

# 電子増強振動分光法の開発と応用

由井 宏治

東京理科大学大学院理学研究科

## 1. 研究のねらい

分子の振動エネルギー領域のスペクトルは分子骨格や置換基レベルでの構造・環境情報を鋭敏に反映する。そのため振動分光法は、化学はもちろんのこと、材料や生物の分野でも必須な分析ツールとなりつつある。振動分光法としては赤外吸収が広く一般に普及しているが、信号が大変高感度である反面、水分子が赤外光を強く吸収してしまうため、水中の計測に弱いといった弱点を持つ。一方ラマン散乱は、水中の計測への適用に適しているものの、信号が赤外吸収に比べて大変微弱 ( $10^{-10}$  程度のオーダー) であり、研究室レベルでは広く用いられるものの、一般にはそれほど普及していないのが現状である。しかし今後の生命科学や環境化学において、水中における極微量にしか存在しない分子について、その微細な構造や相互作用の変化を追跡する重要性は一層増すことに間違いなく、ラマン散乱の信号増強法の発展が強く望まれている。しかしその増強法としては、1974年に報告された表面増強ラマン効果 (SERS) が現在あるのみで、しかもその適用は特殊処理した金属表面や、金属ナノ粒子表面への吸着分子に限られていた。

本研究では、電子のもつ局所電場を利用した新たな振動スペクトル増強法の開発と応用を目的とする。測定対象としては「水分子」を中心に据えた。その理由は、水分子は蛋白質などの生体高分子の水和による構造化や機能発現、環境・電気・触媒化学で重要な固体表面化学反応への寄与から注目を集めながら、SERSによる増強効果を得ることができないためである。また不均一系だけでなく、信号の積算に時間が要求される均一系や既存の振動分光手法への適用も検討した。

## 2. 研究成果

### 2.1 電子増強機構の検討

水中の固体ナノ粒子にパルスレーザーを集光照射し、粒子を誘電破壊させてプラズマを発生した際、周囲の水分子の誘導ラマン散乱 (SRS) が特異的に強く観測されることを見出したのが本手法開発の発端である [*Phys. Rev. Lett.* **82**, 4110 (1999)]。固体ナノ粒子がプラズマ化したときにのみに増強が観測されることから、粒子のプラズマ化が増強に関与していることが分かり、後に、固体粒子を核として水中に多量発生した電子が、まだプラズマ化されていない液体状態にある周囲の水分子のラマン散乱を数十ピコ秒間、過渡的に増強に寄与していることを突き止めた [*Phys. Rev. Lett.* **85**, 3512 (2000)]。そこで、より定量的な描像を得るため、液体中の水分子の代表構造である5員環、6員環構造をベースに、中性のものと電子を付加させたものを、電子の広がりや考慮してモデル計算し、そのラマン散乱活性ならびに赤外吸収活性を比較した。結果を図1ならびに表1に示す。実験結果の波数シフトを良く再現した6員環のクラスターモデルでは、電子付加により赤外・ラマンともその活性が  $10^2 \sim 10^5$  倍近くまで増強することが分かった。

### 2.2 電子増強ラマン分光法の超臨界水中分析への適用

超臨界水は、高い輸送性能と高い密度を利用した化学反応場として注目を集めている。特に近年では、超臨界中でプラズマを発生させ、高いエネルギー状態を利用した新しい材料合成反応や環境浄化技術が注目を集めている。東京大学大学院新領域創成科学研究科の寺嶋和夫准教授らは、従来のNMRやXRDなどによる反応場の計測を試みたが、プラズマの局在性などから信号がバルク成分に埋もれてしまい、これまでその計測が不可能であった。そこで電子増強ラマン分光法を適用し、超臨界水中に生成したプラズマ (特に電子) と相互作用する水分子の振動スペクトルを取得することに初めて成功した (図2)。その結果、超臨界状態になると水分子の密度が減少した結果、水分子同士の水素結合が切れはじめ、電子と水分子の相互作用が相対的に顕著になる現象がはじめて実験的に見出された。さらにスペクトルの波数と理論計算との比較から、測定した圧力・温度条件で、電子が平均として水分子3個と相互作用していると見積もられた。

