

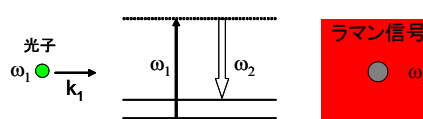
| | |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 10 |
| ディビジョン名 | 分析化学 |

| | |
|-----|-----------------|
| 大項目 | 1. 分析化学 |
| 中項目 | 1-2. レーザー分光分析 |
| 小項目 | 1-2-7. 非線形ラマン分光 |

概要（200字以内）

分子の同定や類似分子の識別にとって、分子の指紋的なスペクトルを与えるラマン分光は化学分析にとって欠かせないツールである。同様に分子の指紋を与える赤外分光に比べて、溶媒が水の場合に、溶媒からの信号の妨害に強いため、特に水中における微量分析の同定・識別が重要な生体・環境分析に威力を発揮する。しかしその信号自体の微弱さが弱点であったが、その解決のため様々な非線形ラマン分光法が提案されている。

自発ラマン



非線形ラマンの例

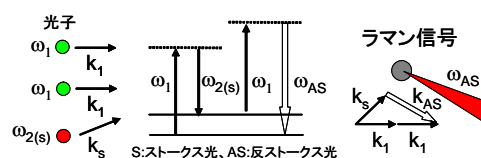


図 非線形ラマン現象 散乱信号を増幅したりビーム状に取り出せるなど多くの分光分析的な長所を有する。

現状と最前線

1928年にC. V. RamanとK. S. Krishnanによって初めてラマン散乱現象が発見された。しかし信号が微弱なため、分光学的な応用は遅れていた。しかし近年のレーザー・光検出技術などの関連技術の進歩により、ラマン分光法は急速な成長を遂げている。特に振動エネルギー領域におけるラマン散乱光は分子の指紋ともいえるスペクトルを与え、かつ生体や環境分析で重要である水中の分析に強いため、その発展が強く望まれている。近年はレーザーを光源とした非線形光学効果と組み合わせて、蛍光などの妨害光の影響を受けにくいラマン分光法や、顕微鏡と組み合わせて微視的領域からのラマン信号を高感度で取得する技術の開発が著しい。

信号の増強方法としては、共鳴ラマン法が一般的であるが、他には、金属表面におけるラマン信号の増強を得るいわゆる「表面増強ラマン散乱(SERS)」の高感度センサーへの応用が大変盛んである。特に後者は単一分子のラマンスペクトルの取得に迫る高感度さを有し、現在はより効率的な信号増強を得るための金属基盤のナノ構造体の作成・制御が盛んである。しかし、適用が金属表面に限られるのが難点である。最近では、電子を目的分子に作用させて、分子そのものがもつ固有の分極率を変化させ、ラマン散乱の増強を得る「電子増強ラマン分光法」など新しい増強法も提案され、水中高感度分析の新しい方法として今後の発展が望まれている。

一方、顕微鏡下への適用としては、コヒーレントアンチストークスラマン(CARS)現象を用いた手法が盛んである。CARSは振動数の異なる2つのビームを交差させ、空間分解能高く指向性のよいラマン信号を取り出せる非線形光学効果である。しかしこれまで一般にラマンスペクトルと

同程度の幅広いスペクトル帯域を測定することは困難であった。最近フォトニック結晶ファイバー（PCF）を用いて片方のビームを白色光（SC 光）にして、顕微鏡下で複数の振動準位を同時に励振させ、一度にスペクトルを取得する「マルチプレックス CARS 顕微分光法」が開発された。この手法では、励起レーザー光の波長を掃引することなく目的微小領域のラマンスペクトルを一度に取得できるため、従来のマイクロコピーから、マイクロスペクトロコピーへの発展とも位置づけられ、大変強力な非線形ラマン分光顕微鏡としての応用が期待される。

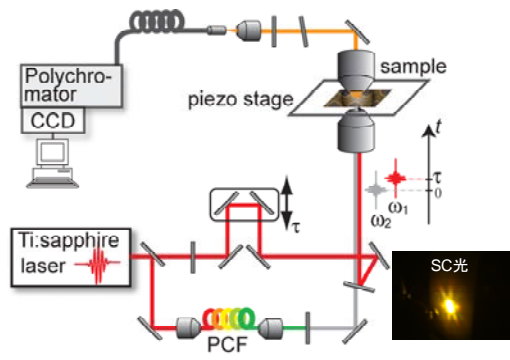


図 1 マルチプレックス CARS 顕微分光法の装置ダイアグラム

今後の高齢化社会にむけた簡易医療診断法の発展、環境低負荷で持続可能な社会の実現のためには、生命活動や環境科学分野における高感度微量分析が欠かせない。その中でも、生理活性物質や環境ホルモンなど、水中における極微量かつ類似な構造をもつ分子種を識別できるラマン分光法はますます発展が望まれる分野である。とりわけ、ラマン分光法の弱点を克服した非線形ラマン分光法は、今後飛躍的に発展することが期待される。振動分光では、技術開発だけでなくスペクトル解析も重要な研究課題であるが、振動スペクトル解析に基づく構造化学は歴史的にも日本国が得意としてきた分野であり、装置開発とスペクトル解析を両輪のように進めることで、世界をリードし続けることのできる研究領域である。上記の例のとおり、非線形ラマン分光法は生体や環境分析に本質的に向いた強力な手法であり、将来は医療現場や環境分析の現場などで、非線形ラマン効果を用いた簡易分析装置、とりわけ顕微・自動分析装置が普及するものと予測される。

参考文献：

- ・分光研究 Vol.70, No.2 (2004) p69-p79. ・応用物理 Vol.75, No.6 (2006) p682-p688.など

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 目的に応じた様々な非線形ラマン分光原理の開拓・高感度化による単一分子分光の実現
 - 超高速時間分解非線形ラマンマイクロスペクトロコピー技術の開発
 - 非線形ラマン顕微鏡のための光源のモジュール化・パッケージ化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 極微量生体・環境関連物質の in situ 非線形ラマン信号のデータベース化
 - 非線形ラマン顕微鏡の病院への導入・臨床診断への応用・環境モニタリングへの応用

キーワード

ラマン散乱、非線形光学、レーザー、顕微分光、振動スペクトル

(執筆者： 由井 宏治)