

論文内容の要旨

論文題目

Solute-Solvent Intermolecular Interaction Studied
by Hyper-Raman Spectroscopy
(ハイパーラマン分光法を用いた溶質-溶媒分子間相互作用の研究)

氏名 島田 林太郎

1. 序

振動分光法は、分子の構造や動的挙動に関する情報を直接に与え、化学現象を分子レベルで解明するうえで極めて強力な手法である。特に赤外吸収とラマン散乱は汎用的な振動分光法として広範な化学領域で用いられている。しかしながら、これらの分光法も選択律や試料形態の制限、様々な要因による妨害光の干渉などにより、時として対象となる化学種の持つ構造やその置かれた環境等の情報を十分に引き出すことが困難となる。

非線形ラマン現象の一つであるハイパーラマン(HR)散乱は、赤外吸収、ラマン散乱と相補的な第三の振動分光法である(図1)。信号が極めて微弱なためこれまでほとんど利用されてこなかったが、赤外・ラマン分光に比べより多くの振動モードが活性になるほか、多様な電子共鳴効果機構の存在という特徴を有しており、既存の振動分光法の問題点を補完する新たな分光手法となる可能性がある。本論文では HR 散乱を基盤とした新たな振動分光手法の開発とその過程において発見した HR 散乱の新奇増強現象「分子近接場効果」を応用した溶質-溶媒間の相互作用の研究を行った。

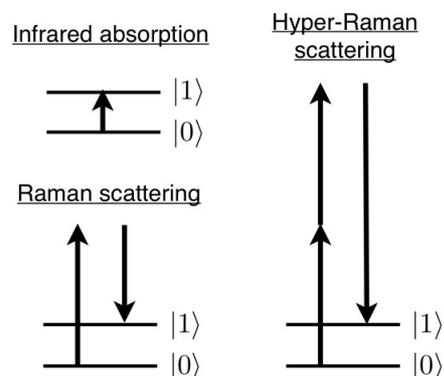


図1 赤外吸収、ラマン散乱、ハイパーラマン散乱のエネルギーダイアグラム

2. ハイパーラマン顕微分光法を用いた赤外活性振動イ

メーキング（第3章）

顕微鏡下での赤外吸収分光は数 μm という低い空間分解能が大きな問題となる。これは可視光を用いる顕微ラマン分光法に比べ桁低い。HR 散乱の振動モード選択律はラマン散乱に対して相補的であり、全ての赤外活性振動モードと一部の赤外・ラマン不活性振動モードが観測できる。また、可視・近赤外光を励起光源とすることで、ラマン顕微鏡と同等以上の空間分解能を達成することが可能である。これらの特徴により赤外顕微鏡を補完する顕微振動分光を実現できると期待される。

本研究において製作したハイパーラマン顕微分光計の装置図を図2に示す。本装置の特色は安定した出力が得られるフェムト秒の cw モード同期チタンサファイア発振器を光源として用い、その広帯域な発振波長を回折格子とスリットを用いて狭帯域化することで励起光として用いていることである。これにより、若干の励起波長選択性を実現している。本装置を用いて溶液中及び、微結晶中の全トランス- β -カロテンの HR スペクトルを初めて測定し、赤外活性振動モードが観測されることを確認した。微結晶の HR 信号による画像化にも成功し(図3)、この結果から本装置の空間分解能は焦点面内方向で $0.5 \pm 0.3 (\mu\text{m})$ 以下、奥行き方向で $1.4 \pm 0.4 (\mu\text{m})$ と求められた。本研究により顕微ハイパーラマン分光法が赤外活性振動モードを顕微ラマン分光法と同等の空間分解能で測定可能なことを示した。

