

超高速振動分光による水溶液中の酢酸イオンの振動ダイナミクス

(神戸大・分子フォト¹ CREST/JST²) ○伴野 元洋¹ 太田 薫¹ 富永 圭介^{1,2}

【序】溶液中の化学反応は、溶質・溶媒間相互作用によって大きな影響を受ける。したがって、詳細な化学反応機構の議論を行うには、分子間相互作用に関する知見を得ることが非常に重要である。我々はこれまで、水溶液中での中性の酢酸分子のカルボニル基と水分子との相互作用を、超高速赤外分光法を用いて研究した¹。その結果、水溶液中で酢酸分子は、異なる二種類の水分子との錯体を形成することを見出した。一方、多くのカルボキシル基を持つ化合物は、水溶液中で電離しカルボン酸アニオンとして存在する。したがって、水溶液中での酢酸アニオンと水分子との相互作用についての知見を得ることは、中性酢酸分子の場合と同様に重要である。本研究では、水溶液中での酢酸アニオン COO⁻ 非対称伸縮振動ダイナミクスを、超高速赤外分光法を用いて観測した。

【実験】Ti:sapphire 再生増幅器の出力で光パラメトリック増幅器を励起し、得られたシグナル光・アイドラー光の差周波(中心波数 1560 cm⁻¹)を光源として、赤外ポンプ・プローブ分光を行った。試料を透過したプローブ光は分光器で分散し、32チャンネルMCTアレイ検出器で強度を観測した。試料として0.3 M 酢酸ナトリウム重水溶液を用いた。

【結果・考察】試料の定常赤外吸収スペクトル中に、1560 cm⁻¹に COO⁻ 非対称伸縮振動に由来する吸収バンドが観測された。このバンドを励起して得られた時間分解赤外差スペクトルを図1に示す。1568 cm⁻¹を中心とした定常吸収バンドの褪色と、1542 cm⁻¹を中心とした $\nu=2\leftarrow 1$ の遷移に対応する過渡吸収バンドが観測された。1568、1550、1542 cm⁻¹での吸光度変化の遅延時間依存性を図2に示す。これらの遅延時間依存性には、複数の指数関数的に減衰する成分のほか、振動する成分が遅延時間 1 ps 以下の早い時間領域で観測された。この波数分解ポンプ・プローブ信号を、二つの指数関数の和でグローバルフィッティング解析した結果、速い減衰成分と遅い減衰成分の時定数は、それぞれ 180 fs、2.5 ps となった。それぞれの減衰成分のスペクトルを図3に示す。180 fs で減衰する成分のスペクトルは 2.5 ps で減衰する成分のスペクトルよりも低波数側に観測されたことから、この二つの成分は、酢酸イオンが二つの異なる構造を持つことに由来すると考えられる。

また、波数分解ポンプ・プローブ信号からグローバルフィッティングで得られた二つの減衰成分を引いた残差をフーリエ変換し、早い時間領域に観測された振動成分のパワー

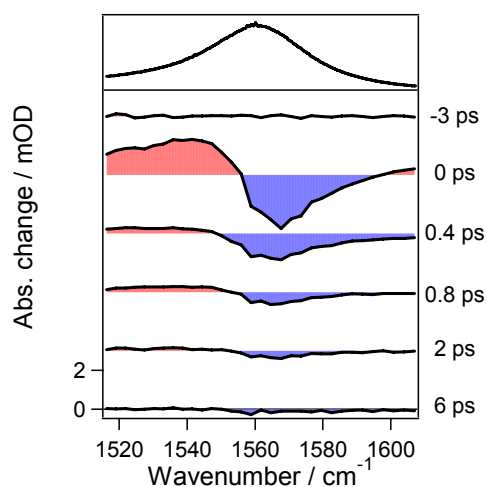


図1.各遅延時間での赤外吸収差スペクトル
最上段は定常赤外吸収スペクトル

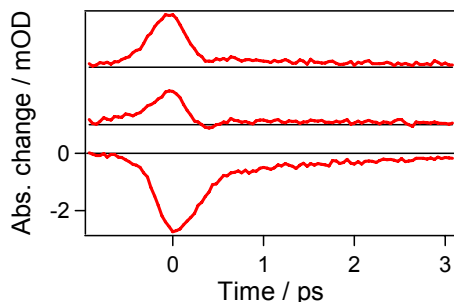


図2.1542(上), 1550(中), 1568(下) cm⁻¹での吸光度変化の遅延時間依存性

スペクトルを導出した。横軸にプローブ波数、縦軸に各プローブ波数で観測された低振動成分のパワースペクトルをとってプロットしたものを図4に示す。その結果、プローブ波数 $1530\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ の領域のポンプ・プローブ信号に、 80 cm^{-1} 中心の低振動成分が重畳していることがわかった。この結果は、観測している COO 非対称伸縮振動と 80 cm^{-1} の低振動モードが強く結合していることを示していると考えられる。

