアントラセン(固体)とシクロヘキサン(液体)のラマンスペクトルをそれぞれ図7と図8に示す。図7の測定条件は、ラマン励起レーザーパワー：約 0.95 mW, 分解：16 cm^{-1} , 測定時間：約 2 分であり、図8の条件は、ラマン励起レーザーパワー：約 20 mW, 分解：16 cm^{-1} , 測定時間：約 10 分である。システム(2)(図2)では、固体試料だけでなく液体試料からのラマンスペクトルも比較的良い S/N 比で測定が可能であった。

さらに、励起状態試料からの過渡ラマンスペクトルの測定も行った。ステップ・スキャン型分光計を用いたシステム(1)(図1)では、現在のところ現実的な測定時間では励起状態からの過渡ラマンスペクトルを測定することが出来ていない。一方、分散型分光器を用いたシステム(2)(図2)では、可視領域に蛍光を発する 9,10-ジフェニルアントラセンの過渡ラマンスペクトルの測定に成功しつつある。図9に 9,10-ジフェニルアントラセンのシクロヘキサン溶液における過渡ラマンスペクトルを示す。図9aはポンプ光を照射してから 100 ps 後にプローブ光を入射して測定した過渡ラマンスペクトル、図9bはポンプ光のみを照射して測定したラマンスペクトル、図9cはプローブ光のみを照射して測定したラマンスペクトルである。図9dに、図9aから図9bと図9cを差し引いた差スペクトルを示した。1番強いバンドが 1375 cm^{-1} に 1本観測され(図9d)、これはこれまでに我々が報告した過渡ラマンスペクトル[4]と比較して、9,10-ジフェニルアントラセンの電子励起一重項状態からのラマンバンドであることが分かった。すなわち、励起状態試料の過渡ラマン測定も可能になりつつある。

5. まとめと今後の課題

本研究では約 4 ps の時間分解能をもつ近赤外光励起のラマン分光システムを2つ製作した。ともにプローブレーザーパルスのゆらぎが大きいにもかかわらず、基底状態からのラマンスペクトルを比較的良い S/N 比で測定することができた。これらは我々の知る限り、波長が 1000 nm を超えるパルス幅 1 桁ピコ秒の近赤外光を用いて測定した初めてのラマンスペクトルである。また分散型分光器と InGaAs アレイ検出器を用いたシステム(2)(図2)では、アントラセン類の電子励起一重項状態からの過渡ラマンスペクトルの測定にも成功しつつある。今後さらにシステムの改良を行い、共役 π 電子系高分子を含む種々の試料に適用し、励起状態の構造とダイナミックスの研究に応用していく予定である。

