

論文内容の要旨

論文題目 **Development of Infrared Electroabsorption Spectroscopy
and Its Application to Molecular Structures in Liquids**
(電場変調赤外分光法の開発および液体中の分子構造の研究)

氏名 平松 弘嗣

化学結合の形成や化学反応の進行など化学にとって最も基本的な事象は、原子間の電気的相互作用に支配されている。これらの電気的相互作用に関する理解を深める目的で、外部電場に対する分子の応答を分光学的に観測する実験、電場変調分光が行なわれてきた。これを振動分光法に応用すると、分子構造を直接に反映した分子の電場応答に関係する知見が得られると期待される。しかし従来、液晶の集団運動としての電場配向を観測した例を除いては常温液体試料を対象とした中赤外領域での電場変調赤外分光測定は報告例がない。これは電場応答信号すなわち赤外吸収スペクトルに現れる吸収強度の増減が非常に小さいという実験上の困難に由来する。今回、上記条件での電場変調赤外分光測定を実現し、幾つかの系に関して研究を行なった。本研究は以下の部分からなる。すなわち(1)電場変調赤外分光装置の開発、(2)電場応答信号強度と信号形状の定式化およびアセトンを用いた検証、(3)1,2-ジクロロエタンの電場誘起トランス・ゴーシュ内部回転異性化の研究、(4)N-メチルアセトアミドの溶液中での会合構造の研究、である。これらに関して以下に述べる。

(1) 電場変調赤外分光装置の開発

電場変調赤外分光装置図を図1に示す。装置はMoSi₂高輝度光源、電場変調測定用セル、分散型分光器、MCT検出器、AC結合アンプ系、およびロックイン検波器からなる。AC結合により試料透過光のうち印加電場周波数の2倍周期で変化する成分を検出し、電場印加に由来する吸光度変化 ΔA を求めた。この方式での ΔA 検出下限 6×10^{-8} は従来の差スペクトル方式での検出下限 $\sim 10^{-5}$ を3桁近く上回る。

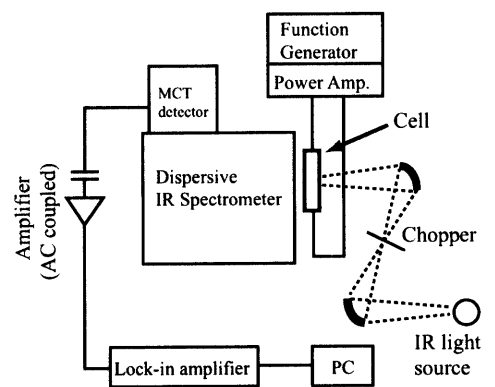


図1 電場変調赤外分光装置

自作した測定用セル (図2(a)) は A, A': セルホルダー、B, B': シリコン板 (電極兼窓板、抵抗率 $0.8 - 2 \Omega\text{cm}$)、C: スペーサー ($5\mu\text{m}$) からなる。セルの等価回路は最も簡単には接触抵抗 R の存在により CR 直列回路として取り扱うべきものである。この場合 R での電圧降下により、サンプルに印加される電場の強度および位相は実験的に印加した電場と異なったものになる。その結果として信号強度の周波数依存性が観測されることが見いだされた (図3)。電子分極信号の位相をプローブとして「電圧降下と位相遅れ」の程度を検討し補正する必要がある。分子の応答のうち電子分極は 1ps 以内に完了するため、今回の実験条件では摂動に対する位相遅れが無視できる。以下の実験において印加電場は \sin 波、 25 kHz , 50V_{op} とした。実測 ΔA スペクトルは赤外吸収バンドの 0 次・1 次・2 次微分形 (それぞれ面積、ピーク位置、幅の変化) の和としてよく表される。0 次微分形は分布数変化、配向分極、1 次・2 次微分形は各振動モードの振動励起状態での電子分極についての情報を与える。今回は 0 次微分成分に注目した。

(2) 電場応答信号強度と信号形状の定式化およびアセトンを用いた検証

極性分子においては、電場印加に伴う配向分極により生じる永久双極子モーメント μ_p の空間分布異方性に由来して吸光度が変化する (配向変化信号)。吸光度変化率 $\Delta A/A$ は、 γ^3 以上の項を無視する近似のもと

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{1}{12} \gamma^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha) (1 - 3 \cos^2 \chi); \quad \gamma = \frac{\mu_p f E}{kT} \quad (1)$$

