

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：32601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17810

研究課題名(和文) 溶媒和電子を介した分子間相互作用解明のための近赤外共鳴低振動数ラマン分光

研究課題名(英文) Near-infrared resonance low-frequency Raman spectroscopy for elucidating inter-molecular interactions induced by solvated electrons

研究代表者

岡島 元 (Okajima, Hajime)

青山学院大学・理工学部・助教

研究者番号：20582654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外共鳴低振動数ラマン分光装置を開発し、いくつかの分子系に応用した。これは、溶媒和電子をはじめとする非局在化した電子に共鳴させ、分子間あるいは分子全体の大きな振動を観測する分光分析手法である。ベンゼン環二量体モデル分子のラジカルカチオンへの応用では、二つのベンゼン環内に非局在化した電子を伴う振動として、環の間隔を変える分子全体の振動が高強度で観測された。フェニルアントラセン類の電子励起状態への応用では、アントラセン環上に非局在化した電子を伴うアントラセン環全体の振動が選択的に観測された。この高感度・高選択的な分光分析は電子を伴った特定の分子間振動を分析するのに有用と考えられる。

研究成果の概要(英文)：I developed near-infrared resonance low-frequency Raman spectroscopy to investigate large amplitude inter- and/or intra-molecular vibrations in resonance with electronic absorptions of delocalized electrons such as solvated electrons, and applied it to several molecular systems. One application is a study of radical cation of a model molecule of benzene dimer. It is found that one of the inter-ring vibrations is observed with strong Raman intensity. This vibration changes the distance of two benzene rings and, thus, couples with the delocalized electron in the two benzene rings. The other application is a study of electronic excited phenylanthracenes. Large amplitude anthracene ring vibrations of these molecules are selectively observed because of the resonance enhancement of the delocalized electron on the anthracene rings. This highly-sensitive and highly-selective spectroscopy seems useful to investigate particular inter-molecular vibrations coupled with delocalize electrons.

研究分野：分子光学学

キーワード：非局在電子 共鳴ラマン 低振動数ラマン分光 テラヘルツ ラジカルイオン種 電子励起状態 近赤外

## 1. 研究開始当初の背景

溶媒和電子とは溶液中に非局在化した自由電子のことであり、アルカリ金属や光イオン化反応を利用して定常的あるいは過渡的に生じさせることができる。このような電子は最も単純なアニオン ( $e^-$ ) であるだけでなく、さまざまな還元反応の基礎として用いられている。従ってその構造を明らかにすることは、基礎科学的にも応用科学的にも重要な問題である。これまでに、例えば液体アンモニア中に定常的に存在する溶媒和電子系では、8 個程度の溶媒分子からなる空孔内に 1 つの電子が非局在化した構造が予測されており、水中に過渡的に存在する溶媒和電子 (水和電子) 系でも、電子を介した水分子の集合体が予測されていた。

このような分子集合体が電子の溶媒和に決定的な役割を果たしていることは明らかである。本研究を開始した当初までに、溶媒和電子の持つ光吸収に共鳴させたラマン分光によってこの構造を理解する先行研究が行われていた。ラマン分光とは振動分光の一つであり、分子振動を分析することにより分子の構造を調べる分光手法である。さらに、特定の電子吸収と一致した波長でラマン励起することにより、その電子吸収の関与した特定の分子種を選択的に測定できるという特徴がある。先行研究では、溶媒和電子の吸収に関与した分子種の分子内振動 (OH or NH 伸縮振動) を測定し、水素結合が強まった分子構造を分析していた。

## 2. 研究の目的

先行研究では、分子集合体を構成する分子の内部振動に注目してその構造を分析していた。これに対し本研究では、分子間の振動に注目することで、分子同士の相互作用に基づく分子集合体の構造分析を目的とした。溶媒和電子を含む分子集合体では、分子間で共有された、あるいは非局在化した、電子を介する相互作用により分子同士の緩やかに結合している。それらの結合は分子同士の運動の復元力となるため、分子間の振動を分析することによって、非局在電子を介した分子同士の相互作用—どのような向きと強さで分子同士が引き付け合うか—を調べられると考えられる。本研究では、非局在化した溶媒和電子の赤色・近赤外の電子吸収に共鳴した分子間振動を分析することにより、溶媒和電子が関与する分子間の相互作用を分析することを目的とした (図 1)。先行研究で分析されていた分子内部の振動に対し、分子間の振動は数百  $\text{cm}^{-1}$  以下の低い振動数領域 (テラヘルツ領域) に生じる。これを分析するために、本研究では赤色・近赤外光励起の低振動数ラマン分光装置を開発する。これが溶媒和電子系の観測にどの程度有用であるかを明らかにすることも本研究の目的である。