### 2.3 電子増強ラマン分光法の不均一界面への適用

水/金属界面は環境化学、電気化学、触媒化学などで重要な反応場であり、置換基レベルでの構造・環境変化を追跡できる振動分光法の適用が広く望まれている。しかし表面増強ラマン効果ではなぜか金属表面における吸着水分子のラマン散乱は増強されず、その原因は未だ解明されていない。本研究ではレーザー誘起プラズマ生成法で電子を発生、水と金属の界面に接触させ、かつ、誘導ラマン効果と組み合わせることで、金属表面の水分子の増強ラマンスペクトルを取得することに成功した(図3)。さらに金属ナノ粒子を作るようなアブレーションを金属表面で起こしつつ電子増強ラマン信号を取得したところ、これまで報告例のない400cm<sup>-1</sup>おきの信号を観測した。真空中での電子エネルギー損失分光法(EELS)測定で金属表面に吸着している水クラスターと金属表面との直接的な水素結合が上記振動数を与えることが報告されているが、EELSは水中には適用できないため、今回、表面吸着水のクラスターと金属表面との結合に基づく振動モードを水中で初めて捉えることができた可能性があり、金属ナノ粒子生成極初期過程を考察する上で興味深い。

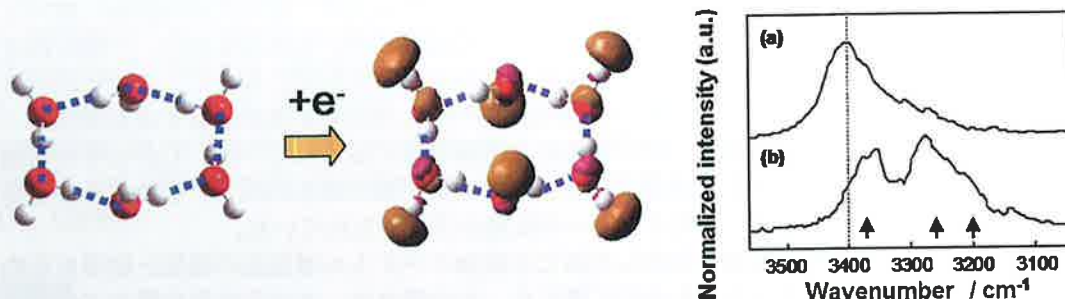


図1 電子付加に伴う水分子6員環構造と電子付加による実測のスペクトルの特徴的变化。電子は水素結合していないフリーなOH基を好んで局在化する傾向があり、その場合、通常の水のスペクトル(右図(a))には見られない特徴的な3つのピークが観測されることが分かる(右図(b)中矢印)。

表1 電子付加に伴うラマンならびに赤外活性の増強度比較

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) and assignment	Raman E.F.*	IR E.F.*
3800** OH stretching (free)	2.4 × 10 <sup>2</sup>	4.9 × 10 <sup>3</sup>
3400*** OH stretching (Hydrogen-bonded)	2.0 × 10 <sup>2</sup>	1.2 × 10 <sup>3</sup>
1600 Intermolecular Scissoring	2.7 × 10 <sup>3</sup>	5.6 × 10 <sup>2</sup>
600 Libration	2.4 × 10 <sup>3</sup>	7.7 × 10 <sup>2</sup>
200 Intramolecular stretching	3.9 × 10 <sup>4</sup>	9.4 × 10 <sup>2</sup>
60 Intramolecular scissoring	2.3 × 10 <sup>4</sup>	2.7 × 10 <sup>3</sup>

\*E. F. : Enhancement factor compared to the band intensity of neutral species.

