

論文の内容の要旨

論文題目 Development of polarization-resolved CARS spectroscopy
and its application to molecular structures in liquids and solutions

偏光分解 CARS 測定法の開発と液体、溶液中の分子構造の研究

氏名 齊藤結花

ラマン散乱測定において、入射光を直線偏光とすると、入射光方向に対して 90° 方向に散乱されるラマン散乱光には、入射光の偏光方向に平行な成分と垂直な成分が存在する。これらの偏光成分の強度比を偏光解消度という。偏光解消度はラマンテンソルの回転不変量と結びついていて、分子振動の対称性をあらわす指標となる。この物理量を精密に測定することで、液体、溶液中の分子や、化学反応中間体など、様々な環境下における分子の対称性に関する情報を得ることができる。このラマン散乱の偏光解消度に相当する量を、非線形ラマン散乱の一種である CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) を用いると、二つの感受率の比 χ_{2112}/χ_{1111} として求めることができる。CARS 信号は位相整合条件によりコヒーレントなビーム光として放出される。従って小さい立体角で観測が可能であり、かつ偏光解消度の値によって決まる直線偏光面を持つ。CARS 信号ビームの精密な偏光面の角度測定を行うことで、シグナル光の強度比を測定する自発ラマン散乱よりはるかに高精度の偏光測定をすることが可能である。本研究ではこれらの特徴に注目して、CARS の測定において入射レーザーの偏光を制御し、シグナルの偏光方向を精密に測定することによって、3桁という高精度で偏光解消度を測定することのできる、新しいシステムを開発した。自発ラマン散乱を用いた通常の測定では、偏光解消度は高々一桁半の精度しか測定できなかった。装置の性能をしらべるために、シクロヘキサンの非全対称振動モード、1,2-ジクロロエタンの全対称振動モードのバンドを測定した。また、 MgSO_4 水溶液中の硫酸イオンの S-O 全対称振動バンドの偏光解消度を測定し、水溶液中のイオンの対称性について考察した。さらに χ_{1111} と χ_{2112} 成分のバンドの幅が異なる全対称振動バンドについて、CARS スペクトル形の検光子角度依存性と、偏光解消度の求め方について考察した。

【実験と解析】 CARSのポンプ光 ω_1 には532 nm単色レーザー光(パルス幅12n s)を、ストークス光 ω_2 には ω_1 の一部により励起したブロードバンド発振の色素レーザー光を用いた。色素レーザー光は波数にして800 cm^{-1} の範囲をカバーしている。CARSの位相整合条件を緩和するためにサンプルは厚さ300 μm の液膜状にし、マルチプレクス方式で測定を行った。偏光の精密測定のため、グランテーラプリズムをそれぞれの入射レーザーの光路と、シグナル光路に挿入している。入射レーザー光、CARS信号光の偏光面と、検光子の透過軸の関係を図2に示す。 ω_1 と ω_2 の偏光面のなす角を ψ 、偏光解消度を ρ とするとCARS信号は

$$\phi = \tan^{-1}(\rho \tan \psi) \quad (1)$$

を満たす ϕ の方向に直線偏光として放出される。本実験では約 $\psi = 60^\circ$ とした。正確な ψ の値は四塩化炭素の非共鳴バックグラウンドを測定することにより、 0.02° の精度で決定した。図3に四塩化炭素の非共鳴バックグラウンドの強度変化を検光子角度に対してプロットしたものを示す。 ω_1 レーザー強度をPINフォトダイオードで検出しBOXCAR積分器で積算したものを用いて補正しているため、高い精度で $\cos^2\phi_a$ の理論曲線を再現している。検光子を精密ホルダーに入れることにより、偏光子間の原点の設定による誤差は $1/6^\circ$ 程度におさえることができた。検光子角度 ϕ_a を変えることによって特定の偏光成分を除去した偏光分解CARS測定を行った。

代表的な観測例として液体シクロヘキサン 1276 cm^{-1} バンドの偏光分解CARSスペクトルを図4に示す。スペクトルはシグナルが消去される角度付近を中心に検光子角度 1° おきに測定している。偏光解消角 $141-142^\circ$ 付近でシグナルと非共鳴バックグラウンドの干渉の形が逆になっていることがわかる(図4中の*参照)。実験結果のフィテイングに用いた式を(2)に示す。フィテイングは実験