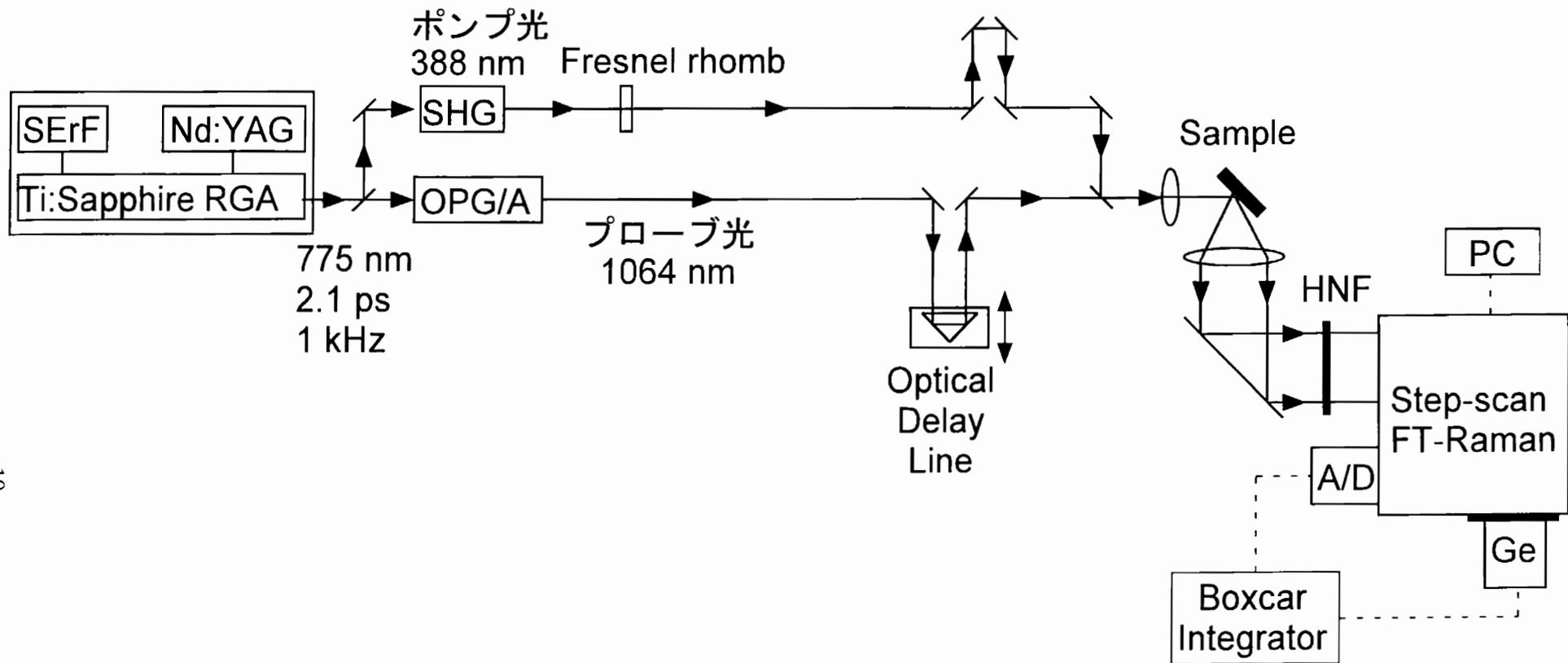


図1 ステップ・スキャン型フーリエ変換分光計とGe検出器を用いたピコ秒時間分解フーリエ変換ラマン分光システムの模式図

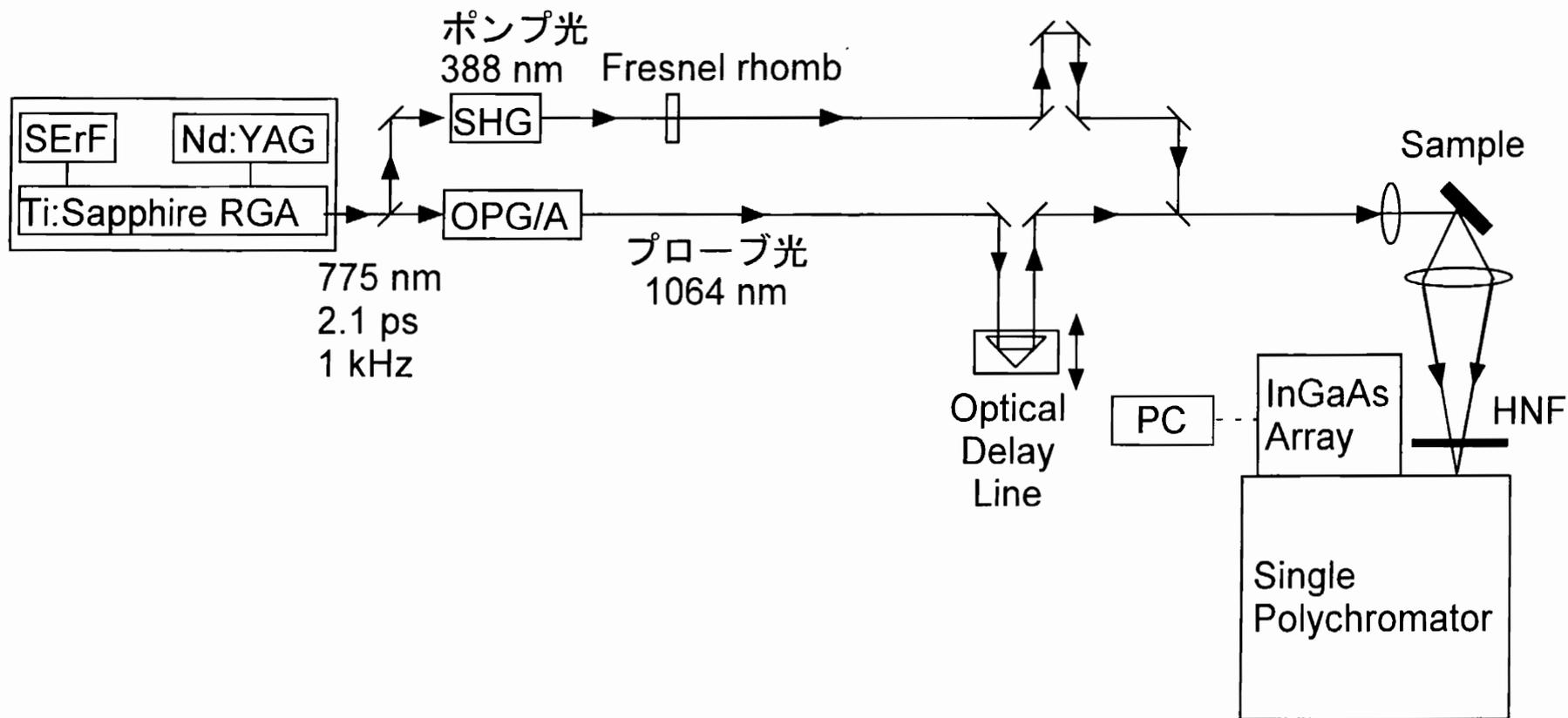


