

2 2次元ラマン分光による溶液系の解析

谷村 吉隆

1 はじめに

物理化学において、実験とは解析の事に他ならない。解析とは、結局、物や事象を区別する事であろう。溶液は、化学反応の母なる存在であり、それを解析、理解する事は、効率よく化学反応を行ったり、新たな物質を合成したりする上で重要である。ゆえに、多くの研究者が、溶液の性質を調べるのだが、構造が複雑な上、その状態は時々刻々と変化していて、それは、決して容易な事ではない。それゆえ、いつでも最先端の実験装置や手法が用いられてきた。溶液の解析のためには、最新の実験手法のみならず、理論的なサポートも重要である。実際、この分野は、古くから理論と実験のバランスが保たれて発展してきた。本詳説で説明する2次元ラマン分光も、溶液の解析を目的に提唱されたものであるが、それは理論的な研究を行っている途上で、見出されたものであり¹⁾、また、最新のレーザー技術をもって、初めて実験が可能になったものである²⁾。2次元ラマン分光は、2次元 NMR の、レーザー分光版といえは親しみやすいかもしれない。2次元 NMR は、複数の磁気パルスを時間間隔を変えながら付加し、その応答を多次元空間の信号として捕らえる手法であるが、2次元ラマン分光では、磁気パルスの代わりにレーザーパルスを用いて同様な実験を行う。そのアイデアは、信号が重なってしまうような、同じようなタイムスケールを持つ物理現象を、他の時間軸を導入する事により、多次元に引き伸ばし、縮退をとって観測しようというものである。2次元ラマン分光は、2次元 NMR とは似た発想で考案されたのであるが、実際は異なっている部分の方が多い。まず、レーザー分光であるから、観測量は分極や分極率である。また、観測するタイムスケールも、フェムト秒のオーダーであり、またそのターゲットは、溶媒やたん白質の振動モード等、不均一広がりのある緩和現象で、構造を主なターゲットとする2次元 NMR と、大分異なっている。また、理論的バックグラウンドも、全く異なっており、2次元 NMR はプロッホ方程式等であるのに対し、2次元ラマンではブラウン運動理論等をベースにしている。これらの概念は、まだ発展中で新奇なため、一般にそれほどなじみがあるとも思われない。本詳説は、まず、それらの基礎的な考え方であるブラウン運動モデルについて説明し、それが通常のラマン分光解析にどのように使われているかを示そう。そして、それをさらに一般化する事により、2次元ラマン分光について解説し、また、その有効性を、溶液中の2原子分子に対する計算を例にしながら説明しよう。

2 ブラウン運動モデル

ブラウン運動モデルは、一般的なモデルなのであるが、親しみやすくするために、溶液中の2原子分子の振動モードを例に説明しよう。2原子分子系のポテンシャルは、よく知ら

れているように、モース型をしている。モース型ポテンシャルの底の方は調和振動子ポテンシャルでよく近似される。Fig. 1 に、モース・ポテンシャルと、その底で曲率が一致するように概挿した調和振動子ポテンシャルを記す。ハミルトニアンは、原子間の距離を q 、有効質量を M とすると

$$H = \frac{P^2}{2M} + U(q)$$

と書かれる。2原子分子系が溶媒中にある場合を考えよう。2原子分子を溶質と考えても、2原子分子自体が溶媒の一部と考えてもよい。周囲の溶媒分子は、2原子分子に対し、直接衝突したり、ファンデルワールス力やクーロン力を通したりして、さまざまな揺動を与える。この揺動は、溶質分子を熱的に励起したり、摩擦でエネルギーを奪ったりする事により、化学反応等、溶液中の化学過程の、支配的役割をする。この揺動の様子や効果を理解するのが、我々の主要な目的であり目標である。

溶媒は、アボガドロ数個のオーダーの多体系であり、これを動力学的に調べる事は非常に困難である。ところが、よく似たもので、相互作用が複雑で、また、非常にたくさんある場合は、逆に統計則を当てはめる事が可能となり、議論を簡略化する事が出来る。これが統計力学である。このような、乱雑な現象を扱う上で、特に重要な統計則は、中心極限定理