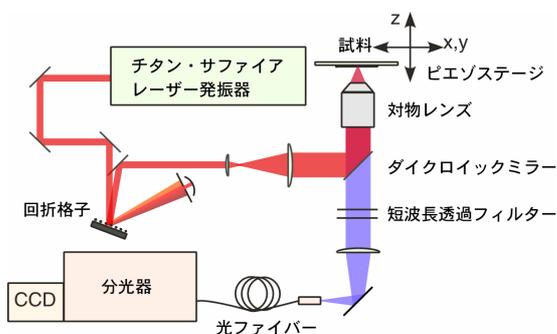


図2 ハイパーラマン顕微分光計装置図

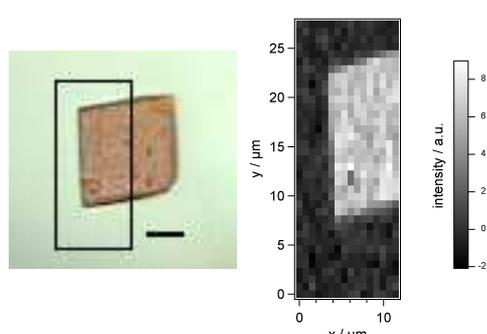


図3 (左)全トランス- β -カロテン微結晶の光学像、スケールバーは $5 \mu\text{m}$ 。(右) 1564cm^{-1} におけるハイパーラマンイメージ。

3. ハイパーラマン分子近接場効果を用いた溶質-溶媒分子間相互作用の研究

溶液中の化学反応において溶媒分子は反応場を提供するのみならず、熱浴として、あるいは遷移状態や生成物の安定化など様々な重要な役割を果たす。これらは通常「溶媒効果」という言葉で一括りにされる。しかし、この「溶媒効果」の中身はよくわかっておらず、これを分子論的に明確にすることは現代の物理化学の中心課題の一つである。

筆者は上記のハイパーラマン顕微分光法の開発の過程において、全く予期していなかった新奇な現象を発見した。すなわち、全トランス- β -カロテンの溶液中において溶媒分子の HR 信号強度が 10^5 倍以上増強される現象を発見した。これは溶液中における未知の溶質-溶媒相互作用が関与している可能性が高く、この増強機構を明らかにする事により「溶媒効果」を分子論的に議論する手がかりになると考えられる。

(1) 溶媒のハイパーラマン散乱の増強（第4章）

溶液中の全トランス- β -カロテンの HR スペクトルには、結晶中のものと比較して新たなバンドが溶媒ごとに異なる位置に観測された。これらのバンドの振動数は溶媒の赤外活性振動モードの振動数と非常によく一致した。また、溶媒を重水素化するとこれらのバンド位置が低波数シフトしたことから、溶液

で現れた新たなバンドは溶媒由来の HR 信号であると帰属した。一方、溶媒のみでスペクトルを測定してもこれらのバンドは観測されなかった。一例として図4に(a)シクロヘキサン溶液中の β -カロテンの共鳴 HR スペクトル、(b)同条件で測定した溶媒のみの

HR スペクトル、及び(c)シクロヘキサンの赤外吸収スペクトルを示す。以上の結果から、溶質近傍に存在する溶媒分子の HR 信号強度が未知の機構によって増強されていると結論した。HR 散乱の散乱強度増強効果については金属表面に発現する局在表面プラズモン共鳴による表面増強ハイパーラマン散乱現象が知られているが、本研究で発見された現象は分子の近傍に局所的に存在する場による増強効果と考えられ、これとは異なる現象である。筆者はこの現象を「分子近接場効果」と呼ぶことを提唱している。

(3) 増強効果の機構の検討 (第5章)

(2)と同様の測定を他の数種のカロテノイドを溶質に用いて行ったところ、溶質の分子構造が対称心を持つ場合に溶媒の信号が増強されて観測された。一方、対称心の有無により共鳴 HR 散乱の機構が変化する事が知られている。そこで、対称心を有する分子の共鳴 HR 散乱の理論を拡張する事で、溶媒の振動が増強される効果を説明した。以下に概要を説明する。