図2 分散型分光器とInGaAsアレイ検出器を用いた
ピコ秒時間分解ラマン分光システムの模式図

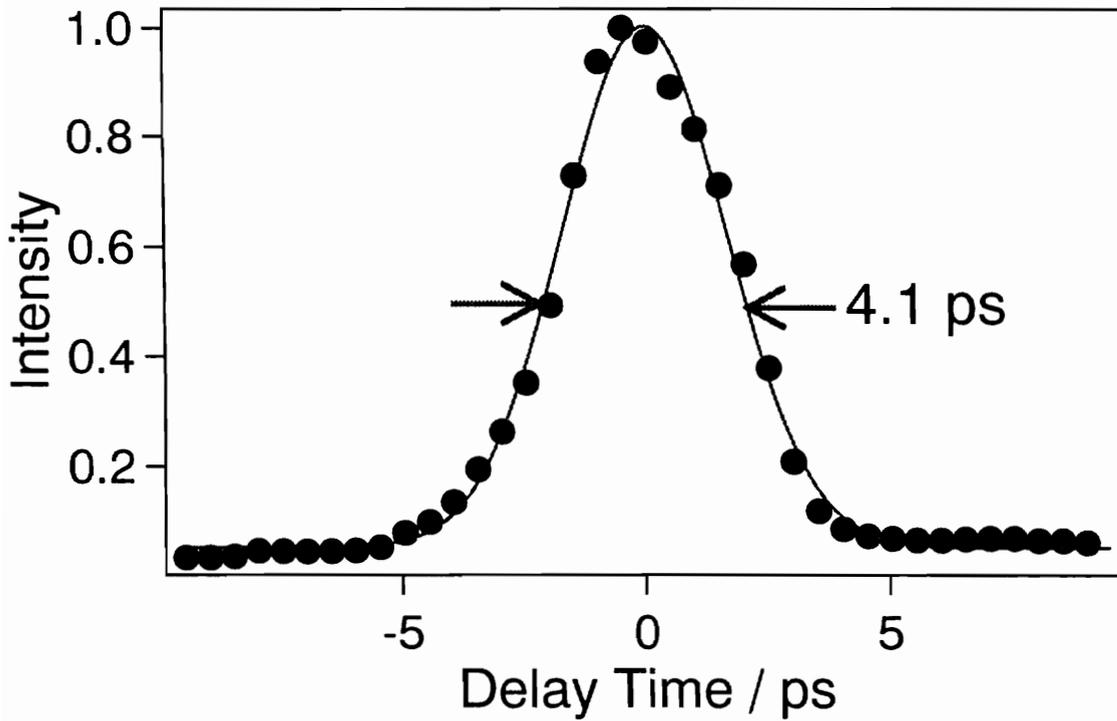


図3 ポンプ光(388 nm)とプローブ光(1064 nm)の相互相関関数(ガウス関数を仮定して求めた相互相関時間：約4.1 ps)