\*\* Average of the wavenumber region from 3640 cm<sup>-1</sup> to 4000 cm<sup>-1</sup>

\*\*\* Average of the wavenumber region from 3000 cm<sup>-1</sup> to 3620 cm<sup>-1</sup>

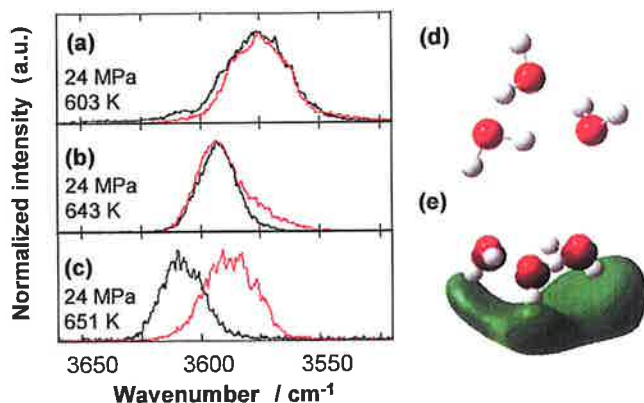


図2 超臨界水中での電子-水クラスターの増強ラマンスペクトル。(a)高温高压水、(b)亜臨界水、(c)超臨界水。黒が通常の水のスペクトル、赤が電子と相互作用している水由来の増強スペクトル。超臨界で差が顕著に。(d)、(e)は(c)の黒線、赤線の波数を再現するモデル図。(e)の緑色の雲が電子の分布を表す。

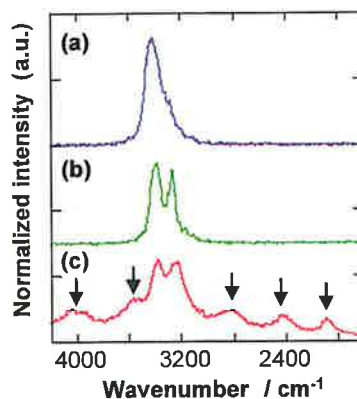


図3 不均一界面への電子増強ラマン散乱の適用。(a)バルク水中、(b)銀表面、(c)銀表面レーザーアブレーション条件。(c)における400cm<sup>-1</sup>おきのピークが特徴的(図中矢印)。

## 2.4 電子増強赤外分光法の不均一界面への展開

2.1節で述べたとおり、理論計算によって、赤外吸収の増強効果についても予測された。ただし赤外吸収は感度がもともと高いため、増強効果が分析化学的に意味をもつのはサンプルが特定の場所に局在していて極微量であったり、測定原理から信号取得に大変な時間を要する場合である。この節では前者の例として、赤外増強効果の確認も兼ねて大気中の金属表面に吸着している水分子を捉えることを目的とする。真空中であれば、EELSで捉えることができるが、大気中であるとEELSは適用できない。ここでは電子供給のために高周波電源を用いたアルゴンプラズマジェットを金属表面に照射し、大気中の金属表面に自然吸着している水分子の振動スペクトルを取得した。大気中の三次元等方的な水蒸気成分をキャンセルするため、偏光変調反射吸収光学配置で計測した。金属としては金、銀、銅を用いた。結果を図4に示す。プラズマ照射前では有意なピークは観測されなかったのに対して、プラズマ照射数十分間で、いずれの金属からも吸着水に由来する有意なピークが観測された。スペクトルはバルク中や水蒸気の水分子とは全く異なり、銅を除いて低波数側に氷様のピークとして観測された。真空中では計測例はあるものの、大気中では初めてであるといえる。信号取得後、銅のみが金属表面が酸化されたように変色していたため、金や銀のケースとは異なり、純粋な金属表面ではなく酸化銅表面への吸着水分子の可能性がある。

