

4D02

ハイパーラマン分子近接場効果の選択律と溶質-溶媒間多極子相互作用

(東大院・理[†]、NCTU 分子科学研究所[‡]) ○島田林太郎[†]、濱口宏夫^{†,‡}

【序】 筆者らが発見した「ハイパーラマン分子近接場効果」とは溶液中の全トランス β -カロテンの共鳴ハイパーラマン (RHR) 散乱において、溶質分子の近傍に存在する溶媒由来のハイパーラマン(HR)散乱が増強されて観測される現象である。筆者らはこの現象を溶媒分子と溶質分子の分子間振電相互作用によって説明している[1,2]。この現象はプローブとなる溶質分子の近傍に存在する分子のみから選択的に、その構造とダイナミクスを敏感に反映した振動スペクトル情報を引き出し得るため、これまでにない新たな局所空間分解分光法を生み出す可能性を秘めている。本発表では、溶質-溶媒分子間振電相互作用の起源を明らかにすることを目的に、増強される溶媒分子振動の選択律を検討した結果を報告する。さらに得られたスペクトルから溶質近傍溶媒分子の情報（配向や距離など）を評価する可能性について議論する。

【実験】 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Spectra Physics, Tsunami) を用いた。出力光の中心波長は 810 nm、繰り返しは 82 MHz、パルス幅は約 3 ps である。発振器から出力されたパルス光をフィルターにより減光し励起光とした。この光をレンズを用いて試料に集光し、試料中で発生する HR 散乱光を 90 度散乱配置でカメラレンズを用いて集光した。ハイパーラマン散乱光と励起光をフィルターで分離した後、散乱光を分光器に導入し、CCD カメラで検出した。励起光強度は試料位置で 300 mW とした。純溶媒の HR スペクトルを差し引く事でバルク溶媒由来の HR 散乱の影響を取り除いた。試料は、全トランス β -カロテンのベンゼン溶液及び重ベンゼン溶液 (0.1 mM) を用いた。

【結果と考察】 図 1 に(a) β -カロテンのベンゼン溶液 (赤線) 及び重ベンゼン溶液 (青線) の RHR スペクトルと (b) それらの差スペクトルを示す。差スペクトル中では溶質由来のバンドはちょうど打ち消し合い、増強された溶媒の HR バンドのみが正負のピークとして明瞭に観測された。図 1 (b) 中の上向き(正)のピークはベンゼン、下向き(負)のピークは重ベンゼン由来の HR バンドである。純溶媒の赤外吸収、ラマン散乱及び HR スペクトルとの比較により差スペクトル中に観測された各バンドの帰属を行った。各バンドの対称種を図 1(b) 中に示す。赤外活性振動のほか、ラマン活性振動の多くが増強効果を受けていることが明らかとなった。シクロヘキサン溶液/重シクロヘキサン溶液でも同様の比較を行い、以下に挙げる傾向を見いだした。i) 赤外活性振動は増強される ii)非全対称ラマン活性振動も増強される iii)全対称ラマン活性振動は増強効果を受けないか非常に弱い iv)赤外不活性 HR 活性振動は増強効果を受けないか非常に弱い。次に分子間振電相互作用の機構を用いて、これら選択律が現れる理由について考察した。

筆者らはこれまで、溶質の電子状態が溶媒の基準振動により変調を受けること（分子間振電相互作用）で溶媒の HR 散乱が増強されることを説明してきた[1,2]。ここで溶質-溶媒間の相互作用として溶質の多極子と溶媒の多極子間の相互作用を仮定すると、溶媒分子の振動により変調を受けた溶媒の多極子モーメントが溶質の電子（多極子）遷移モーメントと相互作用し、溶質の電子状態を混合すると考えられる。

特に双極子-双極子相互作用を考えると、分子間振電相互作用を引き起こす振動は溶媒の永久双極子を変調するような振動、つまり溶媒の赤外活性振動であると結論される。また、双極子-四重極子相互作用を考えると、ラマン活性振動が増強効果を得ていることも説明できる。

