

STRUCTURAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) Intensity Enhancement and Selective Detection of Proximate Solvent Molecules by Molecular Near-field Effect in Resonance Hyper-Raman (HR) Scattering

A new photo-molecular phenomenon associated with resonance hyper-Raman (HR) scattering in solution has been discovered. Resonance HR spectra of all-*trans*- β -carotene in four different solvents (cyclohexane, CCl_4 , benzene, CS_2) exhibit several extra bands that are not assignable to the solute but are unequivocally assigned to the solvents (Fig. 1). Neat solvents do not show any detectable HR signal under the same experimental conditions. All-*trans*- β -carotene has thus been shown to induce enhanced HR scattering of solvent molecules through a novel photo-molecular effect. We call this new effect the “molecular near-field effect” with analogy to the near-field effect in surface-enhanced Raman scattering. In order to explain this newly found effect, an extended vibronic theory of resonance hyper-Raman scattering is developed where the vibronic interaction including the proximate solvent molecule is explicitly introduced in the solute hyperpolarizability tensor. The possibility of “molecular near-field HR spectroscopy”, which selectively detects molecules existing in the close vicinity of a HR probe in a complex chemical or biological system, has been demonstrated.

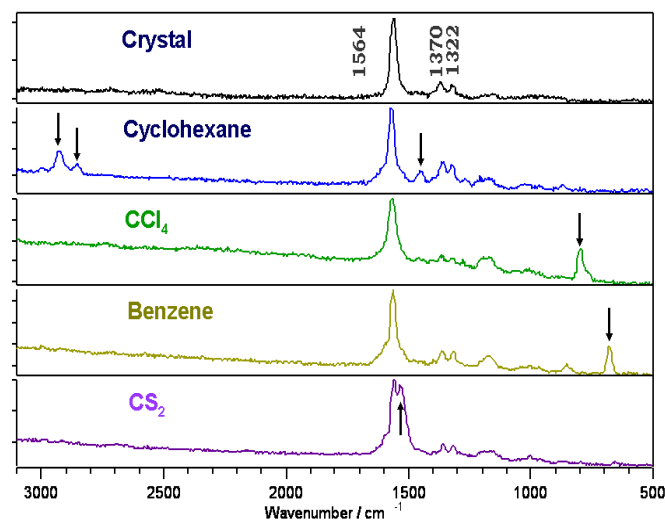


FIG. 1 Hyper-Raman spectra of all-*trans*- β -carotene in a crystal (top) and in four different solvents (bottom 4). The solvent bands induced by the molecular near-field effect are indicated by arrows.

1-4) J. Chem. Phys. 129, 024505-1-024505-9 (2008).

(2) Ultrabroadband multiplex Coherent anti-Stokes Raman Scattering (CARS) microspectroscopy and imaging using a subnanosecond supercontinuum light source in the deep near infra-red

Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy has been extended to the deep near-infrared region, in order to facilitate measurements with less photo-damage and larger penetration depth for biological systems like living cells. Subnanosecond (sub-ns) supercontinuum (SC) has been generated by a 1064 nm microchip laser combined with a photonic crystal fiber. The ultrabroadband ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$) SC has enabled multiplex CARS microspectroscopy in a wide spectral range from 1000 to 3000 cm^{-1} (Fig. 2). Thanks to the narrow line width of the sub-ns microchip laser, well resolved CARS features are observed in the fingerprint region (Fig. 3) from a single budding yeast cell. Fast CARS spectroscopy (10 ms integration time) and imaging (several seconds) is now possible not only in the CH stretch region but also in the highly congested fingerprint region.

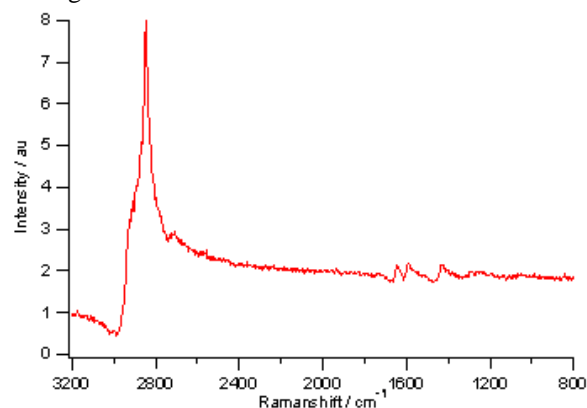


FIG. 2 Multiplex CARS spectrum from a budding yeast cell.