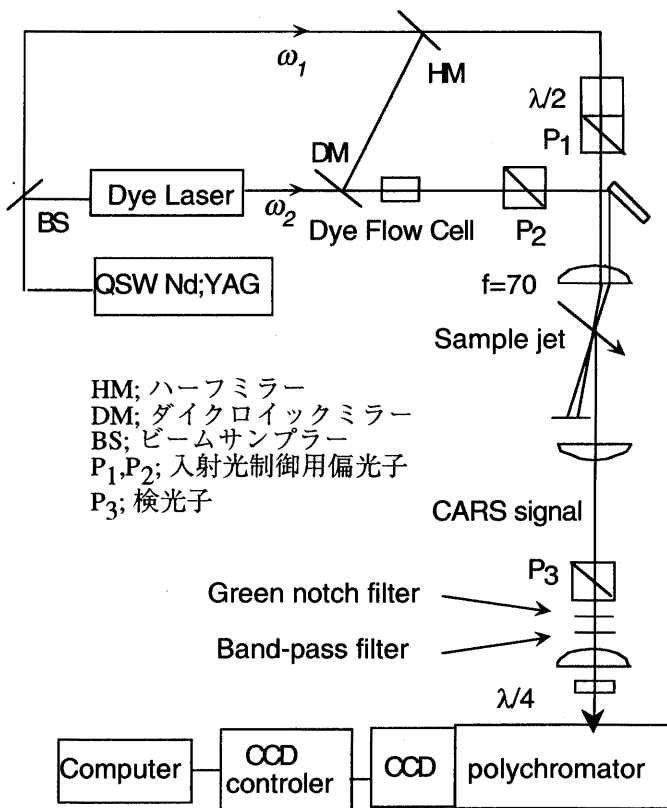


図1 実験装置

$$I_{\text{CARS}} = \left| E_{\text{NR}} + \sum_R \frac{H_R \Gamma_R}{\Omega_R - (\omega_1 - \omega_2) - i\Gamma_R} \right|^2 \quad (2)$$

結果を非常によく再現している。図5にローレンツ型関数の高さ H_R を検光子角度に対してプロットしたものを示す。偏光解消度の値は、 H_R が0となる角度から(1)式を用いて求めた。図5の例では、 $\phi = \phi_a - 90^\circ = 51.40^\circ$ となり、 $\rho = 0.749$ が得られる。

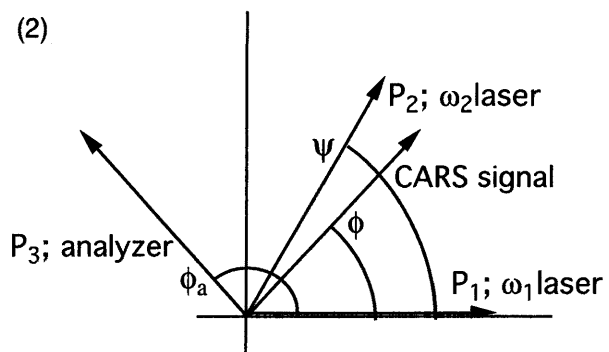


図2 入射レーザー光、CARSシグナル光の偏光面角度と検光子の透過軸の関係

[結果]

(1) 液体シクロヘキサンの偏光解消度測定

液体シクロヘキサンの2本の非全対称振動バンド CH_2 twisting (1267 cm^{-1})、 CH_2 scissors (1445 cm^{-1})を測定した。非共鳴条件下での非全対称振動の偏光解消度は、理論的に0.75という決まった値をとる。測定を繰り返した結果、2本のバンドの偏光解消度の値は0.748-0.752の間にあった(表1-1参照)この結果は、この測定が0.002程度の精度をもって偏光解消度を決定することができることを示している。また結果が理論値に一致したことで、液体状態におけるシクロヘキサンは D_{3d} の対称性を保っていることがわかった。このように、偏光解消度の理論値があらかじめわかっている非全対称振動バンドについては、理論値からの値のわずかなずれを検出することができれば、その分子の対称性が確かに低下していることを示すことができる。

(2) 液体1,2-ジクロロエタンの偏光解消度測定

全対称振動の偏光解消度は、理論的には0以上0.75未満の値をとる。自発ラマン散乱の結果から、全対称振動であるにもかかわらず偏光解消度の値が0.75に非常に近いことが知られていた、1,2-ジクロロエタン gauche CH_2 scissors (1429 cm^{-1})、trans CH_2 scissors (1443 cm^{-1})のバンドについて測定を行った。結果は、0.75よりわずかに(本実験の精度からは有意に)小さいことがわかり(表1-2参照)、このバンドが全対称振動であることと矛盾しないことがわかった。

