

ハイパーラマン分光法による液体間分子間相互作用の研究

Hyper-Raman Spectroscopic Study of Molecular Interactions in Liquids

(分子科学会推薦)

代表研究者 東京大学

奥野将成

The University of Tokyo

Masanari Okuno

We have demonstrated hyper-Raman (HR) spectroscopy of liquid water. HR spectroscopy, one of the nonlinear Raman spectroscopies, gives unique information on molecular structures complementary to infrared and Raman spectroscopy. Despite its possibility as a powerful tool for studying molecular structures in liquid, it has been very difficult to apply HR spectroscopy to molecular systems because of the extreme weakness of HR signals. We recently developed a highly efficient HR spectroscopic system enabling us to measure molecular liquids. We found that HR spectra of liquid water show unique polarization dependence. Two depolarized-HR spectra (HV and VH) are different in the librational region, even though they should coincide, assuming that molecules vibrate and emit HR signals with random phases. The difference between the two spectra evidently suggests that molecules in liquid vibrate with some phase relationship, resulting in the coherence of the HR signals. Furthermore, we decompose the polarization-resolved HR spectra into multiple components representing local vibrations ($\beta^{(1)}$ and $\beta^{(3)}$) and non-local / collective vibrations (LO and TO). The reconstructed spectra show that the LO (longitudinal Optical) mode dominates the difference between the HV and VH signals around 600 cm^{-1} . Our results suggest the collective nature of molecular vibrations of water in liquid.

研究目的

本研究の目的は、非線形ラマン分光法の一つであるハイパーラマン (HR) 分光法を用いて、液体中の分子間相互作用の詳細を明らかにすることである。液体中の分子構造・分子間相互作用は、これまでにさまざまな分光法によって研究されているが、未解明な点も多く残されている。本研究では、非線形ラマン分光法の一つであり、従来の振動分光法である赤外・ラマン分光法と異なる分子構造情報が得られる HR 分光法を用いることで、液体中の分子運動について新規知見を得ることを目的とした。

HR 散乱では、試料に入射した 2 光子が吸収され、その和のエネルギーから分子振動のエネルギー分小さくなったエネルギーを持つ 1 光子が散乱される。赤外・ラマン分光法が、分子の遷移双極子・分極率に基づいた現象であるのに対し、HR 散乱は分子の超分極率に由来する。このように、物理的な起源が異なるため、HR 分光法は、赤外・ラマン分光法と異なる特徴を持つ。赤外・ラマン分光では観測できない、

いわゆる「サイレントモード」が HR スペクトル中に観測される可能性がある。また、赤外・ラマン散乱では測定が難しい、小さなエネルギーを持つ分子振動が観測される低波数領域の測定が容易であるという特徴を持つ。低波数領域は分子間相互作用を反映した信号が現れ、近年ではテラヘルツ分光などによる研究が盛んにおこなわれている。このように、豊富な分子構造情報が得られると期待される HR 分光法であるが、信号光が極めて微弱であるため、ほとんど実験的研究が行われてこなかった。本研究では、我々が構築した高効率な HR 分光計を利用し、主に水・有機分子の液体を対象とした研究を行った。

研究経過

液体水の HR スペクトルは、 700 cm^{-1} 以下の低波数領域において、未だその起源が解明されていない非常に複雑なスペクトルパターンを示す。本研究では、入射光および HR 散乱光の偏光を制御した測定を行い、その起源に関する情報を得ることに成功した。

図1に入射光と散乱光の3つの偏光配置について、重水から得たハイパーラマンスペクトルを示す。VおよびHはそれぞれ散乱面に対して偏光が垂直および水平であることを意味し、1文字目は入射光、2文字目は散乱光の偏光を表す。700 cm⁻¹以下に複数のピークからなると考えられる librational モード、1220 cm⁻¹付近に DOD 変角振動が検出されている。注目すべき点は、HV と VH 偏光配置でスペクトルが大きく異なっている点である。特に 600 cm⁻¹ 付近の信号が顕著に異なっている。液体中の分子がランダムな位相で振動し、ランダムな位相の HR 信号光を放出すると仮定すると、HV と VH 偏光配置は同一のスペクトルを与える。一方、我々が得た結果はこれと大きく異なっている。これは、複数の分子振動の位相がそろっており、HR 信号電場の位相がランダムでないことを意味している。

