

液体中の秩序構造を明らかにする前方散乱ハイパーラマン分光法の開発

東京大学総合文化研究科 准教授 奥野 将成

1. はじめに

液体中における分子の構造・ダイナミクスにはいまだ解明されていない点が多く残されている。その一つが、液体中における分子同士の運動の相関である。従来の分子分光法では、液体中の分子は互いに独立し、分子運動は個々の分子に局在化したものと仮定されている。一方、現実の液体中には分子間相互作用が存在し、分子運動は非局在化していると考えられる。これまでにさまざまな分光法によって液体中における分子運動の相関が研究されている。特に超高速分光によって近接した分子間の相互作用について精力的に研究がされており、液体の水であると分子振動を励起した際に、近隣分子にエキシトンが形成され励起エネルギーが非局在化することが示唆されている^[1]。

一方、数分子離れた分子同士の相関・分子運動の非局在化について、これまでほとんど研究が行われていない。本研究では、液体中では分子の運動が独立しているのではなく、秩序だった構造の中で互いに長距離の相関を有するという仮説を検証することを目的とした。その手法として、ハイパーラマン（HR）分光法という非線形ラマン分光のひとつを用いた。

HR 散乱は 2 光子が試料へと入射され、1 光子が散乱される。散乱された 1 光子のエネルギーは、入射 2 光子の和のエネルギーから分子振動のエネルギー分だけシフトしたものとなっている。振動分光法として広く用いられている赤外吸収分光やラマン分光と異なる物理的起源に基づくことから、HR 分光法ではこれらの分光法では得られない分子構造情報が得られることが期待され

る^{[2][3][4][5][6]} (Fig. 1)。本研究では、HR 分光法の非線形性に着目し、分子振動の長距離相関に関する情報を得ることを目指した。

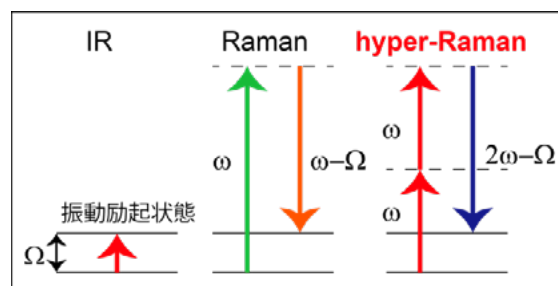


Fig. 1 赤外吸収（IR）、ラマン散乱、ハイパーラマン散乱のダイアグラム。ラマン散乱では 1 光子が入射して 1 光子が散乱されるのに対して、ハイパーラマン散乱では 2 光子が入射して 1 光子が散乱される。

検出対象としたのは、液体中におけるポラリトンである。固体物理学において、原子運動が位相関係を保った運動であるフォノンが生成する。フォノンの横光学（Transverse Optical: TO）モードと散乱光子が結合しポラリトンと呼ばれる特異な状態を示すことが知られている。本研究はこの概念を拡張し、液体中でも分子運動が位相関係を持ち、フォノンのようにふるまう運動を示し、その結果ポラリトンを形成する、という考えのもと HR 分光によってその性質を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

本研究では HR 散乱光の中でも、入射光とほぼ平行に散乱される前方散乱光に着目した研究を行った。これまでのラマン分光による固体の研究の中で、前方散乱光を検出することによって、ポラリトンに由来する信号の変化を観測できる

ことが示されている。これは、分散関係を考慮すると入射光と散乱光、そして分子振動の波数ベクトルの保存から、わずかな散乱角度の変化でスペクトルが大きく変化するためである。本研究ではまず前方散乱 HR 分光装置を構築した。その後その装置を用いて液体中のポラリトンの検出を行った。

2.1. 前方散乱 HR 分光法の開発

Fig. 2 に構築した前方散乱 HR 分光装置の概念図を示す。

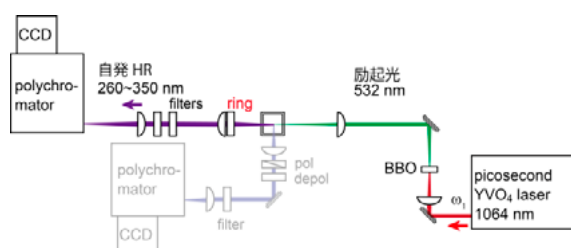


Fig. 2 前方散乱 HR 分光装置の概略図。532 nm のピコ秒レーザーを試料へと入射し、紫外域に発生した HR 散乱光を角度分解で測定する。

波長 532 nm のピコ秒レーザーを励起光として、試料を励起した。試料から発生した散乱光のうち、前方に散乱された光のみを励起光を除去するためのフィルターを通したのちに分光器へと導入し、CCD 検出器によって検出した。入射レーザーを長い焦点距離を持つレンズで集光することによって、入射光のもつ波数ベクトルの分散を小さくした。それによって、検出される振動のもつ波数ベクトルの分散を小さくした。また、前方散乱光のうち、特定の散乱角を持った信号のみを検出するために、試料と信号光を集光するレンズの間にアパーチャーを導入した。このアパーチャーは新たに加工して製作したもので、この実験装置の条件下では 0.6 度程度の角度範囲を持った散乱光を検出可能である。10 種のアパーチャーを用意し、それぞれを導入した