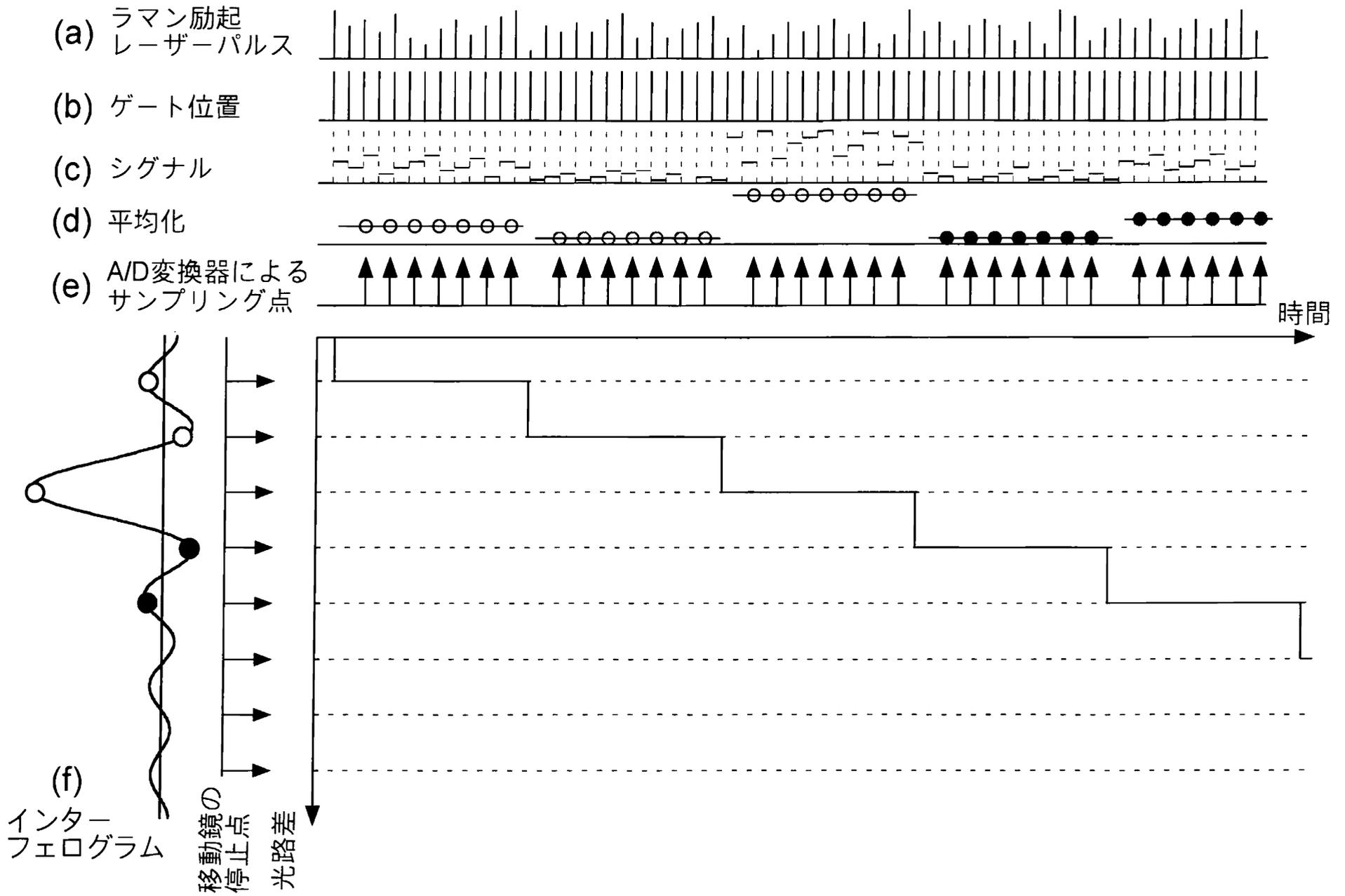


図4 ステップ・スキャン型フーリエ変換分光計を用いた際の測定の原理

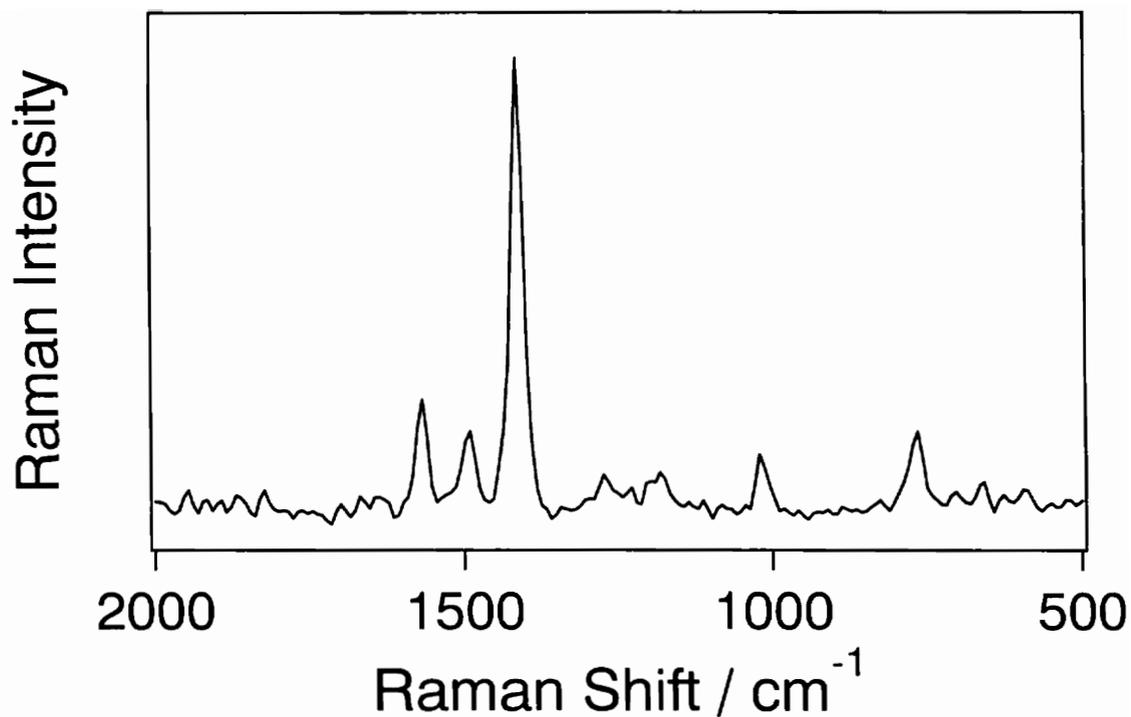


図5 ステップ・スキャン型フーリエ変換分光計とGe検出器を用いて測定したアントラセンのフーリエ変換ラマンスペクトル (レーザーパワー：約1.2 mW, 測定時間：約12分, 分解：16 cm⁻¹)