ある分子からの HR 散乱の強度は、その分子の超分極率(β)の二乗に比例する。2光子共鳴条件が成り立つ条件下での超分極率は下式で表される。

$$(\beta_{\lambda\mu\nu})_{if} = \sum_m \frac{\langle f | R_\lambda | n \rangle \langle n | R_\mu | m \rangle \langle m | 1A_g}{(\epsilon_m - \epsilon_i - \hbar\omega_0)(\epsilon_n - \epsilon_i - 2)} \quad (1)$$

分子の振電状態を Born-Oppenheimer 近似を用いて、振動状態 $|i\rangle$ と電子状態 $|g\rangle$ の直積に展開し、

$$|i\rangle = |g\rangle|i\rangle, \quad |f\rangle = |g\rangle|f\rangle, \quad |m\rangle = |m\rangle|u\rangle \quad \text{and} \quad |n\rangle = |n\rangle|v\rangle \quad (2)$$

さらに各電子状態の核座標依存性を Herzberg-Teller 展開によりあらわに表す。ここで、溶質の電子状態が近傍溶媒分子の核座標 $Q_\alpha^{\text{solvent}}$ にも依存すると仮定すると、ある電子状態 $|s\rangle$ の展開は、

$$|s\rangle = |s^0\rangle + \sum_a \sum_{e \neq s} [e^0] \frac{h_{es}^a}{(\epsilon_s^0 - \epsilon_e^0)} Q_a^{\text{solute}} + \sum_\alpha \sum_{e \neq s} [e^0] \frac{h_{es}^\alpha}{(\epsilon_s^0 - \epsilon_e^0)} Q_\alpha^{\text{solvent}} + \dots \quad (3)$$

ただし、

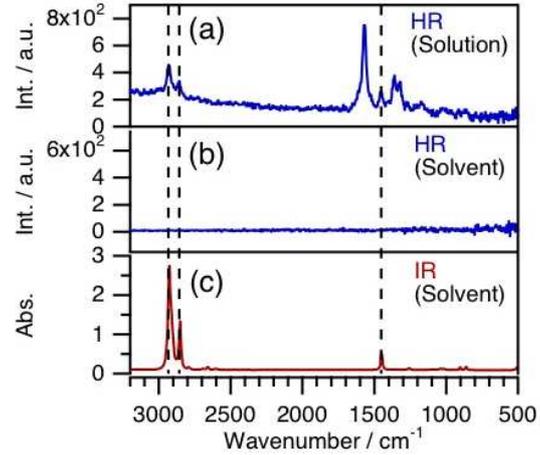


図4 (a)シクロヘキサン溶液中の β -カロテンの HR スペクトル、(b)シクロヘキサンの HR スペクトル、(c)シクロヘキサンの赤外吸収スペクトル。点線は溶液中で新たに現れたバンドを示す。

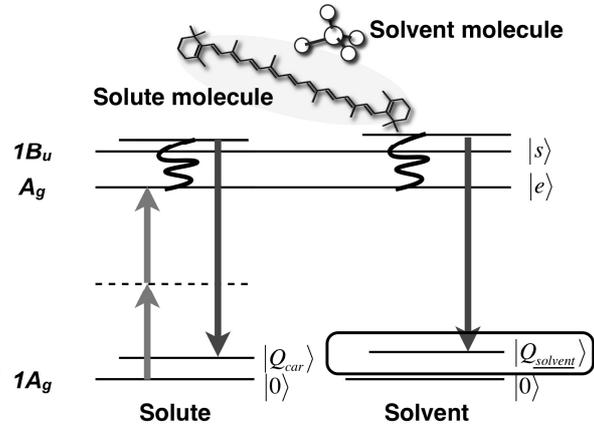


図5 分子内及び分子間振電相互作用を介した共鳴ハイパーラマン遷移のダイアグラム。

$$h_{es}^a = \left[e^0 \left(\frac{\partial H_{ev}}{\partial Q_a} \right) \Big|_{s^0} \right] \quad \text{and} \quad h_{es}^\alpha = \left[e^0 \left(\frac{\partial H_{ev}}{\partial Q_\alpha} \right) \Big|_{s^0} \right].$$