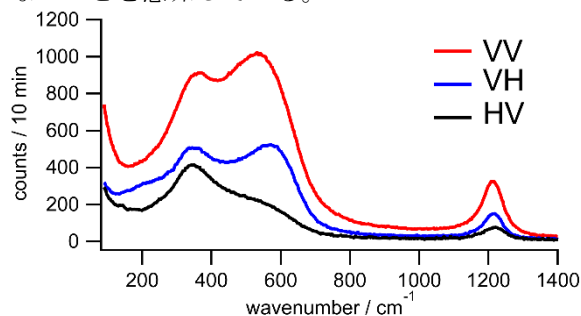


図 1 重水の HR スペクトルの偏光依存性

考察

液体中の複数の分子振動の位相がランダムでないというのは、これまでの液体中の分子運動に対する基本的な認識と乖離するものであり、液体中の分子構造を考えるうえで非常に重要な発見である。我々は図1のように得られた偏光分解 HR スペクトルをさらに解析し、どのような分子振動が信号に寄与しているのかを考察した。ランダムな位相で分子が振動する信号のうち、超分極率の 1, 3 階のテンソル成分に由来する HR 信号をそれぞれ $\beta^{(1)}$, $\beta^{(3)}$ 、一方、分子振動が位相関係を持ち、固体中のフォノンのようにふるまい、振動の波数ベクトルと直交する運動に由来する信号を TO、平行な運動に由来するものを LO とし、HR スペクトルの偏光依存性からこれらの寄与を図2のように再構成した。図2から、HV と VH 偏光の大きな違いは、おおきな LO 成分の寄与であることがわかる。これは、フォノンを発生させる固体原子のように水中の分子振動がお互いに位相を

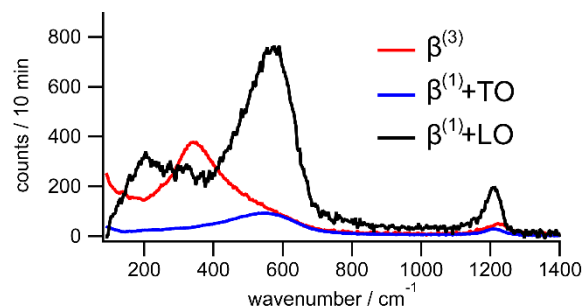


図 2 図 1 から再構成したスペクトル

揃えて運動していることを意味しており、液体水中では分子がばらばらに運動しているのではなく、複数の分子の運動の間には固体中の原子運動のように位相関係があることを見出した。

研究の発表

口頭発表

- 井上一希、奥野将成、「ハイパーラマン分光法による高濃度酸水溶液の研究への応用」2022 年度分子科学討論会（横浜）
- 井上一希、奥野将成「ハイパーラマン分光法によるイオンの水和構造の研究」2022 年度日本分光学会年次講演会（東京）
- 森本天麗、奥野将成、「水のハイパーラマン信号の特異な偏光依存性と非局在化した分子振動」2022 年度日本分光学会年次講演会（東京）
- Masanari Okuno, “Revival of hyper-Raman spectroscopy: polarization dependence and molecular structures”, 2022 年度日本分光学会年次講演会（東京）

誌上発表

- Inoue, K.; Morimoto, T.; Yokogawa, D.; Okuno, M. Hyper-Raman Spectroscopy of Benzene and Pyridine Revisited. *J. Chem. Phys.* **2022**, *157* (5), 054505.
- Inoue, K.; Okuno, M. Hyper-Raman Study of Hydrated Excess Protons in Water: Measurement of Concentrated HCl Solution. *J. Raman Spectrosc.* **2022**, *53* (10), 1679–1685.
- Inoue, K.; Litman, Y.; Wilkins, D. M.; Nagata, Y.; Okuno, M. Is Unified Understanding of Vibrational Coupling of Water Possible? Hyper-Raman Measurement and Machine Learning Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 3063–3068.