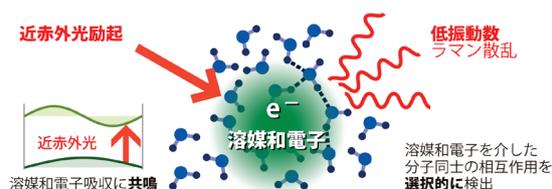


図 1: 本研究で行う溶媒和電子共鳴低振動数ラマン分光の概要。系中に非局在化した溶媒和電子の電子吸収に共鳴する近赤外光でラマン励起し、分子同士の相互作用に基づく振動を選択的に検出する。

## 3. 研究の方法

溶媒和電子をはじめとする、系中に非局在化した電子は赤色・近赤外域に特有の吸収を与える。本研究では、まず、その電子吸収と同じ波長のラマン励起光源を用いた低振動数ラマン分光装置を製作した。分子間振動は、レイリー散乱近傍の低振動数領域 (テラヘルツ領域) に生じる。それを分析するために、近年開発された体積グレーティングノッチフィルター、あるいは高性能のエッジフィルターを使用した。さらに、過渡的に生じる非局在電子系を調べることができるよう、近赤外ナノ秒パルスレーザーを用いた過渡ラマン分光装置を製作し、ポンプ・プローブ測定で光励起過渡分子種の共鳴ラマンスペクトルを取得した。

溶媒和電子を介する分子集合体を測定する準備として、以下のような多環共役分子のラジカルイオン種あるいは光励起過渡種の測定を、製作した装置を用いて行なった。

- (1) 架橋芳香環二量体型ラジカルカチオン
- (2) アントラセン誘導体の電子励起状態

これらの分子種は、系中に非局在電子を持ち、溶媒和電子と同様に赤色・近赤外の電子吸収を与える。それに共鳴する分子系全体の振動 (大振幅振動) を調べることは、本研究で提案する溶媒和電子共鳴低振動数ラマン分光による分析の有効性を確認することにつながる。

## 4. 研究成果

- (1) 架橋芳香環二量体型ラジカルカチオンの面間大振幅振動 (図 2)

[34] (1,2,4,5) シクロファンは 2 つのベンゼン環を 4 本の炭素鎖で架橋した分子であり、二量化した芳香環のモデル分子である。この分子は塩化鉄 (III) で化学酸化され、安定なラジカルカチオンを生じる。上下に架橋された 2 つのベンゼン環が一つの電子を共有し非局在化するため、このカチオンは赤色 (740 nm) の電子吸収を与えることが知られている。このカチオンの赤色電子吸収に共鳴させてラマンスペクトルを取得すべく、785 nm 近赤外レーザーを用いたラマン分光測定

を行った。得られた近赤外共鳴ラマンスペクトルは低振動数領域のみに明瞭なバンドをもち、分極率微分による計算ラマンスペクトルや中性種のスペクトルとは大きく異なる形状であった。カチオンのスペクトルで最も強度の大きい  $242\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは 2 つのベンゼン環の面間隔を変える大振幅振動に帰属でき、そのラマン散乱断面積は通常の共鳴ラマン散乱と同オーダーの  $9.1 \times 10^{-25}\text{ cm}^2$  と見積もることができた。これは同じカチオンの  $1262\text{ cm}^{-1}$  に観測されるベンゼン環呼吸振動に比べ 100 倍以上も大きい。この選択的な共鳴効果は、赤色電子吸収と対応する電子励起状態の分子構造から説明できる。時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) で調べたところ、このカチオンの電子励起状態は非局在化した電子が 2 つのベンゼン環の間の結合性から反結合性の分子軌道に遷移することに由来していること、その結果基底状態に比べて面間隔が広がった分子構造をとることが分かった。この電子励起状態に共鳴するために、面間隔を変える大振幅振動が選択的に増強されると考えられる。