(3) 硫酸イオンの偏光解消度測定及び濃度変化

MgSO_4 中のS-O全対称振動のバンド(981 cm^{-1})の偏光解消度を測定した。硫酸イオンの水溶液中での対称性を T_d と仮定すると、このイオンの全対称振動の偏光解消度は0になる。このような小さい偏光解消度を精密に測定することは、強度測定から偏光解消度を求める自発ラマン散乱では困難であったが、本実験手法では容易に求めることができる。繰り返し測定した結果、濃度0.8 mol/lではこのバンドの偏光解消度の値は、本実験の精度では0に一致する結果となり(表1-3参照)、水溶液中の硫酸イオンが、化学式から予想される正四面体構造をとっていることを支持する結果となった。さらにこの水溶液の濃度を飽和溶解度2.5 mol/lまで変化させ

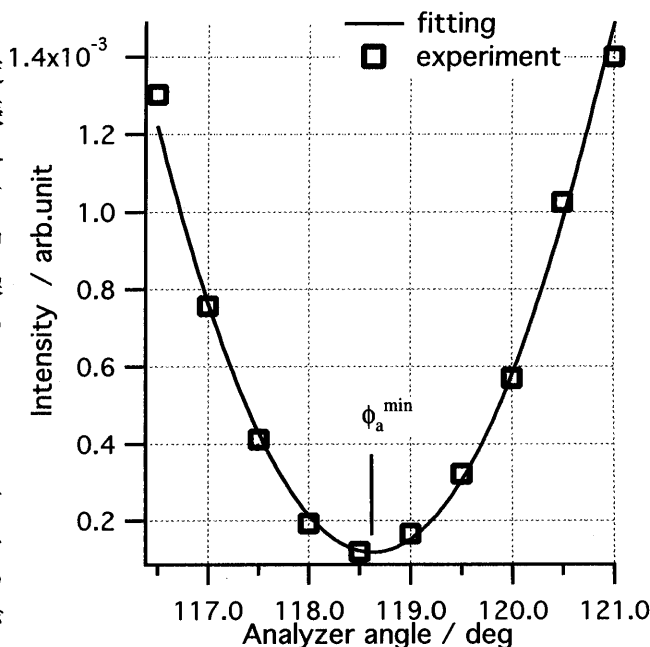


図3 非共鳴バックグラウンドの検光子角度依存性

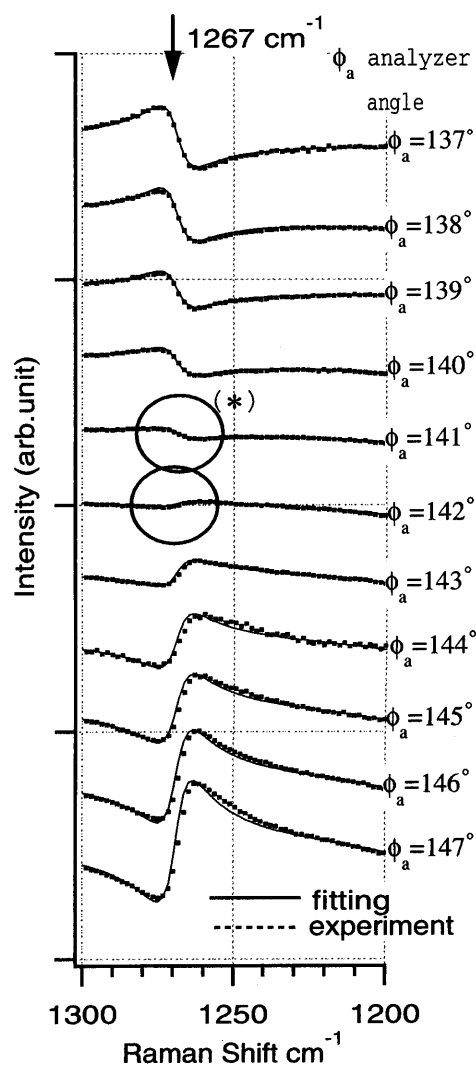


図4 シクロヘキサンの偏光分解CARSスペクトル

ると、偏光解消度の値は0.003まで増加した(表1-3)。これはイオン濃度が増加し、カウンターイオン Mg^{2+} が近接して存在することによって、硫酸イオンをとりまく電場環境が等方的でなくなったために、分子振動の対称性が低下したことを示している。硫酸マグネシウム水溶液については、 $SO_4^{2-}aq$ 、 $Mg^{2+}aq$ の他に $[Mg^{2+}(H_2O)_2SO_4^{2-}]$ 、 $[Mg^{2+}(H_2O)SO_4^{2-}]$ 、 $[MgSO_4]aq$ の3つの構造の可能性について報告がある。本実験で得られた偏光分解CARSスペクトルからは新たなバンドは分離検出されなかった。

しかし、偏光解消度が0以外の値をとることから、濃度が増加すると全

対称成分以外のラマンテンソル成分 D_{2h} 、 D_2 、 C_{3v} 、 C_{2v} 、 C_s のどれかが混入し、溶液中にこれらの異なる対称性をもつ分子が微小な割合で存在する、または非常に短い時間スケールでみると、ひとつの分子が正四面体から別の対称性へ変化している、ということがわかった。