で与えられる。ここで α は μ_p と振動遷移モーメントのなす角度、 χ は印加電場 \mathbf{E} と入射赤外光電場ベクトル \mathbf{e} のなす角度である (図2(b))。 γ は電場-双極子相互作用パラメータであり、通常の実験条件では $\gamma \ll 1$ である (f は電場強度補正係数)。この関係を確認するために、極性分子アセトン (1.0 mol dm^{-3} 1,4-ジオキサン溶液) の 1710 cm^{-1} の C=O 伸縮振動 ($\alpha=0^\circ$)

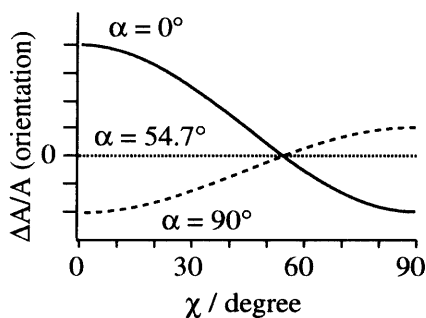


図5 配向変化信号の α 依存性および χ 依存性

バンドおよび 1215 cm^{-1} の CCC 逆対称伸縮振動 ($\alpha=90^\circ$) バンドに注目して ΔA スペクトルの χ 依存性を測定した。各バンドでの測定結果

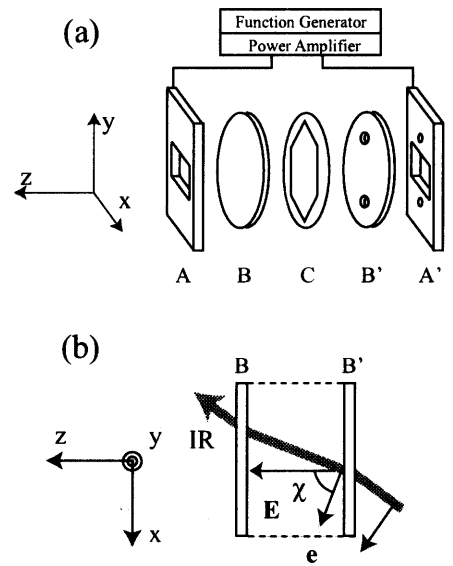


図2 (a) 電場変調セル (本文参照) (b) 角度 χ

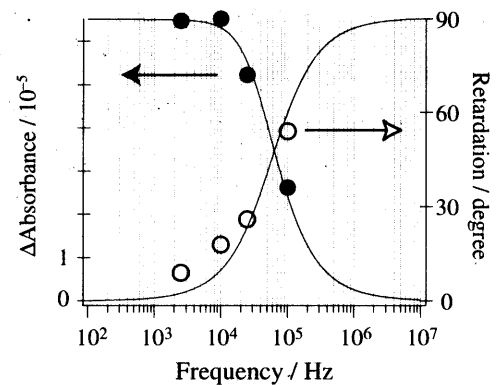


図3 電場変調信号強度の周波数依存性

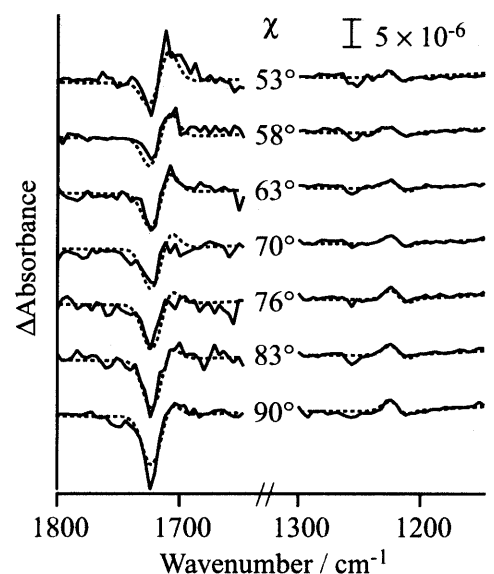


図4 アセトン ΔA 信号の χ 依存性測定結果 (実線)、再現結果 (点線)

(図4実線)は、関係式(1)で与えられる配向変化信号および電子分極に由来するピークシフトを考慮することで再現され(図4点線)、関係式(1)が成立していることが確認された。また、 $\chi=54.7^\circ$ とした場合には、観測された ΔA スペクトルは1次微分形となり、 α の値によらず検出されない(図5)という配向変化信号の特徴も確認された。