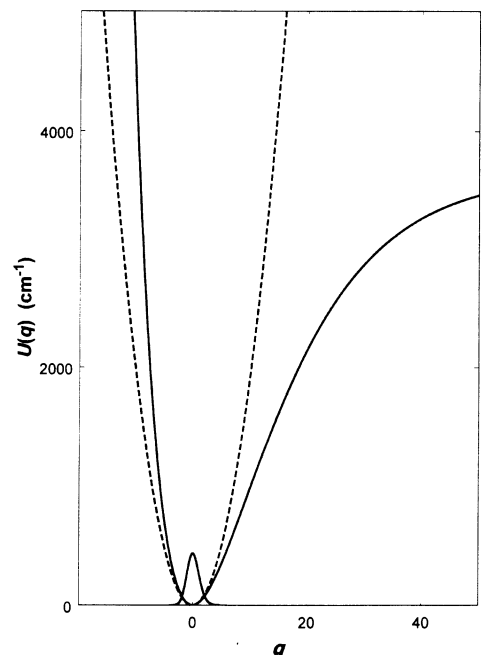


Fig. 1 The Morse (solid line) and harmonic (dashed line) potentials for I_2 . In figure, the equilibrium distribution function in the Morse case is presented at the bottom of the potential.

と呼ばれるもので、これは揺らぎの振幅の統計平均が、その乱雑さが大きければ、必ずガウス分布になるという事を主張している。例えばセンター入試の成績分布が、学生の如何にかかわらず、ガウス分布になるというのも、この定理による。溶媒効果も、中心極限定理のおかげで、その揺らぎの分布は、多くの場合ガウス分布になる。ガウス分布は、ゼロ次のエルミート関数がガウス関数である事から理解できるように、調和振動子系の状態分布と等価である。そこで、溶媒の効果が、どうせガウス分布になるなら、わざわざ、溶媒分子の運動を力学的に解くより、溶媒分子を、最初から扱いやすい、調和振動子で、置き換えてしまおう、という発想が生じる。溶媒のような複雑な系を、調和振動子の集合で代理させてしまうという考え方は、散逸系の統計力学でなじみの処方の一つで、代理させた調和振動子系の事を、熱浴と呼ぶ。

揺らぎの統計は、静的な分布を定めただけでは不十分で、時間相関関数で定義される、時間依存性も定める必要がある。これは、調和振動子を、複数個導入する事で可能である。周波数の異なる調和振動子を用意し、それぞれの振動子と分子系を、揺らぎの時間依存性が再現するように、結びつけば、揺らぎの時間依存性は導入される。これは、揺らぎを調和振動子で、フーリエ変換した事をイメージすればよい。分子系と熱浴の相互作用を線形と仮定すると、全体のハミルトニアンは

$$H_{tot} = \frac{P^2}{2M} + U'(q) + q \sum_n c_n x_n + \sum_n \left(\frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{1}{2} m \omega_n^2 x_n^2 \right)$$

となる。揺らぎの時間依存性は、振動子の振動数分布と結合定数を一まとめにした、スペクトル分布関数

$$J(\omega) = \sum_n \left(\frac{c_n^2}{2m_n \omega_n^2} \right) \delta(\omega - \omega_n)$$

により規定する事が出来る¹⁾。熱浴の振動子系がボルツマン分布していると仮定する事により、温度効果も取り入れる事が可能である。 $J(\omega)$ は、分子動力学を用いた規準座標解析や、後で述べるように、ラマンの実験結果から定められるが、現実的な多くの系において、揺動の時間相関は非常に短いので、それに対応した白色ガウス型ノイズ型、 $J(\omega) = \Gamma \omega$ が仮定される事が多い。

このモデルは、溶媒としては相当簡略しているが、中心極限定理のおかげで、驚くほど多様な現象を説明する事に成功している。溶媒効果を扱うのに、ランジュバン方程式を用いるものや、キュムラント展開を用いるもの等、いろいろな理論があるが、多くは、暗に調和振動子熱浴を仮定しており、このモデルと等価である。モデル化する事のメリットは、普通では解けない問題も、解けるといふ点にある。しかしながら、現実には、これだけ簡略化したモデルでも、解く事は困難であり、このようなモデルを解く研究自体が、散逸系の統計力学という分野の中心課題になっている。分子系を対象にした問題も、最近ようやく解かれ始めたにすぎない。

