

高速 785nmNIR ラマン分光法による瞬間的な触媒中間体の捕捉

DuenpenUnjaroen, prof. dr. Wesley R. Browne, Dr Elizabeth Lilly.

「光の非弾性散乱」、つまりラマン効果は、1928 年に C.V.ラマンによって初めて実際に観察され、彼は 1930 年にノーベル賞を受賞しました。しかし、ラマン分光法が、材料および生命科学のアプリケーションからポイントオブケア分析(患者の身辺での分析)まで、ほぼ普遍的に適用可能な分析技術としてその可能性を実現し始めたのは、ここ 20 年のことです。これは主に、小型レーザー光源、高感度カメラ、高解像度の小型分光計が利用できるようになったおかげです。

触媒活性化中の遷移種の捕捉

NIR 領域(800~1050nm)における検出器の弱点は、この範囲で量子効率が約 40%から 0%まで低下することから、785nm ラマン分光法の主な欠点となっています。通常、良好な信号対雑音比を達成するには長い露出時間とスペクトルの平均化が必要ですが、この方法では達成される時間分解能が大幅に低下し(数分)、数百ミリ秒しか存在しない化合物の弱い信号を観察できなくなります。より効率的な NIR 検出器(背面薄型 CCD など)を使用しても、エタロニングを抑制するのが難しいため、通常はこの問題は解決されません。この欠点は、効率的な収集光学配置と、とりわけ高いレーザー光束を組み合わせることで回避できます。安定した高出力レーザー(サンプルで 500mW)と、サンプルの損傷を制限する収集用の大きな共焦点ボリュームにより、スペクトルあたり 100 ミリ秒という低い時間分解能を簡単に達成できます。

例として、プレ触媒を含む溶液に H_2O_2 を加える酸化反応を選択します。この反応では、プレ触媒は 0.25mM のみ存在します(ラマン分光法で検出できる濃度よりはるかに低いですが、785nm での吸収により、スペクトルが共鳴的に増強されます)。 H_2O_2 を追加して最終濃度を 250mM にしますが、時間の経過とともに徐々に減少します。

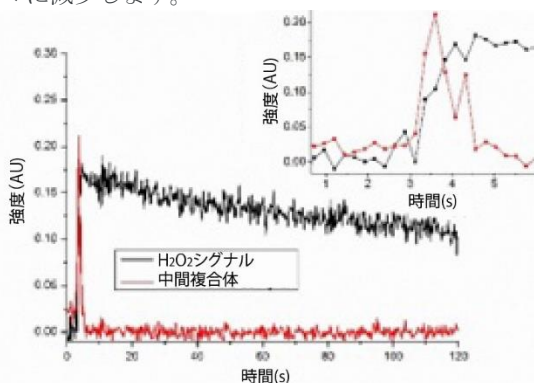


図 1: H_2O_2 (黒)と触媒前中間体(赤)のバンド強度を示すグラフ。触媒前中間体は反応中に約 1 秒間しか存在しないが、 H_2O_2 濃度は 120 秒以上にわたって着実に減少することを示しています。

しかし、 H_2O_2 を添加してから 1 秒以内に、プレ触媒は、0.5 秒間のみ最大濃度 0.05mM で存在する中間体で活性化され、785nm 付近に吸収帯を持ち、共鳴によりラマンスペクトルが約 10,000