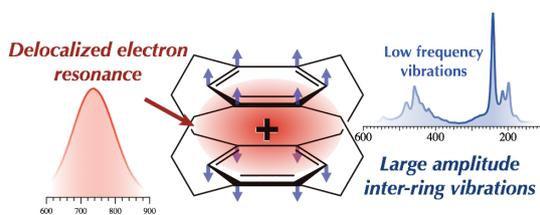


図 2: 架橋した芳香環二量体モデル分子 ( $[3_4]$  (1,2,4,5) シクロファン) の面間大振幅振動の観測。2 つの芳香環に共有された電子の吸収に共鳴する赤色 (785 nm) ラマン励起によって、面間振動に由来する  $242\text{ cm}^{-1}$  の低振動数ラマンバンドが選択的に観測される。

(2) アントラセン誘導体の電子励起状態のナノ秒過渡ラマン分光による研究 (図 3)

9-フェニルアントラセンや 9,10-ジフェニルアントラセンなどのアントラセン誘導体は蛍光アップコンバージョンなどの光機能性を示す材料として近年注目されている。このような多環共役分子の電子励起状態 ( $S_1$ ) の分子構造を理解するために、その振動スペクトルについて実測と計算とを比較することは有用である。そこで、1064-nm 近赤外ナノ秒パルスレーザーをプローブ光源とした過渡ラマン分光装置を製作し、アントラセン誘導体  $S_1$  のラマンスペクトルを測定した。さらに、有限静電場法と TD-DFT とを併用した量子化学計算により、分極率微分による  $S_1$  の計算スペクトルを求め、実測と比較した。得られた実測過渡ラマンスペクトルは、指紋領域では、計算で良く再現することができた。例えば、アントラセン環 CC 伸縮に帰属される  $1390\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは、強度も置換基によるピークシフトも、実測と計算とが良く一致することを確認した。一方で、低振動数領域では、分極率微分による計算からは再現す

ることができない高強度で一部の振動バンドが選択的に観測された。特にアントラセン環面内の大振幅呼吸振動である  $390\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは最も顕著に観測され、それ以外の振動はほとんど観測されなかった。これは、1064 nm 近赤外レーザー光によるアントラセン誘導体  $S_1$  の電子吸収が、アントラセン環に非局在化した電子に由来するため、非局在電子を伴ったアントラセン環上の大振幅振動のみが選択的に増強されるためと考えられる。

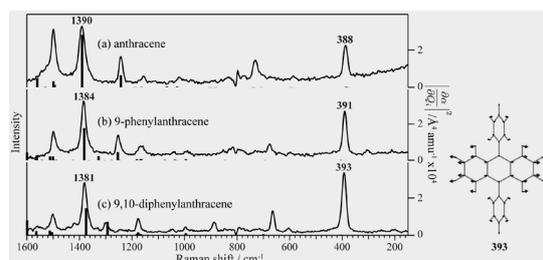


図 3: アントラセン誘導体のナノ秒近赤外共鳴ラマンスペクトルと分極率微分計算。高強度・高選択的に観測される  $390\text{ cm}^{-1}$  付近のラマンバンドはアントラセン環上に非局在化した電子を伴う大振幅振動と帰属できる。

以上の結果は非局在化した電子を有するひとつの分子の中での振動分光分析であり、本研究の目標とした溶媒和電子を有する分子集合体の分析ではない。装置開発や試料調整の検討が遅れたことにより、これらの分子集合体を分析することは当該研究期間中には達成できなかった。

本研究の結果として得られた知見は、赤色・近赤外のラマン励起による共鳴効果を用いることにより、非局在化した電子を伴う系全体の振動 (ひとつの分子を系とする場合は大振幅振動) を高感度・高選択的に分析することができるということである。これは、非局在化した溶媒和電子を伴う分子集合体の分子相互作用を分析する上で、本研究の提案する手法が有効であることを確認したと言える。

また、電子を伴う特定の振動を分析できることを示した本研究の結果は、電荷移動が関わる振動を追跡する上で共鳴ラマン分光が有用であることを意味する。これは低振動数領域 (テラヘルツ領域) の分光分析を、導電性デバイスや光機能性デバイスの機能を伴う構造の解明に応用するための有用な知見になると考えられる。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