(2) 1,2-ジクロロエタンの電場誘起トランス・ゴーシュ内部回転異性化の研究

1,2-ジクロロエタン純液体の赤外吸収スペクトルを図6下段に示す。観測されたバンドはそれぞれゴーシュ形(G)およびトランス形(T)に帰属される。ゴーシュの振動バンドは振動モードの対称性からa,bに分類できる。電場変調赤外吸収差スペクトルを図6上段に示す。それぞれは角度 χ が 90° , 66° , 53° での測定結果である。 $\chi=90^\circ$ での ΔA スペクトルではG, bのバンドで大きな吸収強度の増加、Tのバンドで大きな吸収強度の減少、G, aのバンドでは小さな構造が観測され、また $\chi=53^\circ$ での ΔA スペクトルにおいて、Gでは吸光度が増加し、Tでは吸光度が減少した。 $\chi=53^\circ$ とした場合には配向変化信号は観測されないことから、 $\chi=53^\circ$ で観測された ΔA 信号は各異性体の分布数変化に起因するものであり、一方 $\chi=90^\circ$ での測定結果は分布数変化信号と配向変化信号の重ね合わせであると考えてこれらの結果をよく説明することが出来た。

これらの結果に対して印加電場とゴーシュの永久双極子モーメントの相互作用を考慮し、平衡定数 K^0 ならびに2種類の電場双極子相互作用パラメータ、すなわちトランス・ゴーシュの自由エネルギー差 ΔG の変化に関する γ_{equ} およびゴーシュの配向変化に関する γ_{iso} を用いることにより解析を行なった。得られたパラメータを表2に示す。

今回の実験結果から得られた平衡定数 $K^0 = 1.4 \pm 0.2$ と、エンタルピー差 $\Delta H = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (文献値)からエントロピー差 $\Delta S = -3.0 \pm 1.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を得た。エントロピー差に対する振動回転分配関数の寄与を差し引き、ゴーシュ形とトランス形の並進エントロピー差 $\Delta S_{\text{translation}}$ が $-2.6 \pm 1.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求まった。この結果はゴーシュ体に割り当てられた空間がトランス体の $73 \pm 12\%$ であることを示唆する。また、電場双極子相互作用パラメータ γ の値は実験条件から期待される値 $\gamma=0.02$ とよい一致を示すことから、1,2-ジクロロエタンの電場応答は、電場双極子相互作用を考慮することによりよく説明できると考えられる。ゴーシュの配向変化に関する γ_{ori} は自由エネルギー差の変化に関する γ_{equ} より1割程度小さいものであった。この結果からも同様に、凝縮相中でゴーシュの回転運動が妨げられていることが予想される。これらの解析結果は、ゴーシュ形同士の間働く双極子間相互作用に由来するものであると考えられる。

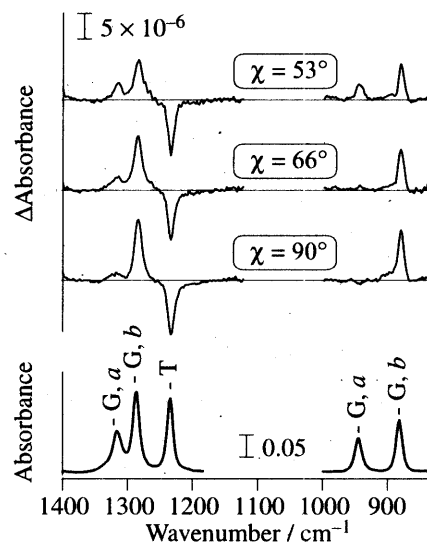


図6 1,2-ジクロロエタン測定結果
上段：電場変調赤外吸収差スペクトル
($\chi = 90^\circ, 66^\circ, 53^\circ$ での測定結果)
下段：赤外吸収スペクトル

表1 1,2-ジクロロエタン解析結果

K^0	$= 1.4 \pm 0.2$
γ_{equ}	$= 0.018$
γ_{ori}	$= 0.016$
(γ_{calc})	$= 0.02)$
$[\Delta S]$	$= -1.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$[\Delta S_{\text{translation}}]$	$= -1.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(3) N-メチルアセトアミドの溶液中での会合構造の研究

N-メチルアセトアミド (0.2 mol dm⁻³ 1,4-ジオキサン溶液)の赤外吸収スペクトルを図7下段に示す。アミドA、アミドI、アミドIIに注目した。電場変調赤外吸収差スペクトルを図7上段に示す。 $\chi=39^\circ-90^\circ$ の範囲で ΔA スペクトルの角度 χ 依存性の測定を行なった。ここでは溶液中での単量体および会合体の配向変化信号を区別して検出することにより、それぞれに関して構造情報を得ることを試みた。配向変化信号の強度変化率は分子構造に関するパラメータ μ_p, α と関係がある。(式(1))。