このような分子の、小さな摂動による本質的な構造変化は、従来の精度では観測することができなかったものであり、本研究で開発した手法により初めて観測可能になった。

(4) χ_{1111} と χ_{2112} 成分のバンド幅が異なる場合の偏光解消度測定

偏光分解CARSスペクトルは二つの感受率 χ_{1111} と χ_{2112} 成分の和で構成されている。ここで、 χ_{1111} は等方成分、 χ_{2112} は非等方成分である。このとき等方成分と非等方成分のバンド幅は一般に、非等方成分のみが配向緩和を含むため、異なっている。偏光解消度が0でない全対称振動モードは、等方成分と非等方成分の両方を含む。従ってCARSの偏光面は楕円偏光になり、偏光解消度の値は正確には波長に依存した虚数になる。この場合、偏光分解CARSスペクトルに表れるバンド形の変化は、中心周波数が等しく、幅のみが異なる2つのローレンツ曲線を使って説明することができる。本研究ではシクロヘキサンの全対称振動モード(1157 cm^{-1})について、上記のような考察を行い、スペクトル形の変化を再現することに成功した。また見積もった偏光解消度の値は自発ラマン散乱による測定と良い一致を示した。

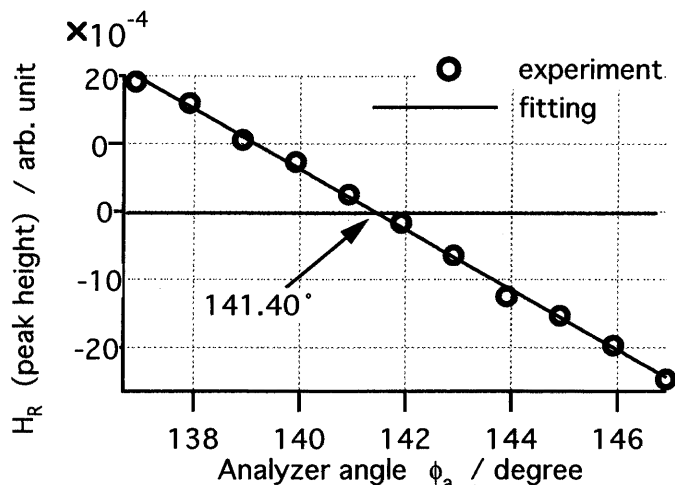


図5 シグナル光強度の検光子角度依存性

表1 偏光解消度の実測値

	sample	mode	peak position	depolarization ratio
1-1	cyclohexane	CH_2 twisting (e_g)	1267 cm^{-1}	0.749 ± 0.002
		CH_2 scissors (e_g)	1445 cm^{-1}	0.750 ± 0.002
1-2	1,2-dichloroethane	gauche CH_2 scissors (a_g)	1429 cm^{-1}	0.746 ± 0.003
		trans CH_2 scissors (a_g)	1443 cm^{-1}	0.742 ± 0.003
1-3	magnesium sulfate	S-O stretch (a_g)	981 cm^{-1}	
				0.000 ± 0.002 (0.8 mol/l)
				0.001 ± 0.002 (1.3 mol/l)
				0.003 ± 0.002 (2.5 mol/l)