※ 全て査読あり

1. R. Kotani, H. Sotome, H. Okajima, S. Yokoyama, Y. Nakaike, A. Kashiwagi, C. Mori, Y. Nakada, S. Yamaguchi, A. Osuka, A. Sakamoto, H. Miyasaka, S. Saito, “Flapping viscosity probe that shows polarity-independent ratiometric fluorescence”, *J. Mater. Chem. C*, **5** (2017) 5248-5256, 10.1039/c7tc01533j.
2. Y. Kobayashi, H. Okajima, H. Sotome, T. Yanai, K. Mutoh, Y. Yoneda, Y. Shigeta, A. Sakamoto, H. Miyasaka, J. Abe, “Direct Observation of the Ultrafast Evolution of Open-Shell Biradical in Photochromic Radical Dimer”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 6382-6389, 10.1021/jacs.7b01598.
3. S. Saha, H. Okajima, O. Homma, H. Hamaguchi, “Microscopic solvation environments in a prototype room-temperature ionic liquid as elucidated by resonance Raman spectroscopy of iodine and bromine” *Spectrochim. Acta A*, **176** (2017) 79-82, 10.1016/j.saa.2016.12.015.
4. S. Kanegawa, Y. Shiota, K. Soonchul, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa, O. Sato, “Directional Electron Transfer in Crystals of [CrCo] Dinuclear Complexes Achieved by Chirality-assisted Preparative Method”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 14170-14173, 10.1021/jacs.6b05089.
5. P.-H. Chen, R. Shimada, S. Yabumoto, H. Okajima, M. Ando, C.-T. Chang, L.-T. Lee, Y.-K. Wong, A. Chiou, H. Hamaguchi, “Automatic and objective oral cancer diagnosis by Raman spectroscopic detection of keratin with multivariate curve resolution analysis”, *Scientific Reports*, **6** (2016) 20097 1-9, 10.1038/srep20097.

[学会発表] (計 15 件)

※ 招待講演に○を付した

1. ○ 岡島 元, “近赤外共鳴低振動数ラマン分光による非局在電子を伴う大振幅振動の分析”, 日本分光学会年次講演会「テラヘルツ分光技術の最先端応用」, 2017年5月23日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京・新宿)。

2. H. Okajima, M. Takatori, A. Sakamoto, “Near-infrared resonance Raman spectroscopy of electronic excited triphenylene”, 日本化学会春季年次講演会, 2017年3月17日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川・横浜)。
3. A. Shimomura, H. Okajima, N. Takashina, S. Higashibayashi, H. Sakurai, A. Sakamoto, “Infrared absorption study on the radical anions of triphenylene and sumanenetrione; prototypes of planar and non-planar conjugated molecules”, 2016年6月29日, Taipei (Taiwan)。
4. I. Gomita, H. Okajima, A. Sakamoto, “Application of Raman Imaging Apparatus to Vibrational Spectroelectrochemistry”, The Forth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, 2016年6月29日, Taipei (Taiwan)。
5. 岡島 元, 楊 婉璐, 坂本 章, “多環π共役分子の光励起種のナノ秒ラマン分光による実測と計算”, 日本化学会春季年次講演会, 2016年3月27日, 同志社大京田辺キャンパス(京都・京田辺)。
6. ○ H. Okajima, A. Sakamoto, T. Shinmyozu, “Selective Observation of Large Amplitude Inter-ring Vibrations: Resonance Raman Spectroscopy of Cyclophane Radical Cation”, The Third Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy, 2015年7月2日, Nantou (Taiwan)。
7. ○ 岡島 元, “マルチチャンネル検出による動的かつ高精度な低振動数ラマン分光”, 日本分光学会テラヘルツ分光部会シンポジウム「テラヘルツ科学の最先端II」, 2015年11月19日, 作並温泉(宮城・仙台)。

他 8 件の発表を行った

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.agnes.aoyama.ac.jp/bio/faculty/okajima.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡島 元 (OKAJIMA, Hajime)  
青山学院大学・理工学部・助教  
研究者番号: 20582654