倍に増強されます。ただし、これは、200ms 間隔で高信号対雑音スペクトルを記録するためだけに観察されます。

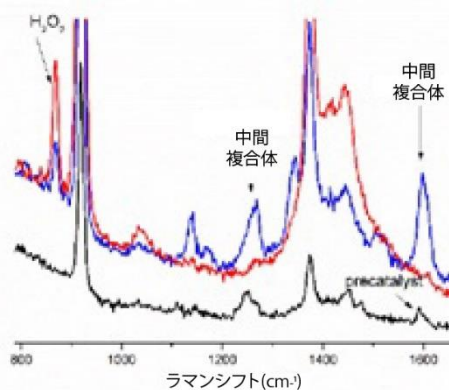


図 2: 右 H_2O_2 添加直前、添加中、添加後の選択されたスペクトル。前触媒、触媒中間体、および H_2O_2 を示しています。

ラマン分光用レーザー

ラマン分光法に使用される最も一般的な波長は 785nm です。これは、蛍光の回避、サンプルによるレーザー光(およびラマン散乱)の吸収とそれによる加熱効果、および検出器の感度の限界の間で最適なバランスが得られるためです。ただし、波長の選択は特定のアプリケーションに大きく依存します。一般に、波長が短いほど蛍光に遭遇する頻度は高くなりますが、ラマン散乱の強度は 2 乗で増加します(強度は $1/\lambda^4$ 依存性を示します)。一方、波長が長いほど蛍光は少なくなります。信号は弱くなります。さらに、785nm は検出器の感度(シリコン)の限界に位置し、それを超えるとより高価な検出器(たとえば、1064nm で励起する InGaAs ベース)を考慮する必要があります。これは、水自体による NIR の光吸収と相まって、さらに長い励起波長を使用する利点をいくらか減らします。したがって、適切なレーザー励起波長を選択することは、使用可能なラマンスペクトルを収集する可能性を高めるために重要です。

785nm で利用可能なレーザーはダイオードレーザーですが、ラマン分光法では狭い線幅(固体や溶液などの凝縮相では $<3\text{cm}^{-1}$ 、気体ではさらに狭い)が不可欠です。

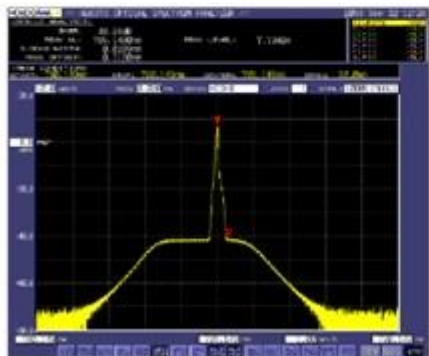


図 3: Cobolt 08-NLD レーザーの典型的なスペクトル(FWHM<40pm)、出力 500mW。

この狭さは、ボリュームブラッググレーティング (VBG) などの追加コンポーネントを使用することで、785nm ダイオードレーザーで実現されます。VBG と最大 500mW のレーザー出力を使用することで、<40pm (<0.65cm⁻¹) の線幅を実現できます。

著者について

Duenpen Unjaroen, prof. dr. Wesley R. Browne, Stratingh Institute for Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Univ. Groningen, The Netherlands. Dr. Dr. Elizabeth Illly, Cobolt AB, Stockholm, Sweden.

Cobolt 社について

Cobolt は、蛍光分析、ラマン分光法、干渉計測、マイクロマシニング、環境モニタリング用の機器にスタンドアロンまたは OEM 統合して使用できる高性能 CW および Q スイッチレーザーを供給しています。独自の HTCure™ 製造技術を使用したこのレーザーは、厳しい環境条件に対する優れた耐性と保証された寿命を備えています。Cobolt はスウェーデンのストックホルムに拠点を置いています。

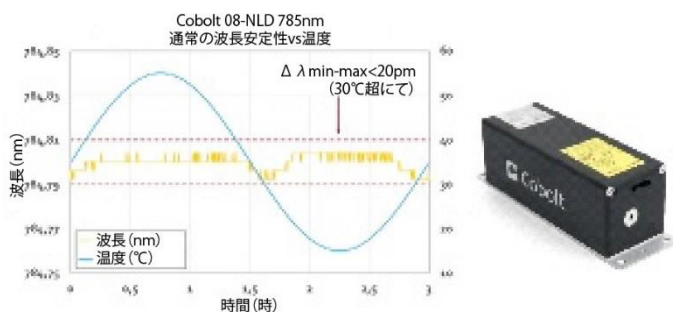


図 4: 300°C を超える Cobolt 08-NLD 785nm の波長安定性、(R) Cobolt 08-NLD レーザー。

さらに、ラマンスペクトルは正確な励起波長に依存するため、つまりラマンスペクトルは波長分散スペクトルとして記録され、その後ラマンシフト(励起線からの Δcm^{-1})に変換されるため、測定中または測定間でラマンスペクトルが変化しないようにするには、波長の安定性が重要です。

最後に、潜在的に致命的な後方反射を回避する必要がありますが、これは光アイソレータを使用して実現され、ラマンスペクトルに干渉する弱い追加線を除去するためにスペクトルクリーンアップフィルターが必要です。Cobolt 08-NLD 785nm レーザーは、コンパクトなフットプリントでこれらすべての重要なパフォーマンス機能に対応し、HTCure™ と呼ばれる独自の製造技術により信頼性を確保します。