3 ラマン分光

モデルを定めたら、次は対応する物理量の計算である。ラマン分光は、レーザーで誘起された分極を測定する分光法である。非共鳴ラマンの実験では、励起と脱励起する2つ一組のレーザーを用い、分子に摂動を与える(Fig. 2)。ラマン分光は、一組目のパルスで励起した分子を、時間 τ_1 おく事によりその運動を発展させ、そこに検出用のパルスを付加する事

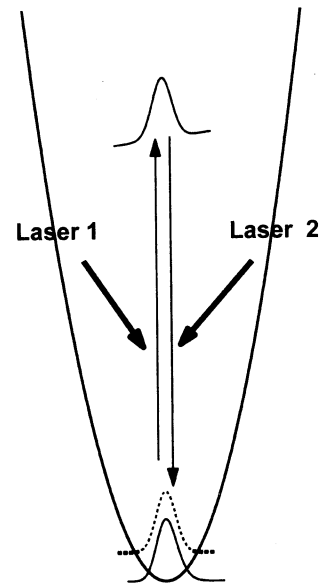


Fig. 2 Raman process is schematically presented. The first laser pulse picks the initial distribution to the virtual excited state, then the second pulse bring it back to the potential.

により、分子状態の時間発展を観測しようというものである。レーザーの検出パルスの1つを除き、3つのパルスが含まれているので、3次の光学過程と呼ばれる³⁾。

物理量は何でも相関関数で表されるのだが、ラマン応答の場合は、分極率の相関関数が、物理的観測量である。分極率は、通常分子座標(この場合は2原子間の距離) q の関数として、 $\alpha(q)$ と書かれる。2原子分子のラマン信号は $R^{(3)}(t) = \langle [\alpha(q(t)), \alpha(q)] \rangle$ と定義される。ここで $\langle \rangle$ は統計平均を意味し、上記のハミルトニアンに対しては、分子系と熱浴の自由度に対して統計平均を取る事を意味する。[] は量子力学的な交換子で、これはラマン過程が量子的過程である事に由来する。 $\alpha(q)$ は q のべき展開 $\alpha(q) = \alpha_0 + \alpha_1 q + \alpha_2 q^2 \dots$ で近似される事が知られており、結局信号は $R^{(3)}(t) = \alpha_1^2 \langle [q(t), q] \rangle$ となる。もし、分子系のポテンシャル面 $U(q)$ が調和振動子とするなら、これは統計力学でよく知られている、調和振動子系ブラウン運動モデルの、位置の相関関数に他ならない。そして、その結果は、分子系の振動数を ω_0 とすると、白色ガウス型スペクトル分布関数 $J(\omega) = \Gamma \omega$ に対し

$$R^{(3)}(\omega) \equiv \text{Im} \left[\int_0^\infty dt e^{i\omega t} R^{(3)}(t) \right] = \frac{\Gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2}$$

となる事が知られている¹⁾。参考のため、Fig. 3に、粘性の高い溶媒中にあるヨウ素分子 (I_2) のラマン・スペクトルを、調和振動子ポテンシャルと、モースポテンシャルで近似した場合について、計算した結果を示す。 $R^{(3)}(t)$ は、時間領域、 $R^{(3)}(\omega)$ は周波数領域の結果である⁴⁾。ここで考えたのは、2原子分子系のような、1モード系の場合であるが、多モード系の場合は、上式の和として、スペクトルを表す事が出来る。

このような議論が、実際どのように使われるのであろうか? 例えば電子移動や化学反応過程における溶媒効果が知りたいとしよう。対象となる溶質分子のハミルトニアンは、わかっているものとする。この議論の枠組みにおいて、溶媒効果は、熱浴を付加する事によってシミュレートされる。異なる溶媒の効果は、異なるパラメーターセット、 Γ や ω_0 で記

