

顕微ラマンによるカロテノイドの共鳴ラマンスペクトル測定

○矢崎 大介

北海道大学大学院工学研究院 工学系技術センター技術部

1. 導入

顕微ラマン分光法は、試料表面にマイクロメートル径のレーザーを照射し、発生するラマン散乱光を高空間分解能で分光分析する技術である。ラマンスペクトルでは通常、入射光の波数を基準とし、散乱光の波数との差として表される「ラマンシフト」を解析に用いる。ラマンシフトのピーク位置や強度、半値幅、ピークのシフト量は試料中成分の化学結合状態や結晶性、結晶歪み、濃度など幅広い情報を与える。しかし、従来の非共鳴ラマン測定では散乱断面積が極小なため、蛍光や散乱ノイズに埋もれやすく、微量成分の検出や低濃度領域の解析に限界がある。

一方、共鳴ラマン分光法では、ラマン散乱の励起波長を試料の電子遷移エネルギーと一致させることで、散乱断面積が数百～数千倍に増強され、スペクトル強度が飛躍的に向上する。従来のラマン分光法より高感度な測定が可能である。さらに、共鳴条件下で選択的に増強される振動モードを利用することで、複雑なマトリックス中でも特定の化学種を高い選択性で検出・解析できる。カロテノイドの一種であるリコピンはトマトに豊富に含まれる天然色素であり、共役系構造に起因する光学的特性が注目されている。リコピンは波長 515 nm 付近に吸収極大を持ち^[1]、532 nm の励起光を用いると共鳴ラマンスペクトルを示すことが報告されている^[2]。

一方、共鳴ラマン分光法では、ラマン散乱の励起波長を試料の電子遷移エネルギーと一致させることで、散乱断面積が数百～数千倍に増強され、スペクトル強度が飛躍的に向上する。従来のラマン分光法より高感度な測定が可能である。さらに、共鳴条件下で選択的に増強される振動モードを利用することで、複雑なマトリックス中でも特定の化学種を高い選択性で検出・解析できる。カロテノイドの一種であるリコピンはトマトに豊富に含まれる天然色素であり、共役系構造に起因する光学的特性が注目されている。リコピンは波長 515 nm 付近に吸収極大を持ち^[1]、532 nm の励起光を用いると共鳴ラマンスペクトルを示すことが報告されている^[2]。

2. 実験と結果

本発表では、532 nm の励起光でトマトジュースから抽出したリコピンの共鳴ラマンスペクトルを測定した結果を報告する。リコピンと構造が類似するものの 532 nm 付近に吸収を持たない β -カロテンも同様に測定し、両者のスペクトルを比較・検討した。試料はそれぞれトマトジュースおよび野菜ジュースからヘキササン抽出後、ディップコート法でスライドガラス上に薄膜を作製した。得られた薄膜を 532 nm レーザーで励起し、ラマン顕微鏡 (Horiba XploRA) によりスペクトルを測定した。さらに、Gaussian 16 による B3LYP/6-31G(d)レベルの DFT 計算から得られた振動モードと実験スペクトルを照合し、共鳴増強が顕著な 1510 cm^{-1} (C=C 伸縮) および 1150 cm^{-1} (C-C 伸縮) のピーク同定を行った。

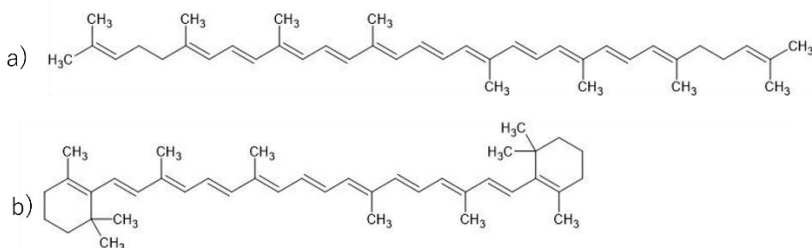


Fig. 2 a) リコピン(C₄₀H₅₆) 構造式 b) β カロテン(C₄₀H₅₆) 構造式

[1] Farid Chemat *et al*, *Jeobp*, **13**, 139-147(2010)

[2] Brian T. Scarpitti *et al*, *Anal chem*, **94** 5106-5112(2022)



Fig. 1 ラマン顕微鏡(HORIBA XploRA)