## 2.5 電子増強赤外分光法の振動円二色性分光法への展開

原理的に信号が小さく、高感度化が待たれる赤外吸収法は、振動円二色性分光法(VCD)である。紫外・可視領域の円二色性分光法(CD)は一般に普及しているが、キラル分子中に紫外光や可視光を吸収する発色団がないと信号を取得できない。一方VCDは分子であれば適用範囲に制限がないだけでなく、分子の指紋領域をカバーしているのも、液体中の絶対配置だけでなく立体配座についても議論できる大変強力な可能性を秘めた分光手法である。しかし右・左回り円偏光の赤外吸収の差が通常の赤外吸収の $10^{-5}$ オーダーのため、信号取得に数時間かかることは普通である。そこで電子増強分光法の適用を試みるため、VCD計測に着手した。しかし実際に計測を始めて、VCD計測法そのものが有する大きな弱点、すなわち剛直な分子骨格をもつごく一部の分子でない、理論と実測が一致しないという事態に直面することとなった。VCDの普及が遅れているのは、実はこの理由が大きいものと思われる。理論計算が合わなければ、大変複雑なVCDスペクトルから分子の立体配座を人間の頭で起こすことは不可能で、たとえ増強信号が得られても目的の有意な情報まで還元できない。そこでまずVCDそのものの適用範囲を拡張することから研究をスタートさせた。測定対象として自由回転できるOH基を有する(-)-メントールを選んだ。結果として、ボルツマン分布を仮定して、OH基の各種の立体配座を重みづけしてその線形結合を取ることで実測と理論の一致度合いが大幅に改善した(図5)。これまで剛直な分子に適用が限られてきたVCDを、構造が柔軟な分子にも適用できるよう、ようやく拡張できはじめたといえる。現在はインドールなど電子を放出しやすい分子の添加とUV光励起を組み合わせた信号増強法を検討している。

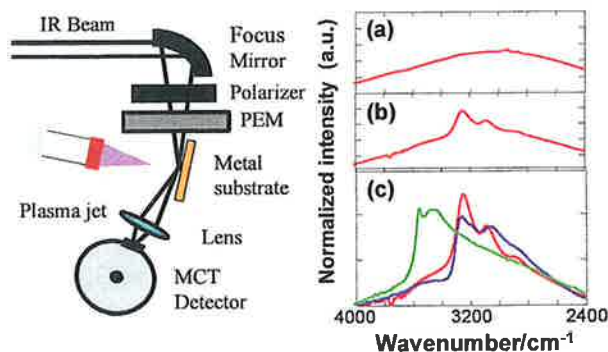


図4 偏光変調反射吸収赤外分光光学配置とプラズマジェットによる電子供給実験。(左図)装置の配置図。光弾性変調器(PEM)で高速に直交する偏光成分を生み出し差分を取ることで、水蒸気成分を除去。(右図)金属表面のプラズマ照射(a)前、(b)20分後のスペクトル。(c)金属による違い。金(赤)、銀(青)、銅(緑)。

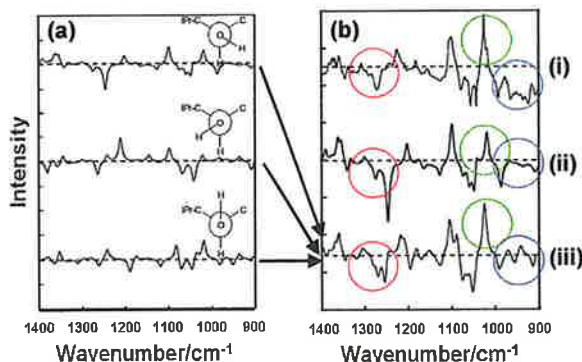


図5 (a) OH基の立体配座を変化させた場合のVCDスペクトルの変化と、(b) Boltzmann分布に基づく重みづけによる実測スペクトルと理論計算結果の一致度合いの改善。(i)実測。(ii)単一成分による解析。(iii)重みづけ解析。例えば赤、緑、青丸をつけたところなどを参照にされたい。