際のスペクトルを測定することで、入射光からの角度が 0 度から 6 度までのスペクトルを測定することができるようになった。

2.2. 液体水の前散乱 HR スペクトル

Fig. 3 に重水 (D_2O) からなる液体水の前散乱 HR スペクトルとその散乱角度依存性を示す。ほぼ入射光と平行に散乱される光から、入射光に対して 6 度程度の角度を持った光まで、0.6 度刻みで測定を行った。散乱角が変化につれて、スペクトルが大きく変化していることがわかる。

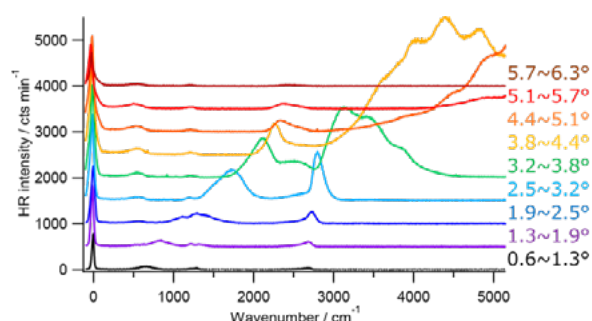


Fig. 3 前方散乱 HR 分光装置で測定した D_2O の散乱角度分解 HR スペクトル。角度の変化に伴いスペクトルが大きく変化している。

散乱角度によって、ピーク位置およびその強度、バンド形が非常に大きく変化している。たとえば散乱角度が 1 度程度のスペクトルには 2600 cm^{-1} あたりにバンドがみられる。これは角度を大きくしていくと、強度が大きくなり、さらに散乱角度 3 度あたりでバンド幅が高波数側に大きく広がっている。さらに角度を大きくすると、強度の増大とともにピーク位置の大きな高波数シフトおよびバンド幅の広がりが観測されている。高波数シフトにより、散乱角度が 6 度を超えると、該当する信号は測定範囲を超えていると考えられる。散乱角度が 1 度程度のスペクトルにおいて、 1300 cm^{-1} 付近および 650 cm^{-1} 付近

に観測されている信号も、角度が大きくなるにつれて強度の増大・バンド幅の広がり・ピーク位置の高波数シフトが観測されている。これらについては、いったん強度の増大・バンド幅の広がり、ピーク位置の高波数シフトが見られるものの、散乱角度が大きくなるにつれて強度・バンド幅およびピーク位置は収束している。特にピーク位置について、散乱角度が6度程度でそれぞれ 2500 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} 付近に収束している。これは、通常の90度散乱で得られるHR信号のピーク位置とほぼ一致しており、それぞれOD伸縮振動およびDOD変角振動に帰属できる。

2.3. 分散曲線

前述のように、液体自らの前方散乱HRスペクトルにおいてバンド形・強度・ピーク位置の大きな散乱角度依存性が観測された。これは、分子振動数と信号の波数ベクトルの間の分散関係があることを意味している。

Fig. 4 に DOD 変角振動および OD 伸縮振動のそれぞれについて得られた分散関係を示す。縦軸はそれぞれの振動の振動数（エネルギー）、横軸は入射光と散乱光およびそれらの間の角度から計算した信号の波数である。

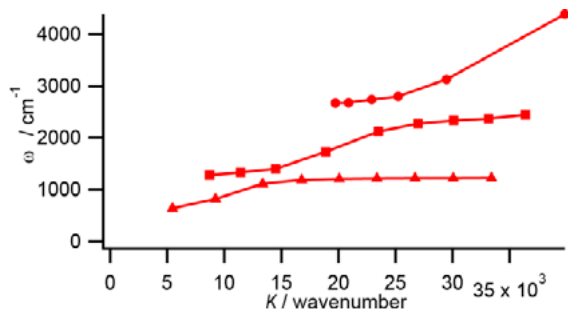


Fig. 4 それぞれの振動に関する分散。Fig. 3 のそれぞれのピーク位置を縦軸に、入射光・振動の散乱光と散乱角から計算した波数を横軸としている。

この曲線は典型的なポラリトンの分散曲線である。波数が小さくなる（散乱角が小さくなる）と、振動の位相速度が大きくなり、光と結合してポラリトンとなることを示している。また、最もエネルギーの大きい信号は波数が大きくなると線形にエネルギーが大きくなっている。これは、光（フォトン）の性質を示したアップパー・ポラリトンに対応している。

DOD 変角振動および OD 伸縮振動の分散曲線は、波数が大きくなると振動数が収束し、90度散乱で得られる通常の分子振動数となっている。ここでは D_2O を試料とした結果を示したが、通常の H_2O を用いても、得られている結果は同様の性質を示している。

2.4. 前方散乱 HR 信号の入射光強度依存性

HR 分光法は非線形光学過程に基づき、信号強度は光強度の2次に比例する。本研究では、光がポラリトン形成に以下に関係しているかを検討するために、前方散乱HR信号の入射光強度依存性の実験を行った。