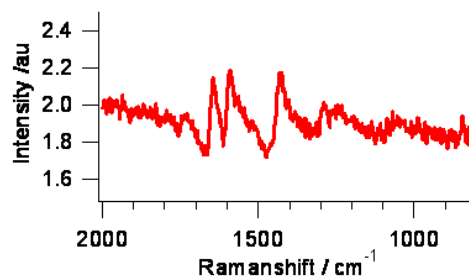


FIG. 3 Expanded multiplex CARS spectrum from a budding yeast cell in the fingerprint region.

1-4) Opt. Lett. 33, 923-925 (2008).

構造化学研究室

研究ハイライト

(1) 共鳴ハイパーラマンスペクトルにおける分子近接場効果：近接した溶媒分子のハイパーラマン強度の選択的増強

溶液中の分子の共鳴ハイパーラマン散乱における新しい光分子現象を発見した。4種の異なる溶媒（シクロヘキサン、四塩化炭素、ベンゼン、二硫化炭素）中の全トランス- β -カロテンのハイパーラマンスペクトルには、溶質ではなく溶媒に帰属される余分なバンドが観測される（図1）。同一条件下で純溶媒を測定してもこれらのバンドは観測されない。すなわち、全トランス- β -カロテンの存在により溶媒のハイパーラマン散乱強度が増幅されるという新しい光分子現象が発見された。表面増強ラマン散乱の機構との類似から、我々はこの新しい現象を、「分子近接場効果」と呼んでいる。共鳴ハイパーラマン散乱の振電理論に、近接した溶媒分子と溶質分子の電子状態の相互作用を取り入れた理論を導出し、この分子近接場効果の機構を解明した。分子近接場効果により、プローブとなる溶質分子の近傍に存在する分子のみを選択的に検出することができるナノメートル局所振動分光が実現する可能性がある。

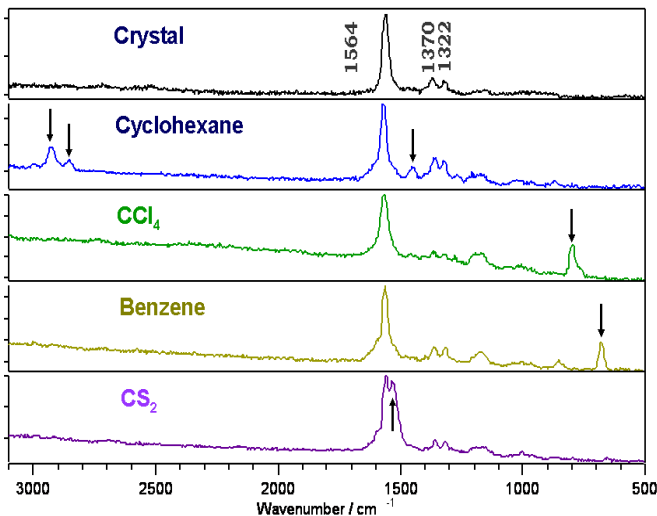


図1 全トランス- β -カロテンのハイパーラマンスペクトル（上から結晶、シクロヘキサン、四塩化炭素、ベンゼン、二硫化炭素中）。分子近接場効果によって観測されているバンドを矢印で示す。

1-4) J. Chem. Phys. 129, 024505-1-024505-9 (2008).

(2) 近赤外 (> 1 μm) 光を用いた超広帯域マルチプレクス CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) 顕微分光装置の開発

生細胞などの生体試料測定時の光損傷を低減し、長い侵入光路を実現するために、超広帯域マルチプレクス CARS 顕微分光を 1 μm より長波長の近赤外領域に拡張した。1064 nm の発振波長を持つマイクロチップレーザーとフォトニック結晶ファイバーによりサブナノ秒の超広帯域白色光を発生させた。この白色光の帯域は > 2000 cm^{-1} で、1000 から 3000 cm^{-1} の領域の CARS スペクトルを一度に測定することができる。（図2）。マイクロチップレーザーの狭い線幅により、近接した指紋領域の CARS バンド良く分解されたスペクトルを得ることができた（Fig. 3）。これまで測定されていた CH 伸縮領域だけでなく、バンドが近接して存在する指紋領域においても高速 CARS 分光（露光時間 10 ミリ秒）およびイメージング（数秒）が可能となった。

