

# 1D03 赤外 3 パルス光子エコー法によるイオン性および非イオン性溶質の振動ダイナミクス

(<sup>1</sup> 神戸大院理, <sup>1,2</sup> 神戸大分子フォト) ○ 田山純平<sup>1</sup>, 太田薫<sup>2</sup>, 富永圭介<sup>1,2</sup>

[序]

溶液中においては、溶質分子はその周囲で運動する分子によって動的な揺動を受けている。それゆえ、溶質分子の振動遷移周波数は平均周波数付近を時間に依存して揺らぎ、孤立系で観測されるスペクトルに比べてより線幅の広いスペクトルを示す。振動遷移周波数揺らぎによってスペクトルの線幅が広がるこの現象はスペクトル拡散と呼ばれ、系の動的性質についての分光学的なプローブとして用いられる。3 次の非線形分光法である赤外 3 パルス光子エコー法は、3 発の赤外パルスを試料に入射した際に放出されるエコーシグナルを、パルス間の遅延時間の関数として得る手法であり、シグナルの解析により遷移周波数揺らぎの相関関数を具体的に得て、系の動的/静的性質を詳しく議論することができる。本研究では、水素結合性溶媒として 1 級アルコール、非水素結合性極性溶媒としてアルキルニトリルおよびアルキル酢酸を溶媒に、イオン性溶質として  $\text{SCN}^-$ 、非イオン性溶質としてトリメチルシリルアジドを溶質に用いた系について赤外ポンプ-プローブおよび赤外 3 パルス光子エコー測定を行い、溶質、溶媒それぞれの性質、および溶質-溶媒相互作用の形式が、いかに溶質の振動ダイナミクスに反映されるのかを系統的に調べた。

[実験]

再生増幅した Ti:Sapphire レーザーからの出力を、自作の光パラメトリック増幅器 (OPA) を用いて 2 色の近赤外光に波長変換した後、AgGaS<sub>2</sub> 結晶上でそれら 2 色の近赤外光の差周波 (DFG) をとって中赤外光を得た。中赤外パルスのパワーは約  $1 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 、時間幅は 150 fs、繰り返し周波数は 1 kHz であった。また、中赤外パルスの中心波数は試料の吸収バンドにあわせて  $1900 \text{ cm}^{-1}$  から  $2100 \text{ cm}^{-1}$  の範囲で調節した。この中赤外光ビームは 3 本に分け、それぞれを光学遅延ステージを用いてパルス間の遅延時間を変えた。3 本の中赤外光のビームは Boxcar 配置でサンプルに集光し、サンプルから位相整合条件を満たす方向  $k_s (k_s = -k_1 + k_2 + k_3)$  に放出されるフォトンエコーシグナルを InSb 検出器を用いてホモダイン検出した。装置系の概略を Fig. 1 に示す。

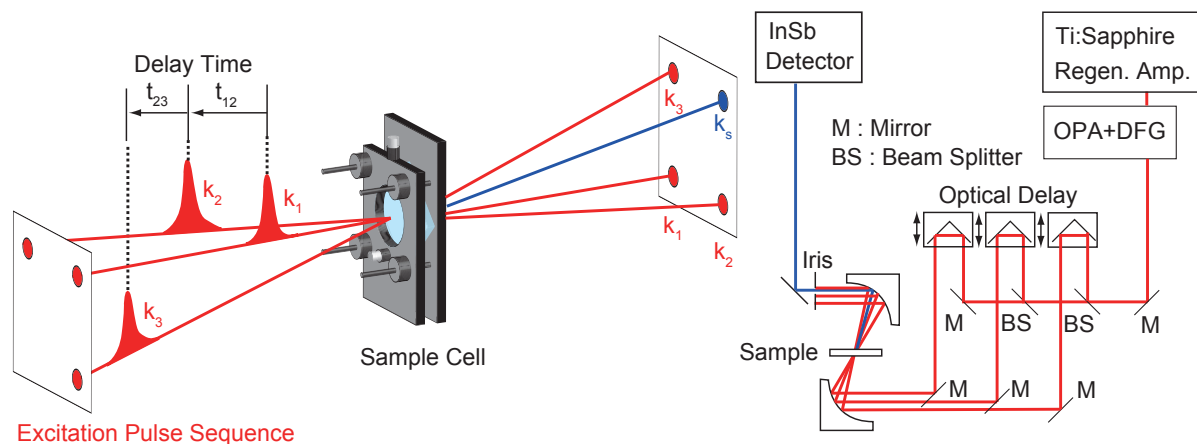


Fig. 1 (a) パルス配置とシグナルの検出位置、および遅延時間  $t_{12}$ ,  $t_{23}$  の定義。(b) 赤外 3 パルス光子エコー測定装置系のブロックダイアグラム。