ここで、(3)式第3項が溶媒の核座標と溶質の電子状態のカップリングを示しており、溶質-溶媒間の分子間振電相互作用を表す。(2)、(3)式を(1)式に代入する事で溶質のハイパーラマン過程に溶媒の基準座標をあらわに取り込んだ表式を得る事ができる。溶質-溶媒分子間振電相互作用を介したハイパーラマン過程のダイアグラムを図5に示す。

(4) 励起波長依存性 (第6章)

(3)の理論的考察により、溶媒の HR 散乱の増強は溶質の電子共鳴を利用していることが予想された。この理論を確認するために、溶質由来のバンドと増強されたバンド強度の励起波長依存性を比較した。図6の実験が示すように増強された溶媒のバンドは溶質のバンドとよく似た励起プロファイルを示した。得られた励起プロファイルを前述の拡張された振電理論を用いて良く近似できたことから溶媒由来の増強されたバンドが、溶質であるβ-カロテンの 1B_u 電子状態との共鳴により強度を得ていることが実験的に確かめられた。拡張された振電理論で励起プロファイルをよく再現できたことは、分子間振電相互作用による分子近接場効果の機構を裏付けるものである。

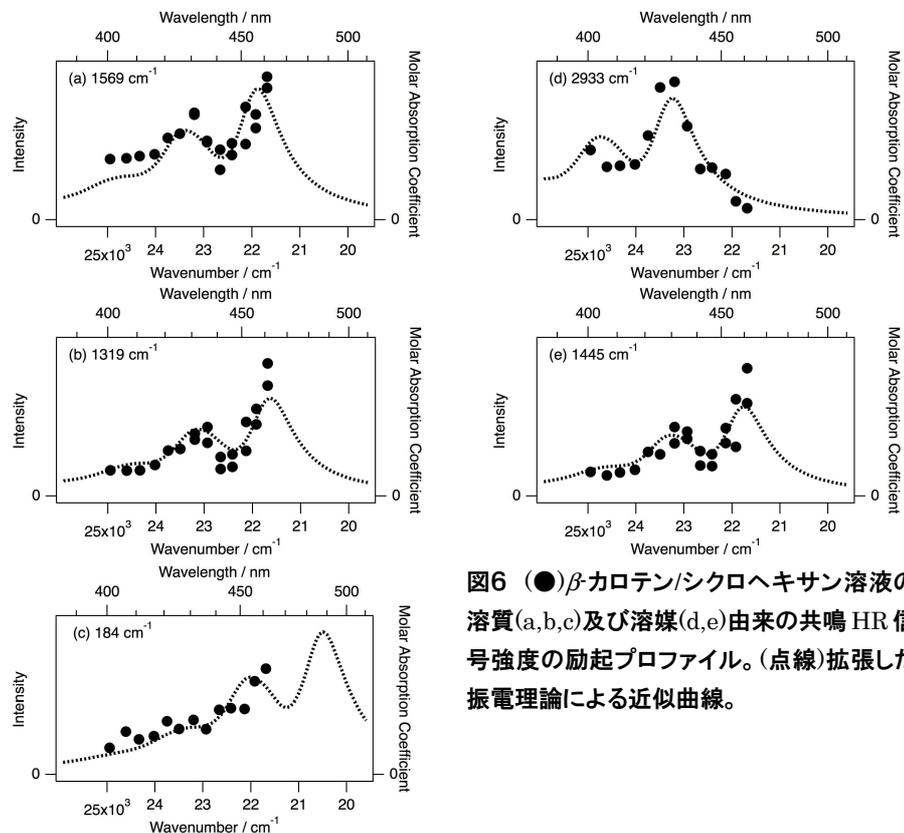


図6 (●)β-カロテン/シクロヘキサン溶液の溶質(a,b,c)及び溶媒(d,e)由来の共鳴 HR 信号強度の励起プロファイル。(点線)拡張した振電理論による近似曲線。