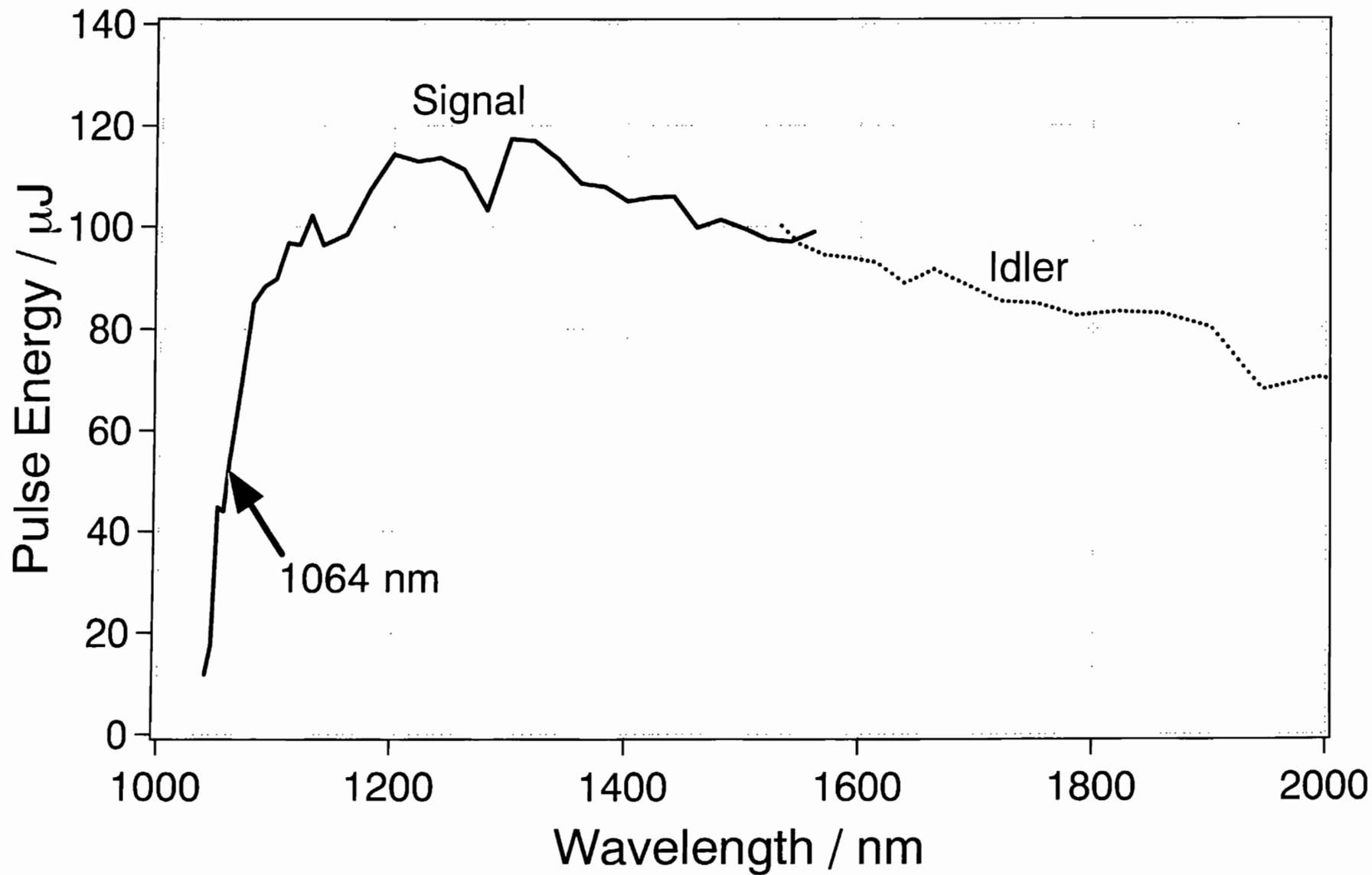


図6 光パラメトリック発生・増幅器の出カパフォーマンス

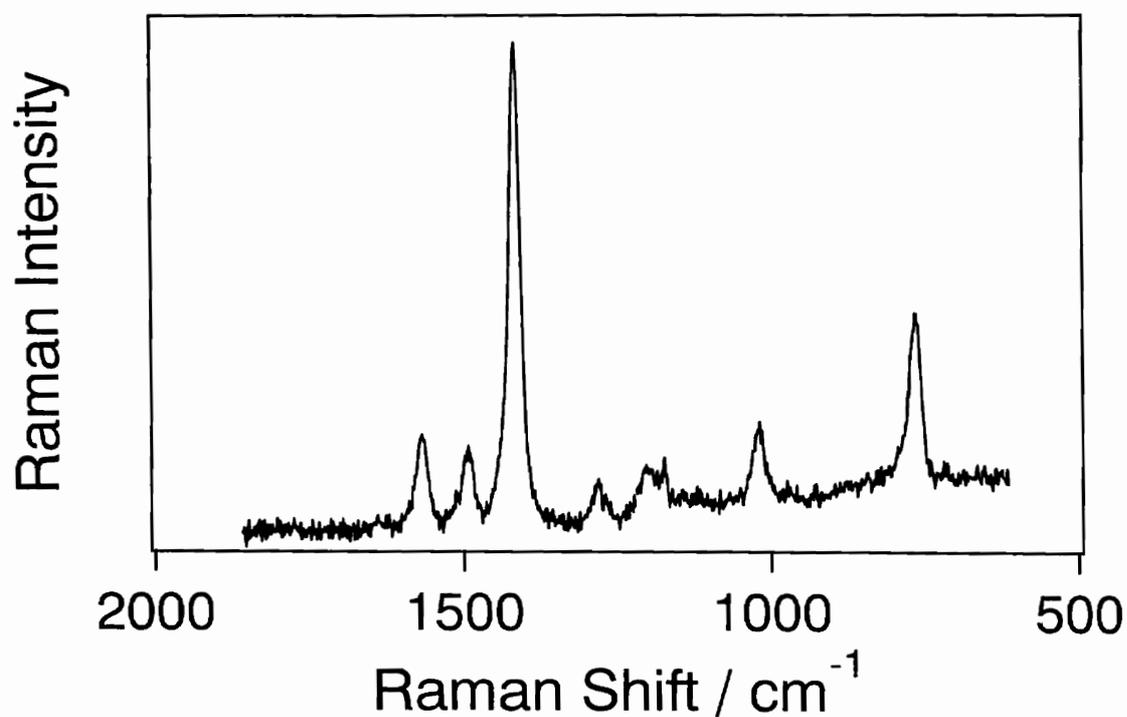


図7 分散型分光器とInGaAsアレイ検出器を用いて測定したアントラセンのラマンスペクトル(レーザーパワー：約0.95 mW, 測定時間：約2分, 分解：約16 cm⁻¹)

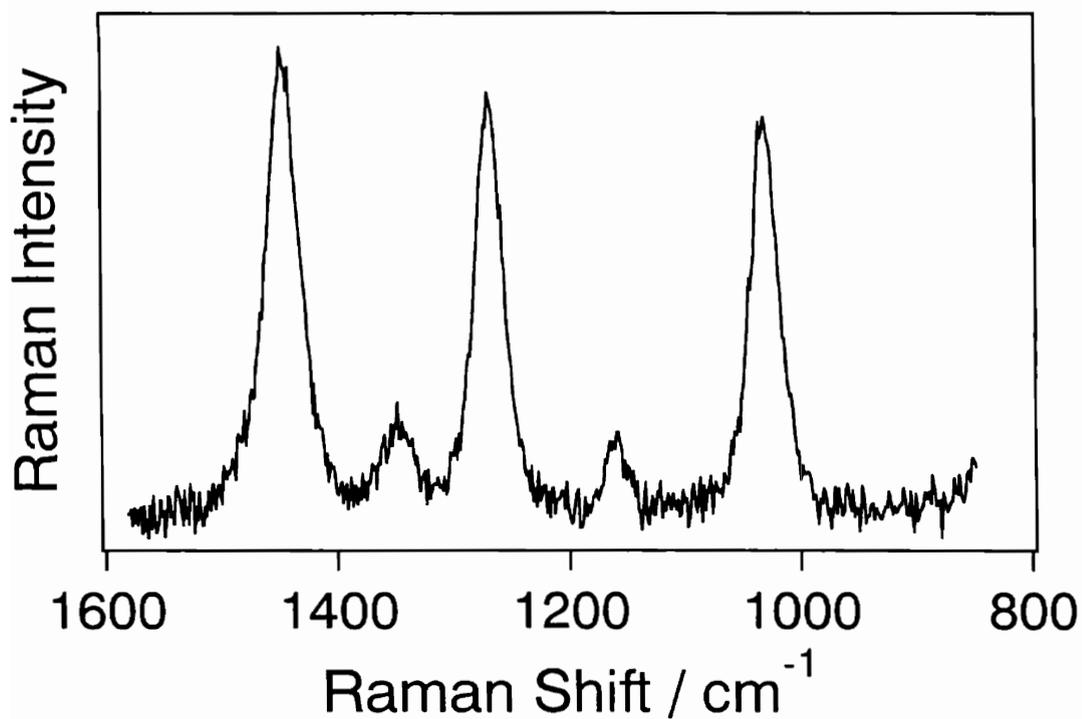


図8 分散型分光器とInGaAsアレイ検出器を用いて測定したシクロヘキサンのラマンスペクトル(レーザーパワー：約20 mW, 測定時間：約20分, 分解：約16 cm⁻¹)