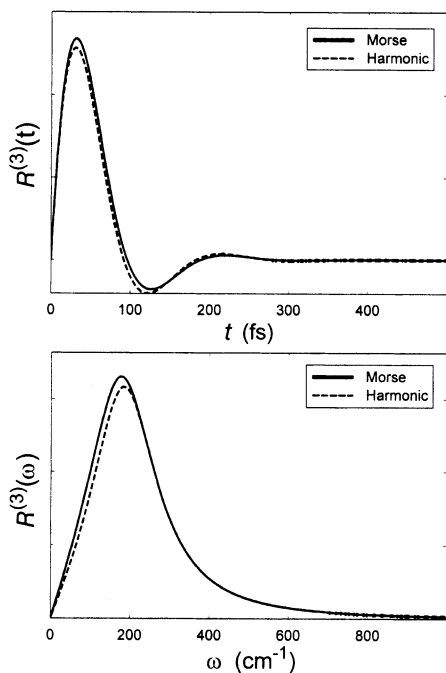


Fig. 3 The third-order 1D Raman signal for a Morse (solid) and harmonic (dashed) potential in the overdamped case. The upper one is the signal in the time domain, whereas the bottom one is in the frequency domain. The detail of the calculations is given in Refs. 4 and 5.

述される。どのような溶媒がどのような Γ や ω_0 をとるかは、ラマンの実験結果や分子動力学の結果等から決定すればよい。ハミルトニアンが与えられたら、後は物理量 (例えば化学反応率) を計算するだけである。 $J(\omega)$ の選び方次第で、溶媒分子だけではなく、たん白質等の効果を考慮する事も可能である。相当簡略化したモデルであり、それでも実は解くのが相当大変なのだが、溶液の世界は、まともに解ける問題の方が少なく、答えが出るだけで有難い、という世界である事を注記しておこう。

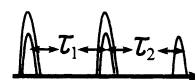
4 2次元ラマン分光

以上の議論は、モデル系を仮定してしまえば、後はコンシステントなのであるが、この議論の正当性は、逆に言う、モデルの妥当性に尽きると言えよう。それを確認するためには、最終的には、やはり実験との比較で行われるべきであるが、溶媒のような複雑な系においては、それを検討する事は非常に難しい。 Fig. 3 に調和振動子系とモース系 (Fig. 1 にポテンシャルを示した) に対して計算したラマン・スペクトルを示したが、この2者は、ポテンシャルの底はともかく、上の方では相当異なるのだが、スペクトルを見る限り、ほとんど差異はない。これは実験家にとって困る事だが、理論家にとっても困る事で、折角苦勞して計算した結果が、単純な系の結果と同じであったりすると、何のための苦勞かわからなくなる。実際、モース系に対する計算の方は、調和振動子系に比較すると、計算するのが格段に難しく、最近初めて可能になったものなのだが⁵⁾、結果を見る限り、だれも、そんな事は理解しないだろう。系の差異を検出するためには、実験家は、差異を際立たせる実験を行う必要があり、また、理論家は、それを際立たせるような物理量を計算する必要がある。

2次元ラマン分光は、そのような目的で開発された手法である。

通常のラマン分光 (1次元ラマン) では、励起パルスと検出パルスの二組のパルスを用意し、パルス間の時間間隔を変化させる事により、信号がマップされる。2次元ラマン分光は、この通常のラマン分光の一般化であり、励起パルスを複数個用意する所が特徴である。信号は、励起パルス間の時間間隔をいろいろな組合せで変化させる事により、多次元空間の等高線としてマップされる。5次と7次の2次元ラマン分光のパルス配置を Fig. 4 に示す^{4,5)}。(ラマンの実験では、レーザーパルスを2つ一組で用いるので、その次数は3,5,7次と奇数で増えていく)。5次、7次の信号の強度は、分極率の3次、4次の相関関数となり、それぞれ、 $R^{(5)}(t) = \langle [[\alpha(q(\tau_1 + \tau_2)), \alpha(q(\tau_1))], \alpha(q)] \rangle$, $R^{(7)}(t) = \langle [[\alpha(q(\tau_1 + \tau_2)), \alpha^2(q(\tau_1))], \alpha(q)] \rangle$ となる。要点は、このような複数個のパルスで励起された分子の運動は、異なる時間の異なるパルスで励起された運動の干渉効果等が入るため、1次元のラマン分光より、より多くの動力学的情報が含まれているという所にある。調和振動子系とモース系について計算した、

The 5th-order



The 7th-order

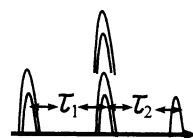


Fig. 4 The pulse configuration of the fifth-order and seventh-order 2D Ramanspectroscopy. The first pulse pair excites Raman modes, the second pulses afterdelay time τ_1 causes further Raman interactions and the final probe pulse after thedelay τ_2 induces the signal.