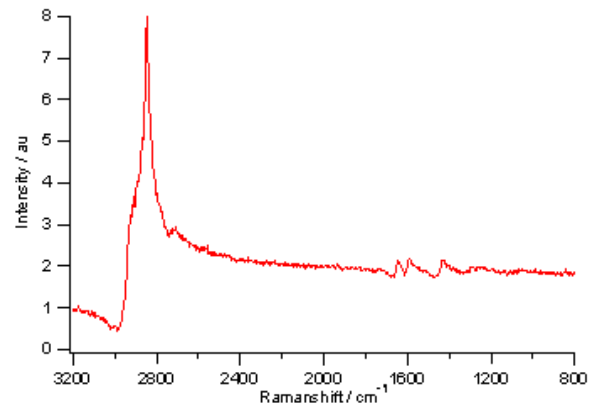


図2 分裂酵母のマルチプレクス CARS スペクトル。

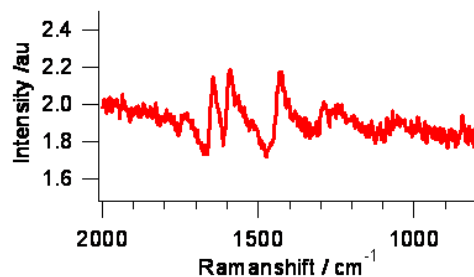


図3 拡大した指紋領域の分裂酵母のマルチプレクス CARS スペクトル。

1-4) Opt. Lett. 33, 923-925 (2008).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Chikao Onogi; Michiyo Motoyama; Hiro-o Hamaguchi, "High concentration trans form unsaturated lipids detected in a HeLa cell by Raman microspectroscopy", *J. Raman Spectrosc.* 39, 555-556 (2008).
- 2) Masanari Okuno; Hideaki Kano; Pilippe Leproux; Vincent Courdec; Hiro-o Hamaguchi, "Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy and imaging using a subnanosecond supercontinuum light source in the deep near infrared", *Opt. Lett.* 33, 923-925 (2008).
- 3) Koichi Iwata, "Ultrafast bimolecular radical reaction between S₁ p-terphenyl and carbon tetrachloride. Mode-specific acceleration of vibrational dephasing in reactant molecule.", *J. Raman Spectrosc.* 39, 1512-1517 (2008).
- 4) Rintaro Shimada; Hideaki Kano; Hiro-o Hamaguchi, "Intensity enhancement and selectivedetection of proximate solvent molecules by molecular near-field effect in resonance hyper-Raman scattering", *J. Chem. Phys.* 129, 024505-1-024505-9 (2008).
- 5) Hideaki Kano, "Molecular vibrational imaging of a human cell by multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a supercontinuum light source", *J. Raman Spectrosc.* 39, 1649-1652 (2008).
- 6) Yoonnam Jeon; Jaeho Sung; Doseok Kim; Chungwon Seo; Hyeonsik Cheong; Yukio Ouchi; Ryosuke Ozawa; Hiro-o Hamaguchi, "Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus water mixtures studied by infrared vibrational Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 112, 923-928 (2008).
- 7) Satoshi Naito; Youn-Kun Min; K Sugata; O Osanai; T Kitahara; Hideo Hiruma; Hiro-o Hamaguchi, "In vivo measurement of human dermis by 1064 nm-excited fiber Raman spectroscopy", *Skin Research and Technology* 14, 18-25 (2008).
- 8) Yong-Woo Lee; Jong-Kwang Lee; Youn-Kun Min; Hiro-o Hamaguchi; Jinwook Chung, "Development of an automatic phase-contrast microscopic system capable of determining the microbial density and distribution inside an immobilized carrier", *Anal. Sci.* 24, 547-550 (2008).

2. 総説・解説

- 1) 非線形ラマン分光イメージング.
加納英明, 濱口宏夫
「ぶんせき」 402, 270-277 (2008).
- 2) 生細胞化学: 化学の眼で生命を見る.
濱口宏夫
「現代化学」 448, 24-30 (2008).
- 3) In vivo 時空間分解ラマン分光による単一生細胞生命活性計測: 「生命ラマン分光指標」と細胞の生の死.
小野木智加朗, 内藤康彰, 濱口宏夫
「Bioindustry」 25, 2, 46-54 (2008).