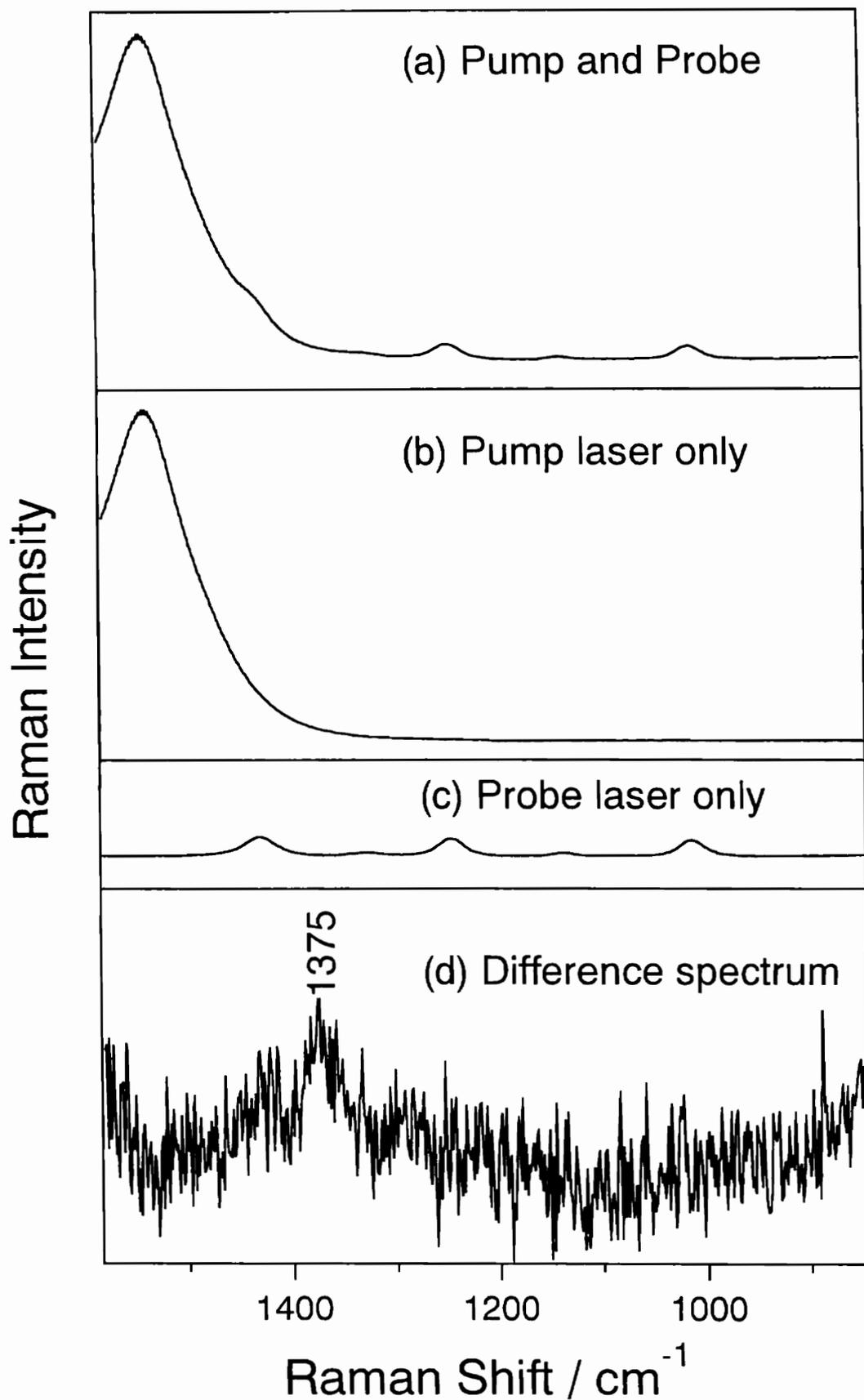


図9 9,10-ジフェニルアントラセン(シクロヘキサン溶液)の過渡ラマンスペクトル

参考文献

1. D. J. Cutler, H. M. Mould, B. Bennett, and A. J. Turner, *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 367 (1991).
2. A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, and K. Masutani, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1457 (1993).
3. G. S. Jas, C. Wan, and C. K. Johnson, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 645 (1995).
4. A. Sakamoto, H. Okamoto, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 76 (1998).

ピコ秒近赤外パルスを用いたラマン励起光源としたステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計の試作
(埼玉大理¹・日本バイオ・ラッド ラボラトリーズ²)

○坂本 章¹・中村 理¹・田隅三生¹・嶋田 茂²・横山 達²

Construction of a Step-Scan Fourier-Transform Raman Spectrometer with Picosecond Near-Infrared Raman Excitation (Faculty of Science, Saitama University and Nippon Bio-Rad Laboratories) Sakamoto, Akira; Nakamura, Osamu; Tasumi, Mitsuo; Shimada, Shigeru; Yokoyama, Toru

【序】我々はこれまでに、パルス幅約 100 ns 及び 100 ps の近赤外パルスレーザー光をプローブ光源として、非同期式フーリエ変換ラマン分光システムを製作し、パルスレーザーを用いたことによるいくつかの利点[1]、及び強い蛍光を可視領域に発する試料の電子励起状態の過渡ラマンスペクトル[2]を報告してきた。本研究では、光パラメトリック発生・増幅器とステップ・スキャン型フーリエ変換分光計を組み合わせることによって、数ピコ秒の時間分解能を持つ近赤外光励起のラマン分光計の製作を目標とした。

【装置】図 1 に、システムの模式図を示す。ラマン励起光源として、再生増幅器の基本波出力で励起した光パラメトリック発生・増幅器(OPG/A)からのシグナル光出力(波長：1064 nm、繰り返し：1 kHz)を用いた。分光計にはステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計を用い、検出器にはゲルマニウム検出器を用いた。ピコ秒時間分解ラマン測定を行う際のポンプ光には、再生増幅器出力の第二高調波(波長：386 nm)などを用いる。

【測定の原理】試料からのラマン散乱光をステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計に導き、各ステップにおける一連のパルスからなる干渉信号をボックスカー積分器でゲート検出し、繰り返し周波数に比べて十分長い時定数をかけて信号を平均化した後、分光計の A/D 変換器によってサンプリングした。すべてのステップにおいて同様にして干渉信号を測定した後、フーリエ変換することによってラマンスペクトルを得た。

【結果と考察】ラマン励起波長 1064 nm は我々の OPG/A の出力可能波長範囲の端であり、パルスごとの出力揺らぎが大きいにもかかわらず、上記の測定原理を用いることによって、基底状態からのラマンスペクトルはラマン励起レーザー出力が数 mW において、数十分の測定時間で比較的良い S/N 比で測定が可能であった。現在、過渡ラマンスペクトルの測定を試みている。

[1] A. Sakamoto *et al.*, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1457 (1993).

[2] A. Sakamoto *et al.*, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 76 (1998).

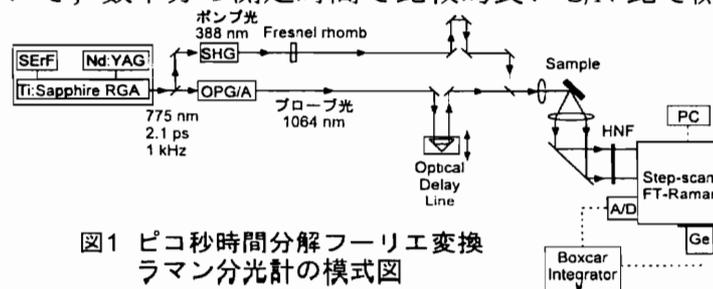


図1 ピコ秒時間分解フーリエ変換ラマン分光計の模式図

ATTEMPTS TO DEVELOP PICOSECOND TIME-RESOLVED NEAR-INFRARED RAMAN SPECTROSCOPY WITH APPLICATIONS TO THE STUDY OF CONDUCTING POLYMERS

Mitsuo Tasumi (tasumi@chem.saitama-u.ac.jp) and Akira Sakamoto

Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University,
Urawa, Saitama 338-8570, JAPAN

The first author's research group, located previously at the University of Tokyo and presently at Saitama University, has been interested in near-infrared Raman spectroscopy since the first successful measurements by the same group in 1986 with a dispersive spectrometer [1]. Raman measurements in the near-infrared are often useful for eliminating the 'fluorescence background,' and time-resolved measurements are expected to give dynamic information on materials having transient absorptions in the near-infrared, including conducting polymers.