## [結果と考察]

得られた結果のうち,  $\text{SCN}^-$ /1-propanol,  $\text{SCN}^-$ /1-octanol の光子エコーシグナルを Fig. 2(a) と (b) にそれぞれ示す. また, 炭素数 1 から 8 の 1 級アルコール中における  $\text{SCN}^-$  の光子エコーシグナルの,  $t_{23} = 200$  fs におけるスライスを Fig. 3(a), エコーシグナルの 1 次モーメントを Fig. 3(b) に示す. いずれのアルコール中においても  $t_{12}=500$  fs 付近に大きなピークを持ち, 加えて炭素数の大きい 1 級アルコール中では  $t_{12}=1700$  fs 付近に再帰的なピークが現れた. シグナルの 1 次モーメント (重心に相当) の  $t_{12} = 0$  からのずれは過渡的な不均一性を示し,  $t_{23}$  に沿って 1 次モーメントが減衰していくのは溶媒和ダイナミクスにより過渡的な不均一性が減少していくことを示し, 溶媒和ダイナミクスの時間スケールを直接反映している. Fig. 2 および Fig. 3 に示した結果は, 1 級アルコールの炭素数が多くなるほど溶媒和の時間スケールおよび  $\text{SCN}^-$  の位相緩和時間が長くなることを示している. 非水素結合性極性溶媒アルキルニトリル, アルキル酢酸中, また非イオン性溶質のエコーシグナルは, Fig. 2, Fig. 3 に示した結果とは異なる特徴を示し, 分子間相互作用の形式および構成分子種の性質の差異を如実に反映した結果が得られた. フォトンエコー測定から得られた結果にポンプ-プローブ測定より得られた振動ポピュレーション緩和, 回転緩和の結果を合わせ, 2 つの指数関数の線形結合で表した振動周波数揺らぎの相関関数を決定した.

発表では, 得られた結果の詳細な解析結果を示し, 溶質・溶媒それぞれ性質および溶質-溶媒相互作用と観測された振動ポピュレーション緩和, 振動位相緩和のダイナミクスの関係について, これまでの本グループの結果, および動的蛍光ストークスシフトから得られている溶媒和ダイナミクスの結果との比較を含め, 詳しく議論する.

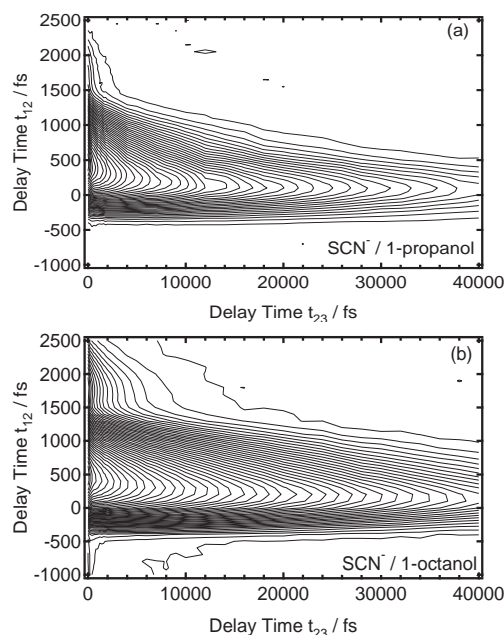


Fig. 2 (a) 1-propanol, (b) 1-octanol 中の  $\text{SCN}^-$  反対称伸縮振動の光子エコーシグナル. シグナル強度は対数で表した.

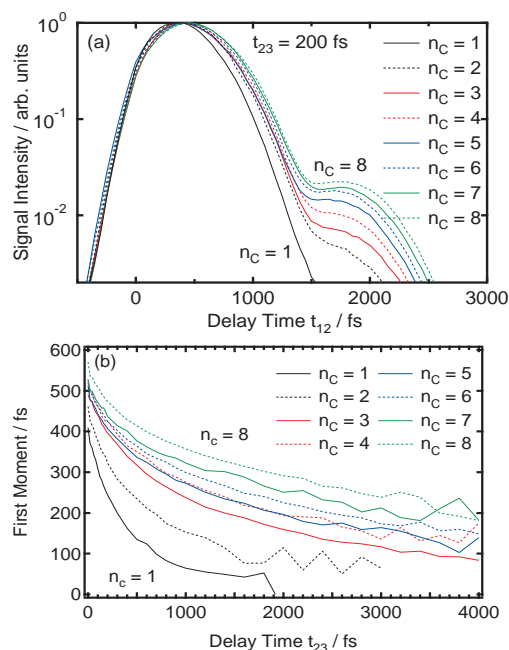


Fig. 3 (a)  $t_{23} = 200$  fs における 1 級アルコール中の  $\text{SCN}^-$  反対称伸縮振動の光子エコーシグナル. (b) 1 級アルコール中の反対称伸縮振動の光子エコーシグナルの  $t_{12} = 0$  まわりの 1 次モーメントであり, エコーシグナル強度を  $I(t_{12}, t_{23})$  とすると,  $\frac{\int_{-\infty}^{\infty} t_{12} I(t_{12}, t_{23}) dt_{12}}{\int_{-\infty}^{\infty} I(t_{12}, t_{23}) dt_{12}}$  と定義される.  $n_C$  は溶媒に用いた 1 級アルコールの炭素数を表す.