## 2.6 今後の展望

以上、従来法では測定ができなかった系に本増強技術を適用することで、振動スペクトルを取得できるようになった。電子を相互作用させて信号を増強する点で非摂動ではないところがたまにキズであるが、金属表面への吸着という摂動と引き換えに信号増強を得る SERS が、化学センサーなどの幅広い応用が検討されつつあり、本法も摂動条件下とはいえ、分析や計測への良い応用方法が多数あるものと期待している。特に電子のより温和な供給法を開発し、空間分解能などを向上できる非線形光学効果と組み合わせることで、ユニークな増強振動分光分析法へと広がるものと期待して研究を進めている。具体的には、ラマン散乱では水中での計測ができる強みを活かして、ハイパーラマン顕微鏡、コヒーレントアンチストークスラマン顕微鏡などの先進的な非線形振動顕微分光法との組み合わせを、赤外吸収では液体中での立体配座の情報を唯一無修飾で与える VCD 分光法との組み合わせを現在進めている。スタートさせた感触から、分光手法の元来の良さを損なわないような電子の供給方法の開発が成功のための鍵となりそうである。一方、増強効果の基礎過程そのものも学術的に大変興味深い。プラズマ再結合放射が観測される前に増強効果が観測されていることから、電子が LUMO に入り、安定なアニオンを形成した後の現象ではなく、電子がまだ運動エネルギーの高い状態にあり、液体中を拡散しながら電子親和力の高い置換基と相互作用した結果、置換基の分子分極率が飛躍的に増加し、ラマン散乱や赤外吸収の過渡的な増強に至っていると考えている。その意味では、表面増強ラマン効果の化学機構（金属から分子への共鳴的電子移動）ほど、分子全体がアニオン化されてはおらず、また物理機構のように光電場が局所的に増強されているわけでもない。電子が電子親和性の高い置換基に局在化して、置換基そのものの固有の分子分極率を高めているとする点で、表面増強ラマン効果の物理機構や化学機構とは一線を画する第三の増強機構と捉えている。この過程をより深く追求するには、電子がまだ定常的な状態にないため、電子の超高速ダイナミクスと平行して、電子と相互作用を受ける分子の置換基側の情報も時間分解分光で同時に得る必要がある。これには実験・理論とも大変高度な技術が要求されるが、SESR の機構解明同様、息の長い研究を続けていきたい。

## 3. 主な発表

### 論文

- \*H. Yui, T. Nakajima, K. Hirao, and T. Sawada, Electron enhanced vibrational spectroscopy: Theoretical approach, *Anal. Sci.*, **24**, 111-114 (2008).
- \*H. Yui, T. Tomai, M. Sawada, and K. Terashima, Spectroscopic Study of Water-Electron Interactions at the Very Early Stage of Laser-Induced Plasma Generation in Supercritical Water, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- \*H. Yui, H. Kato, Y. Someya, Characteristic wavenumber shifts of the stimulated Raman scattering from interfacial water molecules induced by laser-induced plasma generation at air/water and water/silver interfaces, *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 1688-1693 (2008).
- K. Konno, I. Shiina, and \*H. Yui, Application of Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy to the Determination of Absolute Configurations and Conformations of a Hydroxylic Chiral Molecule in Solutions, submitted to *Anal. Chem.*
- \*H. Yui, Electron enhanced Raman scattering and its applications in solution chemistry, *Anal. Sci.*, **23**, 769-774 (2007) (Cover Article).

### 招待講演

- H. Yui, Electron-Enhanced Raman Scattering and its Application to Solution Chemistry, The 20th International Conference on Raman Spectroscopy (Yokohayama, Japan, 2006.8).
- H. Yui, Electron-Enhanced Raman Scattering and its Application to Solution Chemistry, The First International Symposium on Surface-enhanced Raman Scattering (Nishinomiya, Japan, 2006.8).
- 由井宏治, 「電子増強振動分光法の開発と溶液化学への応用」日本分析化学会第 55 年会 (2006 年 9 月) .

## 4. 受賞

- 日本分析化学会 奨励賞受賞 (2006 年 9 月)