

カロテノイドの共鳴ラマンスペクトルと計算値の比較

矢崎 大介
大学院工学研究院

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、濃度など多様な情報を与える。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。



Fig. 1 ラマン顕微鏡(HORIBA XploRA)

カロテノイドは鎖状共役系分子であり、 π 共役由来の強いラマン応答を示す。特に、 μ_1 (C=C 伸縮, $1510\sim1530\text{ cm}^{-1}$)、 μ_2 (C-C 伸縮, $1150\sim1170\text{ cm}^{-1}$)、 μ_3 (C-H 変角, $1000\sim1010\text{ cm}^{-1}$) の振動モードが分子認識の指標となる。これらの振動モードは、共役系の長さや置換基の影響によりわずかにシフト量に変化する。本研究では、リコピンと β -カロテンのラマンスペクトルを測定し、DFT 計算から得られた調和振動数を比較した。主要バンドの割り当てと適切なスケールリングファクターの決定を目標とした。

2. 手順

リコピンと β -カロテンを市販のトマトジュースおよびニンジンジュースからヘキサン/エタノール混合溶液中へ抽出する。洗浄したスライドガラスを抽出液中へ液面に対して垂直に入れ、低速引き上げにより試料薄膜をスライドガラス上へ生成した。ラマンスペクトルの測定には HORIBA の XploRA を使用した。試料薄膜を 2400 gr/mm の回折格子を用い、励起光 532 nm の条件でラマンスペクトルを取得した。また、劣化抑制のため、試料薄膜生成後は室温・大気圧化で速やかに測定を行った。

DFT 計算には Gaussian 16 を用い、構造最適化と振動数計算を実行した。気相で計算を実行し、虚振動がないことを確認した。

3. 結果

リコピンと β -カロテンのラマンスペクトル (Fig.2)を比較するとリコピンのラマンスペクトルは全体的にわずかに赤方していることが確認できた。Gasussian 16 による CAM-B3LYP/6-31+G(d)の調和振動数に対し、 β -カロテンおよびリコピン共にスケーリングファクター0.91で μ_1 の良好な一致が見られた。一方で、低波数側ではずれが残った。調和振動数計算の誤差は振動モード異存であり、 μ_2 と μ_3 に比べて μ_1 は誤差が大きめに計算される傾向にある。そこで、 $<1500\text{cm}^{-1}$ にスケーリングファクターを0.95、 $>1500\text{cm}^{-1}$ にスケーリングファクター0.91を適用したところ、スペクトル全体での一致が改善された。

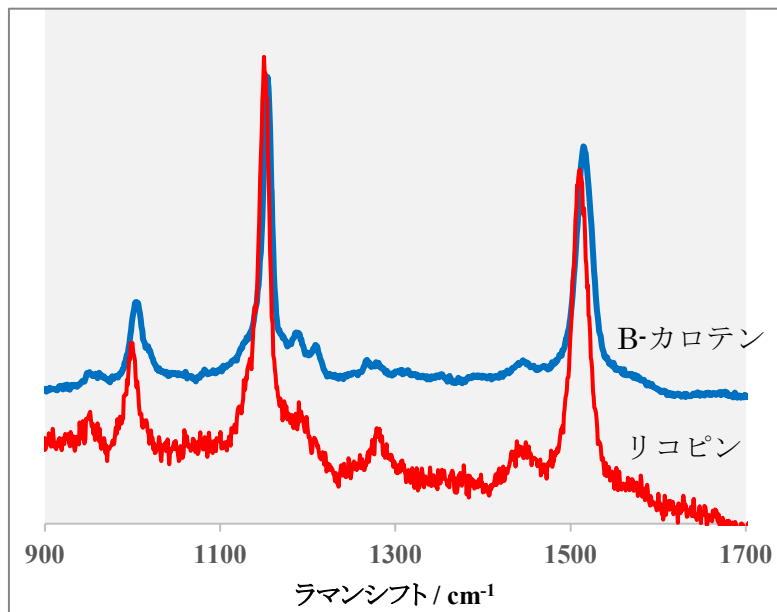


Fig. 2 リコピンと β -カロテンの実測ラマンスペクトル

4. 今後の展望

関数の変更(ω B97XD/def2-SVP)や溶媒効果の導入した系で計算を行い、今回の結果と比較する。
(可能であれば)励起波長の変更や、偏光依存性について測定を行い、試料の偏光依存性と TD-DFT 計算から得られた遷移双極子モーメントの対応について検討を行う。