

ハイパーラマン分光法による液体中分子間相互作用の研究

Molecular Interactions in Liquids Studied by Hyper-Raman Spectroscopy

東京大学大学院総合文化研究科 奥野 将成



液体中における分子構造・ダイナミクスは、これまでさまざまな手法により研究されているが、未解明な点も多く残されている。分子がダイナミックに運動している液体中という場において、分子運動が複数分子の間でどのように相関し、非局在化しているかは、液体中の分子間相互作用を理解するうえで非常に重要な知見である。分子間の分子運動の相関については、これまでに超高速振動分光法で得られる分子振動ダイナミクスから、隣接した分子間振動のカップリングに関する研究が精力的に行われている。一方、数分子～数10分子離れた分子間の分子運動の相関については、これまでほとんど研究が行われていない。このような液体中の分子運動の長距離相関は、液体の構造およびダイナミクスを基礎科学的に理解するうえで非常に重要であるものの、研究手法がなかったために、ほとんど研究されていない。

本研究では、これまでほとんど分子科学的研究に用いられてこなかった、ハイパーラマン(HR)分光法を用いることで、液体水中における分子運動の長距離相関にアプローチし、液体水が特異な性質を示すことを明らかにした。HR分光法は、分子の超分極率に基づく振動分光法である。一般的に広く用いられている振動分光法である、赤外吸収・ラマン分光法とは異なる物理的起源に基づく分光法であり、これらでは検出できない新奇な分子構造情報を得られる可能性がある。HR散乱過程では、入射二光子が消失し、その和のエネルギーから分子振動のエネルギー分シフトしたエネルギーをもった、一光子が散乱される。このHR散乱の非線形性を利用した、非局在化した分子振動の検出に着目した研究を行った。

液体水を試料とし、90度散乱の配置で入射光および信号光の偏光を制御した偏光分解HR分光測定を行った。その結果、低波数領域に検出される束縛回転モードおよび水分子の基準振動である変角振動に由来する信号は、非局在化した分子運動に由来する縦光学(Longitudinal Optical: LO)モードの寄与が非常に大きく、1分子に局在化した分子振動の寄与が小さいことを見出した。これは、液体中で分子振動がフォノンのように長距離相関を有し、非局在化していることを意味している。また、非常に興味深いことに束縛回転モードと変角振動で支配的なLOモードは、OH伸縮振動領域においては寄与が小さく、横光学(Transverse Optical: TO)モードが支配的であることを見出した。これは、分子振動が示すLO、TOの性質の割合が、振動モードごとに異なることを意味しており、水素結合の方向性と強く関係していると考えられる。

さらに、前方に散乱するHR信号を液体水について測定したところ、光と分子振動が結合したポラリトンの信号が検出された。これは90度散乱の実験と同様に、分子振動が液体中において非局在化していることを示している。なお、HR信号強度が極めて微弱であるために、これまでにほとんど研究に用いられてこなかったが、我々の構築した高感度なHR分光計により、さまざまな凝縮系試料から十分な信号/ノイズ比をもったHRスペクトルを取得可能になり、高感度が必要とされる偏光分解測定や前方散乱測定に成功した。このように、これまで検出できなかった非局在化し、長距離相関を示す液体中の分子振動の検出に成功した。

【キーワード】液体、分子構造、分子分光

【参考文献】 [1] D. P. Shelton, *Phys. Rev. B*, **108**, 174203 (2023).

[2] K. Inoue, Y. Litman, D. M. Wilkins, Y. Nagata, M. Okuno, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 3063 (2023).