これまでに観測した中性酢酸分子の CO 二重結合のポンプ・プローブ信号には、このような低振動成分は観測されなかった¹。これは、中性酢酸分子の CO 伸縮振動と、溶質-溶媒間水素結合振動の非調和カップリングがあまり強くないことを示していると解釈される。一方、酢酸アニオンと水との錯体として、二つの酸素原子を水分子が架橋した構造が提案されている²。このような酢酸アニオンと水との錯体では、中性酢酸分子と水との錯体と比べて、CO 伸縮振動と分子間水素結合振動とのカップリングが強くなると推察される。観測された 80 cm^{-1} の低振動成分は、この非調和カップリングによって COO 非対称伸縮振動のポンプ・プローブ信号に、アニオン-重水水素結合振動の波束の運動が重畳したものと考えられる。

この低振動モードについて詳細に調べるため、テラヘルツ時間領域分光法を用いて、 $20\sim 90\text{ cm}^{-1}$ の波数領域で重水と 3M 酢酸ナトリウム重水溶液の吸収スペクトルを観測した。得られたスペクトルを図5に示す。図5で見られるように、 20 cm^{-1} よりも高波数の領域で、溶液の吸光定数は重水の吸光定数を上回った。この結果は、酢酸ナトリウム重水溶液中に、純粋な重水には存在しない低振動モードが存在することを示している。溶液の濃度が 10 倍異なるため一概に比較はできないが、テラヘルツ波吸収スペクトルで観測された酢酸ナトリウム重水溶液の吸収バンドと、赤外ポンプ・プローブ信号で観測された低振動成分のパワースペクトルは同じ波数領域に存在していることから、これらの実験結果は、重水溶液中で酢酸イオンが重水分子と水素結合を介して強く相互作用していることを示していると考えられる。

References

1. M. Banno, K. Ohta, K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4170 (2008).
2. M. Nara, H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19812 (1996).

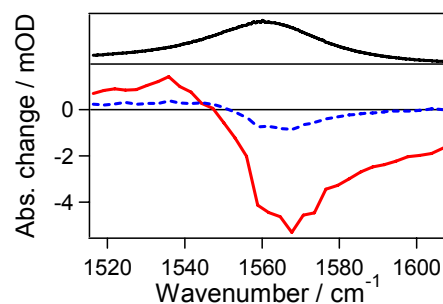


図3.グローバルフィッティングで求めた 180 fs (赤実線)、2.5 ps(青点線)の成分のスペクトル
上段は定常吸収スペクトル

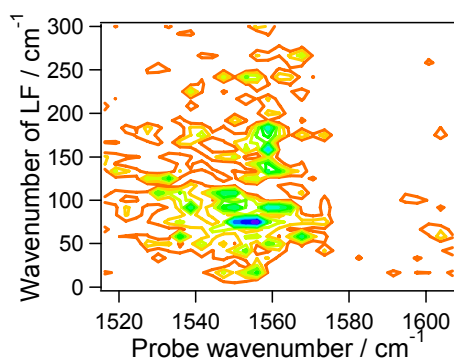


図4.振動成分の波数(縦軸)とプローブ波数(横軸)のカウンタープロット

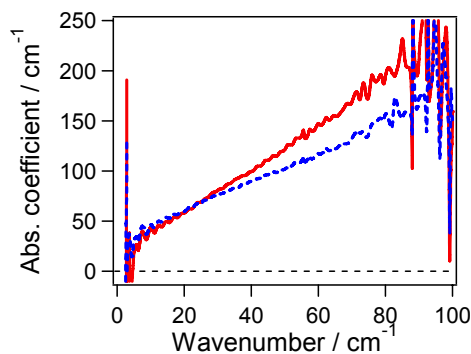


図5.3M 酢酸ナトリウム重水溶液(赤実線)と重水(青点線)のテラヘルツ波吸収スペクトル