Fig. 5 に入射光強度を240～500 mWに変化させた際の液体水（ H_2O ）から得られた前方散乱HRスペクトルを示す。散乱角度はすべて4度付近で固定している。

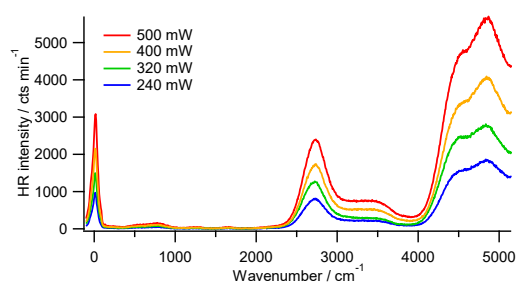


Fig. 5 散乱角 3.8～4.4 度における水から得られた前方散乱 HR スペクトルの入射光強度依存性

また、Fig. 6 に $2500 \sim 5000\text{ cm}^{-1}$ の信号の面積強度を入射光強度に対してプロットした図を示

す。入射光強度を大きく変化させても、スペクトル形状に大きな変化がないことが Fig. 5 からわかる。また、Fig. 6 には入射光強度の 2 次および 3 次でフィッティングを行った結果を合わせて示している。3 次では全くフィッティングは実験結果と合致しないが、2 次での結果は実験結果を良好に再現していることがわかる。これは、ポラリトン由来の信号が入射光強度の 2 次に比例していることを意味している。通常の HR 散乱光強度は入射光強度の 2 次に比例するため、本研究で得られているポラリトン由来の前方散乱 HR 信号は、HR 散乱過程のみが関与しており、その他の光学過程が寄与していないことを示唆している。

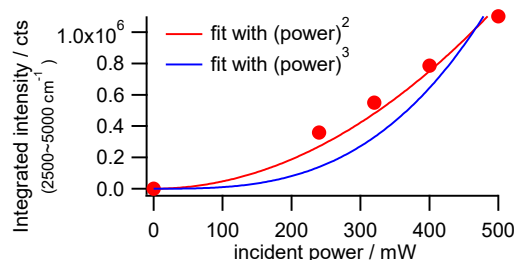


Fig. 6 面積強度の入射光強度依存性

以上の結果は、ポラリトン形成に光が HR 散乱過程以外の光が関与していないことを示している。ポラリトン形成のメカニズムのひとつの可能性として、分子運動の長距離相関があげられる。前述のように、フォノンの光学モードのうち横光学モード (TO) は光と結合し、ポラリトンを形成することが知られている。その類推で考えると、液体中にもフォノンのような位相相関を有した分子運動が存在し、ポラリトンを形成していることを示唆している。

2.5. まとめ

本研究では液体中に分子振動の相関がどれくらい存在するか、という問いに答えるため、前

方散乱 HR 分光装置を構築した。液体水を測定対象とし、良好なスペクトルを得ることができた。また、散乱角度に大きく依存したスペクトルが得られた。分散関係を求めたところ、この信号はポラリトンに由来するものと考えられる。ポラリトンの生成の由来として、分子振動の長距離の相関が考えられる。これは、液体中においてもフォノンのような位相相関を有する長距離相関を持った分子振動が存在していることを示唆している。

3. 参考文献

- [1] Ramasesha, K., et al, A. Water Vibrations Have Strongly Mixed Intra- and Intermolecular Character., *Nat. Chem.*, **5** - 11, (2013), 935-940.
- [2] Okuno, M., Hyper-Raman Spectroscopy of Alcohols Excited at 532 nm: Methanol, Ethanol, 1-propanol, and 2-propanol., *J. Raman Spectrosc.*, **52** - 4, (2021), 849-856.
- [3] Asakura, M. Okuno, M., Hyper-Raman Spectroscopic Investigation of Amide Bands of N-Methylacetamide in Liquid/Solution Phase., *J. Phys. Chem. Lett.*, **12** - 20, (2021), 4780-4785.
- [4] Inoue, K. Okuno, M., Hyper-Raman Study of Hydrated Excess Protons in Water: Measurement of Concentrated HCl Solution., *J. Raman Spectrosc.*, **53** - 10, (2022), 1679-1685.
- [5] Inoue, K., Okuno, M., et al., Is Unified Understanding of Vibrational Coupling of Water Possible? Hyper-Raman Measurement and Machine Learning Spectra., *J. Phys. Chem. Lett.*, **14** -12, (2023), 3063-3068.

- [6] Inoue, K., Okuno, M., Coherent anti-Stokes Hyper-Raman Spectroscopy., Nat. Comm., **16** - 1, (2025), 201-210.

4. その他成果発表等

- ・ Masanari Okuno, "Long-range correlation of molecular vibrations in liquid water probed by polarization-resolved hyper-Raman spectroscopy", 8th Asian Spectroscopy Conference, Niigata, 2023 年 9 月 4 日.

- ・ 奥野将成, 「液体中の分子振動の長距離相関」, 化学系学協会東北大会, 秋田大学, 2024 年 9 月 14 日.

5. 謝辞

本研究を実施するにあたって、島津科学技術振興財団の助成金による援助をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。