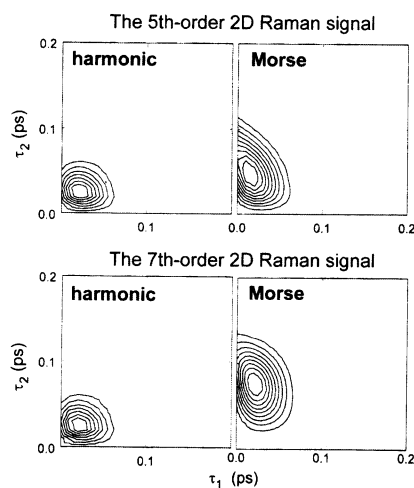


Fig. 5 The fifth- and seventh-order 2D Raman signal for a Morse and harmonic potential in the overdamped case. The detail of the calculations is given in Refs. 4 and 5.

5次と7次の2次元ラマン信号を、Fig. 5に示す。Fig. 3で殆ど同じであった二つの場合も、これを見れば違いは一目であろう。ここで示した例は、2原子分子に対する粘性が非常に大きい、過減衰の場合であり、動力学違いを調べるには、非常に困難な場合である事を注意しておこう。これだけ違いが出る理由は、調和振動子の場合、信号の主要な寄与が、5次の場合で $\alpha_1^2\alpha_2 < [[q^2(t'), q(t)], q] >$ 等、7次の場合には、 $\alpha_1^2\alpha_2 < [[q^2(\tau_1 + \tau_2), q^2(\tau_1)], q^2] >$ 等で、分極率の非線形項、 α_2q^2 なしでは信号が生じないのに対し、モース系の場合には、5次が $\alpha_1^3 < [[q(\tau_1 + \tau_2), q(\tau_1)], q] >$ 、7次が $\alpha_1^4 < [[q(\tau_1 + \tau_2), q^2(\tau_1)], q] >$ と、分極の1次 α_1q だけの寄与で、信号が生じるからである^{5,6)}。調和振動子系の場合、なぜ α_2q^2 が必要になるかという点、相関関数の計算の時に現れる、奇数次の項 $\alpha_1^3 < [[q(\tau_1 + \tau_2), q(\tau_1)], q] >$ 等が、調和振動子系の場合には、 $\langle \rangle$ の計算で現れるガウス積分 $\int dq \exp[-\omega_0 q^2/k_B T]$ のため、消えてしまうからである。それに比較して、モース系の場合には、ポテンシャルに非調和振動子性があり、 $\langle \rangle$ がガウス積分にならないので、これらの項が生き残る。この結果、同じ実験でも、系が異なると異なる形の相関関数を観測する事になり、ゆえに信号も大きく異なるのである。これに比較して、通常のラマン(Fig. 3)では、ガウス積分の調和振動子系の場合も、それ以外のモース系の方も、 $\alpha_1^2 < [q(t), q] >$ の項が生き残り、二者の違いが、補正でしか入ってこないためである。

モース系と調和振動子系を例にとったが、2次元ラマン分光は、均一性、不均一性⁷⁾、分極率の座標依存性⁸⁾、モードカップリングの様子等⁹⁾、系の様々な差異に非常にセンシティブな測定方法である。通常の分光法と特に異なるのは、シグナルのピーク位置で物質や現象を同定するのではなく、信号全体の概観を使って、システムの違いを区別するという点である。したがって、実験解析には、いろいろな系に対する2次元ラマン応答のパターンを知っておく必要があり、理論的なサポートが非常に重要である。高次の相関関数を計算するというのは、単に波束等を計算するのに比較して、理論的に格段に難しいのであるが、結果がFig. 3の違いしかないと、Fig. 5のように違うのでは、アピールの仕方も格段に違うので、やる気も出るだろう。

