

4D15

赤外非線形分光法による極性溶媒中での SCN^- の振動ダイナミクス

(神戸大自然科学*、神戸大分子フォト**、CREST, JST***) ○太田 薫*, 富永 圭介**,***

[序] 溶液中では、溶質分子は数多くの溶媒分子に取り囲まれている。室温中では、その位置や配向は溶質分子の構造とともに時々刻々と変化しており、常に揺らいでいる。こうした揺らぎは分光学的には、溶質分子の基底状態と励起状態間の遷移エネルギーの揺らぎとして捉えることができる。特に、赤外領域における分子振動の遷移エネルギーは分子構造や電荷分布に敏感であるため、その揺らぎを計測することにより、局所的な構造変化という観点から凝縮系のダイナミクスを調べることができる。我々はこれまで、赤外領域での3-パルスフォトンエコー法により、 OCN^- 、 SCN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ などのイオンを対象に、水やメタノールなどのプロトン性溶媒中における振動ダイナミクスの研究を行ってきた [1,2]。近年、赤外非線形分光法により、水やアルコールなどのプロトン性溶媒中での振動エネルギー緩和過程や水素結合ネットワーク構造の時間変化についての研究が盛んに行われているが、溶質と水素結合を持たない極性溶媒中での振動ダイナミクスについての研究は少ない [3]。本研究では、非プロトン性の極性溶媒中での振動ダイナミクスについて焦点を置き、3-パルスフォトンエコー法により、様々な極性溶媒中での SCN^- の反対称伸縮振動モードの遷移エネルギーの揺らぎの大きさや速さ(相関関数の減衰)を調べた。さらに、水やメタノールといったプロトン性の極性溶媒中での結果と比較することにより、遷移エネルギーの揺らぎのメカニズムについて検討した。

[実験] フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力を自作の光パラメトリック増幅器により2色の近赤外光に波長変換したあと、差周波をとることによって赤外パルス光を得た。3-パルスフォトンエコーの実験では、赤外パルス光を3つに分け、異なる方向からサンプルに入射させ、位相整合性を満たす方向に発せられた信号を観測した。ここで1番目と2番目のパルス光の遅延時間をコヒーレンスタイム、2番目と3番目の遅延時間をポピュレーションタイムと定義する。この2つの遅延時間を変化させながら、フォトンエコーの信号強度の時間変化を測定し、信号のピークの位置を解析することにより、遷移エネルギーの揺らぎの相関関数についての情報を得た。溶質分子には、チオシアン酸テトラブチルアンモニウムを用いた。非プロトン性の極性溶媒には、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等を用いた。

[結果と考察] SCN^- の反対称伸縮振動モードに由来する吸収バンドのピークは 2055 cm^{-1} 付近に存在する。これまでの研究から、吸収スペクトルのピークの位置は溶媒の種類にそれほど敏感ではないが、線幅は溶媒に大きく依存することが知られている。特に水やメタノールといったプロトン性溶媒中では、他の非プロトン性溶媒中に比べて吸収スペクトルの線幅が2倍以上広く、イオンと溶媒間の水素結合による相互作用により、遷移エネルギーの揺ら

ぎが大きくなっているがわかる。

図1, 2に *N,N*-ジメチルホルムアミド中とアセトニトリル中での3-パルス光子エコー信号と光子エコー信号の1次モーメントの値の時間変化を示す。両溶媒中の結果とも、ポピュレーションタイム 0 ps では光子エコー信号のピークは時間原点からシフトしており、ポピュレーションタイムを大きくするにつれ、1次モーメントの値が小さくなっていることがわかる。このエコーの1次モーメントの時間原点からのずれは周辺環境の不均一性の度合いを表わしている。*N,N*-ジメチルホルムアミド中での光子エコー信号の1次モーメントの減衰は 4.7 ps であり、この時間スケールで溶媒和ダイナミクスが起こっていることが明らかになった。アセトニトリル中では、1次モーメントの減衰は 3.6 ps であり、溶媒によって遷移エネルギーの揺らぎの速さが異なっている。このエネルギー揺らぎの相関関数を指数関数の和で記述し、赤外吸収スペクトルと光子エコー信号の時間変化を解析した。その結果、今回用いた3種類の非プロトン性溶媒では相関関数の減衰として、100 fs 以下の非常に速い減衰成分と 3~6 ps の遅い減衰成分が存在することがわかった。これらの非プロトン性溶媒中では、減衰の速い成分の割合が大きく、溶媒の慣性的な動きによる揺らぎがメインであると考えられる。一方、我々が以前に研究を行った水やメタノールなどのプロトン性溶媒中では、ピコ秒の遅い減衰成分の割合が大きく、溶質-溶媒間の水素結合の生成と解離に伴うエネルギー揺らぎの寄与が重要であることがわかった。また、これらのプロトン性、非プロトン性溶媒中での電子状態における溶媒和ダイナミクスの応答関数の時間依存性の結果と比較すると、定量的な一致はよくないが、相関関数の減衰の定性的な傾向は一致していた。講演では、SCN⁻の反対称伸縮振動モードの遷移エネルギーの揺らぎのメカニズムについて、議論したい。

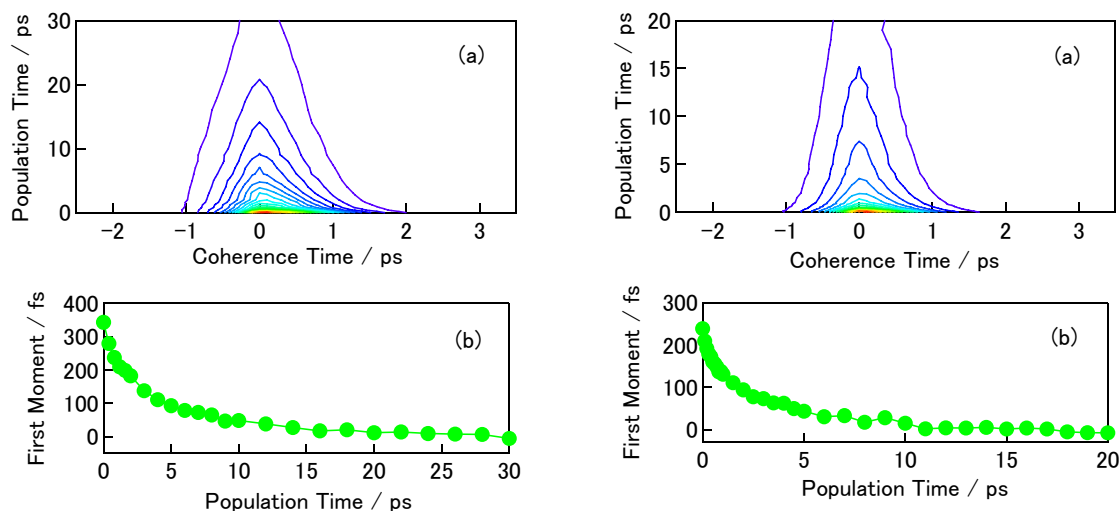


図1 (a) *N,N*-ジメチルホルムアミド中の SCN⁻ の光子エコー信号 (b) フォトンエコー信号の1次モーメントの時間変化

図2 (a) アセトニトリル中の SCN⁻ の光子エコー信号 (b) フォトンエコー信号の1次モーメントの時間変化

- [1] K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5643-5649 (2003)
- [2] K. Ohta, H. Maekawa, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1333-1341 (2004)
- [3] K. Ohta and K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 136-140 (2006)