In 1992, we published a paper on a new method of time-resolved infrared measurements called 'asynchronous time-resolved Fourier-transform infrared spectroscopy' [2]. This method was extended by us in 1993 to asynchronous pulsed-laser-excited FT Raman spectroscopy using 100-ns pulsed light at 1064 nm [3]. Jas *et al.* succeeded in achieving 100 ps time resolution in 1995 by using 1064-nm light, a step-scan FT spectrometer, and a lock-in amplifier [4]. Asynchronous time-resolved FT Raman measurements with 100-ps pulses (1064 nm) were reported by us in 1998 [5].

In 2000, we published a paper dealing with picosecond time-resolved infrared absorption studies on the photoexcited states of poly(*p*-phenylenevinylene) [6]. It is most desirable to obtain time-resolved Raman spectra from the same sample at the same time resolution (2.8 ps). For this purpose, we have been trying to set up (1) a picosecond time-resolved FT Raman spectrometer using a step-scan interferometer and (2) a picosecond time-resolved Raman spectrometer using an InGaAs array detector combined with a conventional dispersive spectrometer. The results of these efforts will be discussed.

[1] M. Fujiwara, H. Hamaguchi, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 137 (1986). [2] K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **46**, 560 (1992). [3] A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, and K. Masutani, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1457 (1993). [4] G. S. Jas, C. Wan, and C. K. Johnson, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 645 (1995). [5] A. Sakamoto, H. Okamoto, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 76 (1998). [6] A. Sakamoto, O. Nakamura, G. Yoshimoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, **104**, 4198 (2000).

3p068

近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光計の試作

(埼玉大理) 坂本 章, ○田隅三生

【序】我々はこれまでに、近赤外パルスレーザー光(パルス幅約 100 ns 及び 100 ps)をラマン励起光源とした非同期式フーリエ変換ラマン分光システムを製作し、パルスレーザーを用いたことによるいくつかの利点、及び強い蛍光を可視領域に発する試料の電子励起状態の過渡ラマンスペクトルを報告した。本研究では、数ピコ秒の時間分解能を持つ近赤外光励起のラマン分光計の製作を目的として、光パラメトリック発生・増幅器からのピコ秒近赤外パルスをラマン励起(プローブ)光源とし、Ge 検出器とステップ・スキャン型フーリエ変換分光計、及び InGaAs アレイ検出器とシングル分光器を用いたラマン分光システムを製作した。

【装置】ラマン励起(プローブ)光源として、再生増幅器の基本波出力(波長: 775 nm, パルス幅: 約 2.1 ps, 繰り返し: 1 kHz)で励起した光パラメトリック発生・増幅器(OPG/A)からのシングル光出力(波長: 1064 または 1320 nm)を用いた。分光システムには、(1)Ge 検出器を用いたステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計、及び(2)InGaAs アレイ検出器(512 素子)を取り付けたシングル分光器を用いた。ピコ秒時間分解ラマン測定を行う際のポンプ光には、再生増幅器出力の第二高調波(波長: 388 nm)または第三高調波(波長: 258 nm)を用いる。ポンプ光とプローブ光の相互相関時間は約 4 ps であった。図 1 に(1)のシステムにおける測定の原理を示した。試料からのラマン散乱光(図 1a に比例)を分光計に導き、Ge 検出器で検出した各ステップ(光路差)における一連のパルスからなる干渉信号をボックスカー積分器でゲート検出した(図 1b)。この信号(図 1c)を繰り返し周波数に比べて十分長い時定数をかけて信号を平均化した後(図 1d)、分光計の A/D 変換器によって複数点サンプリングし(図 1e)、これを平均化して各ステップ(光路差)における干渉信号とした。すべてのステップにおいて同様にして干渉信号を測定して得られるインターフェログラム(図 1f)を、フーリエ変換することによってラマンスペクトルを得た。(2)のシステムにおける過渡ラマン測定は、CCD 検出器などを用いたシステムにおける可視領域での測定と同様の手順で行う。

【結果】ラマン励起波長 1064 nm(OPG/A の出力可能波長範囲の端)では、パルスごとの出力揺らぎが大きいにもかかわらず、上記の測定原理を用いることによって、(1)のシステムにおいて基底状態からのラマンスペクトルは比較的良い S/N 比で測定可能であった。しかし、出力揺らぎの大きい 1064 nm 励起では(2)のシステムの方が高い S/N 比を示した。ラマン励起波長を 1320 nm にすると、パルスの出力揺らぎが減少するため、(1)のシステムにおける S/N 比は向上する。現在、2 つのシステムの性能を比較・検討するとともに、過渡ラマンスペクトルの測定を行っている。

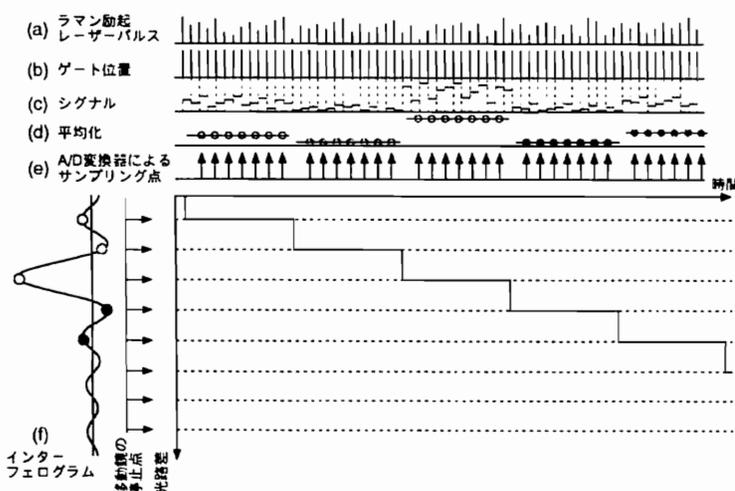


図 1 ステップ・スキャン型フーリエ変換ラマン分光計における測定の原理

CONSTRUCTION OF A PICOSECOND TIME-RESOLVED RAMAN SPECTROMETER WITH NEAR-INFRARED EXCITATION

A. Sakamoto, S. Matsuno, and M. Tasumi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University, Saitama 338-8570, Japan; E-Mail: sakamoto@chem.saitama-u.ac.jp