5 おわりに

以上に示したように、物理量の高次相関関数は、動力学的干渉効果等により、低次の相関関数より、より多くの情報を持っている。これを検出する事は、より複雑・困難になるが、このような物理量は、系に違いに非常に敏感であり、非常に有用な情報を持っている。ここでは、ラマン分光を主に取り上げたが、THz領域の遠赤外パルスでも、全く同様の実験が可能である⁸⁾。高次相関関数を直接観測するというアイデア自体は、分光やNMRに関わらず、相当広範囲な分野で実行可能な事であり、そのような方向の発展もあるだろう。この時得られる信号は、複雑であり、解析するためには、理論のサポートが不可欠となろう。理論家にとって、高次相関関数を計算する事は、通常の静的な物理量を計算する事より、はるかに困難であるが、それに見合うだけの、ご利益はある。高次相関関数を計算するという課題自体が、また理論を発展

させる原動力にもなりうるであろう。

実験、解析とともに、手数がかかるが、他の実験方法では得ることの出来ない情報が得られる点、唯一無比の手法である。初期の2次元ラマン分光の実験は、カスケード効果と呼ばれる、一つの分子の吸収・放出した光を、周囲の分子が再吸収する過程が混ざる問題が指摘されたが、レーザーの方向を工夫する事や、レーザーの位相を固定して感度を増す等の工夫が行われ、トロント大のミラーグループ等⁹⁾、パークレーのフレミング・グループ¹⁰⁾により、新たな結果が報告され始めている。また、同等の実験を、遠赤外レーザー2本を励起、ラマンを検出分光として行った例や¹¹⁾、赤外パルス3本用いて行った例等も行われる等¹²⁾、多様な実験が行われるようになってきた。実験手法を開発すると同時に、その測定対象も広がってきた。2次元分光の可能性として、特に注目されているのは、たん白質等の生体分子の構造解析である。2次元分光を用いれば、特定の分子モード同士の相互作用を容易に検出する事が可能である。この性質を用いて、たんぱく質等生体分子の分子鎖同士の相互作用を解析することが可能で、これよりどの鎖と鎖が近いか等を解析する事が可能である。2次元NMRと比較し、レーザーを用いれば、核スピンのなくても、ラマンか赤外応答さえあれば解析可能であるし、フェムト秒というタイムスケールでの構造変化を追う事もできる。レーザーによる測定には、位相、波数空間、周波数、強度等を組み合わせた測定が可能で、バラエティーに富んだ実験が出来るというメリットもある。

謝 辞

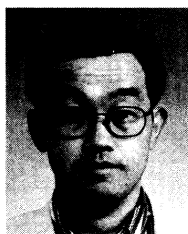
この研究は、文部省科研費特定領域(B(2))「凝縮系反応動力学」(10206210)及び、島津科学技術振興財団の補助を受けて行われた。

文 献

- 1) Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9496 (1993).
- 2) 富永圭介, 非線形分光法: 原理と応用, VIII, 高次非線形分光, 「分光研究」増刊号, 日本分光学会編集委員会編, p.90 (1999).
- 3) S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, (1995).
- 4) Y. Tanimura, *The 5th- and 7th-order 2D Raman spectroscopy for intra-molecular vibrational modes*, *Proceedings of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, (Ed. Y. Ozaki), American Institute of Physics (in press).
- 5) Y. Tanimura, *Chem. Phys.*, **233**, 217 (1998).
- 6) K. Okumura and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7294 (1996); *J. Chem. Phys.*, **106**, 1687 (1997); *J. Chem. Phys.*, **107**, 2267 (1997); *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 159 (1997).
- 7) M. Cho, K. Okumura, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1326 (1998); K. Okumura, A. Tokmakoff, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.*, **111**, 492 (1999).
- 8) K. Okumura and Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 298 (1998).
- 9) V. Astinof, K. Kubarych, C. Milne, and R. J. D. Miller, *Opt. Lett.* 投稿予定.
- 10) D. Blank and G. Fleming, *JCP*. 投稿予定.
- 11) W. Zhao and J. C. Wright, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1950 (1999).

- 12) P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado, and R. M. Hochstrasser,
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **96**, 2036 (1999).

●著者プロフィール



氏名：谷村 吉隆 Yoshitaka TANIMURA

所属：総合研究大学院大学数物科学研究科
及び分子科学研究所 (〒 444-8585 岡
崎市明大寺町西郷中 38, <http://fuji.ims.ac.jp>, Email: tanimura@ims.ac.jp)

役職：助教授

趣味：登山(ヒマラヤ, アルプス, アラスカ等)