実験結果から、 χ に依存する成分、および χ に依存しない成分を抽出するためにSVD解析を行なった。配向変化信号は χ に依存する成分であることから、今回は χ に依存する成分に注目した(図8a○)。赤外吸収スペクトルと抽出した χ 依存成分に関してバンド分解を行なった。赤外吸収スペクトル(図8b○)は図8b実線のようによく再現された。考慮したのは単量体の寄与(図8bの点線バンド)、および会合体の寄与(図8bの灰色バンド)である。さらに、角度依存成分(図8a○)は図8a実線のようによく再現できた。考慮したのは赤外吸収スペクトルに現れる単量体バンドの0次微分形+1次微分形(図8aの点線バンド)、および会合体バンドの0次微分形(図8aの灰色バンド)である。ここで用いた0次微分形が、注目する配向変化信号である。

単量体の配向変化信号を、関係式(1)と文献値 $\mu_p=4.4D$ を用いて解析し、アミドA、アミドI、アミドIIそれぞれの振動モードに関して角度 α を求めた(表2)。これらの結果はアミドA、アミドI、アミドIIそれぞれの振動が主にNH伸縮振動、C=O伸縮振動、(NH変角+CN伸縮)振動であるという従来の描像と一致する。単量体と同じ α の値を仮定して会合体バンドの配向変化信号を解析すると、 $\mu_p=9D$ という結果が得られた。これは今回検出した会合体が直鎖型2量体構造(図9)であることを示すものである。

本手法により赤外吸収スペクトルに現れる不均一幅を構成する複数の

表2 N-メチルアセトアミド解析結果

	アミドA	アミドI	アミドII
単量体			
α	$6^\circ \pm 9^\circ$	$0^\circ \pm 13^\circ$	$62^\circ \pm 4^\circ$
μ_p/D		4.4*	
会合体			
α	6°	0°	62°
μ_p/D		9	

* 文献値

化学種に関して、個別に構造情報を求めることが可能になった。溶液系の微視的不均一性を分子の会合構造として分類するための有力な手法になると期待される。

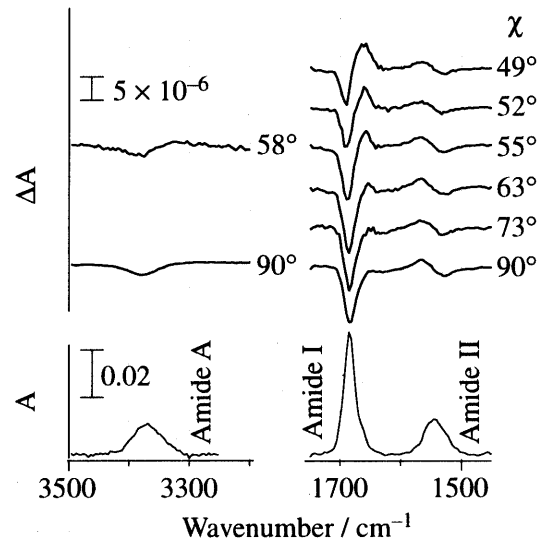


図7 N-メチルアセトアミド ΔA 信号 χ 依存性測定結果

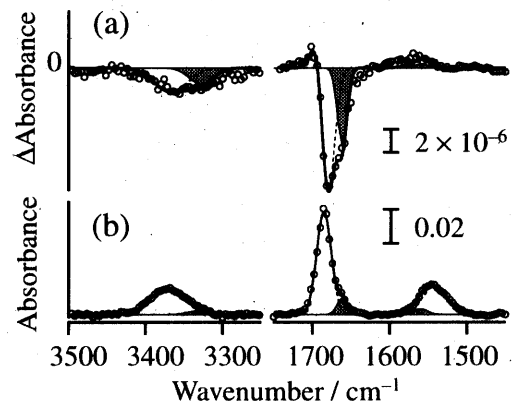


図8 (a) ΔA 配向変化成分(○)、再現結果(実線)、配向変化信号の構成成分、(b)赤外吸収スペクトル(○)、再現結果(実線)、構成成分

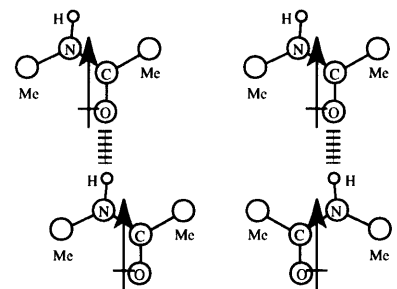


図9 N-メチルアセトアミドの2量体構造