With the development of Fourier Transform Raman spectroscopy, near-infrared FT-Raman spectroscopy has become a powerful tool in a wide range of areas in science and technology. In near-infrared Raman spectroscopy, CW lasers have been mostly used for Raman excitation. Cutler *et al.* have used pulsed lasers in near-infrared FT-Raman spectroscopy in 1991 by synchronizing the Raman excitation to the analog-to-digital converter sampling point [1]. In contrast with this synchronous method, we have developed an asynchronous pulsed-laser-excited FT-Raman spectrometer based on a conventional continuous-scan interferometer using 100-ns pulsed light at 1064 nm in 1993 [2]. Jas *et al.* succeeded in achieving 100 ps time resolution in 1995 by using a combination of 1064-nm light, a step-scan FT spectrometer, and a lock-in amplifier [3]. Asynchronous time-resolved FT-Raman measurements with 100-ps pulse (1053 nm) were reported by us in 1998 [4]. In the present study, we constructed two types of near-infrared excited Raman spectrometers with about 4 ps time resolution: (1) a picosecond time-resolved FT-Raman spectrometer using a step-scan interferometer and a Ge detector and (2) a picosecond time-resolved Raman spectrometer using an InGaAs array detector combined with a conventional dispersive spectrometer.

The experimental setups used for picosecond time-resolved Raman measurements with near-infrared excitation are schematically shown in Fig. 1. The 1064-nm light (repetition rate 1 kHz) from a picosecond optical parametric generator/amplifier excited by the fundamental output from a picosecond Ti:sapphire regenerative amplifier was used to probe the Raman scattering from the excited sample by the pump-probe technique. The second harmonic output (wavelength 388 nm) from the Ti:sapphire regenerative amplifier was used to excite the sample. Raman-scattered radiation passed through holographic notch filters was steered to (1) the step-scan FT spectrometer equipped with a Ge detector or (2) the dispersive spectrometer with an InGaAs array detector. The cross-correlation time between the pump and probe pulses was about 4 ps.

The principle of signal processing used for the step-scan FT-Raman spectrometer is new and briefly outlined in the following. The interfering signals detected by a Ge detector at each step are delivered to a gated integrator. The outputs from the gated integrator at the same step are averaged by a boxcar averager using a time constant much longer than the interval of the probe pulses. The averaged signal at the step is sampled by a A/D converter at its own sampling timing. The interfering signals

collected at every step in the same manner correspond to a discrete interferogram. Inverse Fourier transformation of this interferogram gives a Raman spectrum.

Since the probe wavelength (1064 nm) is located at the edge of the wavelength region obtainable from our optical parametric generator/amplifier, the fluctuation in the probe-pulse energy is considerably large. In spite of this large fluctuation in the probe energy, ordinary Raman spectra of solid and liquid samples can be obtained with satisfactory signal-to-noise ratio by using both the step-scan FT interferometer and the dispersive spectrometer (probe energy: 2 – 3 μ J/pulse; acquisition time: 10 – 20 minutes). In addition, we succeeded in obtaining transient Raman spectra of highly fluorescent anthracene derivatives in their first excited singlet states by a dispersive spectrometer and an InGaAs array detector.

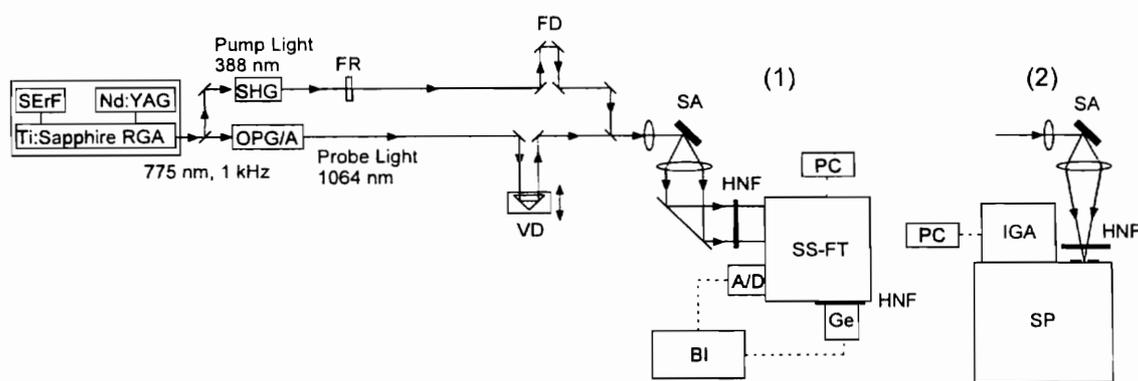


Fig. 1. Schematic diagram of the setup used for picosecond time-resolved Raman measurements with near-infrared excitation. SErF, frequency-doubled, mode-locked, diode-pumped Er-doped fiber laser; Nd:YAG, CW Q-switched Nd:YAG laser; SHG, second-harmonic generation; Ti:Sapphire RGA, Ti:sapphire regenerative amplifier; OPG/A, optical parametric generator/amplifier; FR, Fresnel-rhomb prism; FD, fixed optical delay line; VD, variable optical delay line; SA, sample; HNF, holographic notch filter; SS-FT, step-scan FT spectrometer; Ge, Ge detector; BI, boxcar integrator and averager; A / D C, analog to digital converter; SP, single polychromator; IGA, InGaAs array detector; PC, personal computer.

1. D. J. Cutler, H. M. Mould, B. Bennett, and A. J. Turner, *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 367 (1991).
2. A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, and K. Masutani, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1457 (1993).
3. G. S. Jas, C. Wan, and C. K. Johnson, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 645 (1995).
4. A. Sakamoto, H. Okamoto, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 76 (1998).