ベンゼンの各基準振動による永久双極子、永久四重極子の変化量を Gaussian03 を用いて量子化学計算により求め、溶媒の HR 散乱の増強の大きさの比を見積もった結果を図 1 (c, d) に示す。ここで、HR 散乱強度は振電相互作用の大きさの二乗に比例するため、それぞれの多極子の変化量の二乗をプロットしている。また、溶媒と溶質分子は完全にランダム配向であることを仮定した。計算結果は観測結果をよく再現したことから、分子間振電相互作用の起源となる分子間相互作用は、溶質-溶媒間多極子相互作用でよく記述されると結論した。

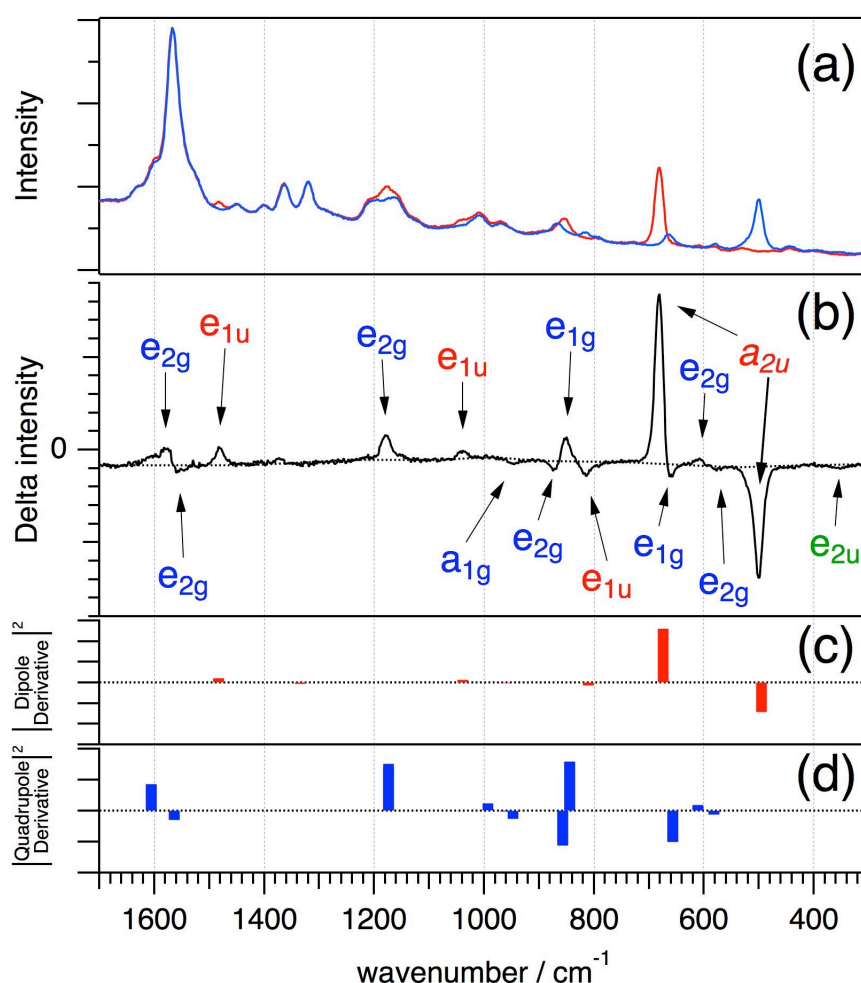


図 1 (a)全トランス- β -カロテン/ベンゼン溶液の共鳴ハイパーラマンスペクトル。溶媒はベンゼン（赤線）および重ベンゼン（青線） (b)差スペクトル。各バンドの対称種を図中に示す。赤字は赤外活性振動、青字はラマン活性振動、緑字は赤外・ラマン不活性 HR 活性振動を表す。(c)双極子-双極子相互作用から予測される溶媒の HR 散乱の増強効果の大きさ。(d)双極子-四重極子相互作用から予測される増強効果の大きさ。