

赤外非線形分光法による非イオン性溶質の振動分布緩和および振動数揺らぎの溶媒依存性

(1 神戸大院理, 2JST さきがけ, 3 神戸大分子フォト) ○ 田山純平¹, 太田薫^{2,3}, 伴野元洋³, 富永圭介^{1,3}

[序]

溶液中では、溶質の振動モードは周囲に存在する分子による影響を敏感に反映し、振動バンドの線形が変化するスペクトル拡散と呼ばれる現象が起こる。Anderson-Kubo の理論に基づいて、溶質分子の振動モードに対する周囲の分子からの揺動を Gauss 統計に従う確率過程として扱えば、溶質分子の振動モードの遷移振動数揺らぎの時間スケールおよび振幅とスペクトル線形との関係が得られる¹。揺らぎの時間スケールが速い極限 (均一極限) ではスペクトル線形は Lorentz 関数になり、遅い極限 (不均一極限) ではスペクトル線形は Gauss 関数になる。この関係を用いて、例えば実験的に得られた赤外吸収スペクトルに含まれる孤立モードが Lorentz 関数もしくは Gauss 関数のどちらに近い線形であるかを検討することで、振動モードの遷移振動数の揺らぎについて、その時間スケールおよび変化量がどちらの極限に近いのかという情報を得ることができる。その一方で、複数の振幅の振動数揺らぎが存在する場合、または時間的極限の仮定なしで有限の時間スケールの情報を得ることは、上記のようなスペクトル線形の解析からのみでは困難である。液相内のダイナミクスおよび液相内分子の化学的性質には複数の分子運動・分子間相互作用が複雑に関与している場合が多く、それらを理解するにはそれぞれの分子運動・分子間相互作用の寄与についての詳細な検討が必要とされることが多い。

赤外ポンプ-プローブ法および赤外フォトンエコー法は最近発展した非線形分光法の一つであり、フェムト秒の時間分解能を有する。さらに、赤外フォトンエコーシグナルの線形は遷移振動数の揺らぎを敏感に反映するため、得られたエコーシグナルの解析により遷移振動数揺らぎについての詳細な情報が得られる。これまで、我々のグループでは水素結合性溶媒および非水素結合性極性溶媒中のイオン性溶質の振動数揺らぎについて研究してきた。その結果、イオン性溶質は 100 フェムト秒オーダーおよびピコ秒オーダーの 2 種類の時間スケールで揺らいでおり、またそれぞれの揺らぎ成分の振幅の比が水素結合性溶媒と非水素結合性溶媒とは大きく異なることを見いだした。本研究では非イオン性溶質トリメチルシリルアジドの N-N-N 反対称伸縮振動の振動分布緩和および振動数揺らぎの溶媒依存性をしらべ、溶媒の分子運動および溶質-溶媒相互作用の相違がどのように溶質の振動数揺らぎに反映されるのかを研究した。溶媒にはアルコール (水素結合性溶媒)、酢酸アルキル (非水素結合性極性溶媒)、アルカン (非水素結合性無極性溶媒) を用いた。

[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を用いて 2 色の近赤外光に波長変換した後、AgGaS₂ 結晶上でそれら 2 色の近赤外光の差周波をとって中赤外光を得た。得られた

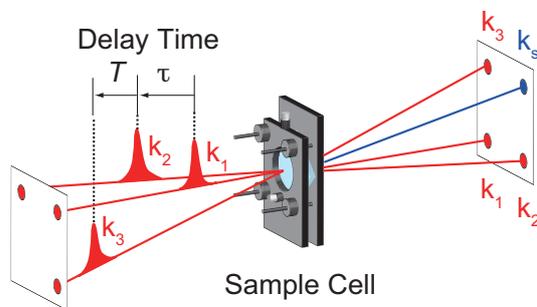


Figure 1. Experimental configuration for three-pulse IR photon echo experiments and the definition of the delay time τ and T .

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 2100 cm^{-1} に調節した。この中赤外光ビームはフォトンエコーの実験では 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 $\mathbf{k}_s (\mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3)$ 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。パルス配置および遅延時間の定義を Figure 1 に示す。

[結果と考察]

トリメチルシリルアジド/エタノール溶液の結果を Figure 2 に示す. 線形赤外吸収スペクトル (Figure 2(a)) はほぼ Lorentz 関数で再現され, 溶質は均一極限に近い環境にあることを示唆している. 続いてフォトンエコー信号 (Figure 2(b)) から, エコー信号の 1 次モーメント (Figure 2(c)) を計算した. 1 次モーメント $FM(T)$ はエコー信号の強度 $I(\tau, T)$ を用いて以下の式で表され, シグナルの重心に対応し, 近似的には揺らぎの相関関数の不均一成分 (遅い時定数の揺らぎ) に対応する².

$$FM(T) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau I(\tau, T) d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} I(\tau, T) d\tau}$$

Figure 2(b), Figure 2(c) を見てみると, シグナルは τ に対してわずかに非対称であることがわかる. これは線形赤外吸収ではほとんど判別できなかった不均一成分の存在を示唆している. このようにエコーシグナルは遷移周波数揺らぎに敏感であるため, 線形吸収スペクトルの解析では得ることの難しい詳細な情報を得ることができる. さらに 1 次モーメントは 2 - 3 ピコ秒の時定数で減衰しており, 不均一成分には 2 - 3 ピコ秒の時間スケールの揺らぎが寄与していることがわかる. 続いて赤外ポンプ-プローブの測定から得られた回転緩和時間および振動分布緩和時間を用い, 吸収スペクトルおよびエコーシグナルのシミュレーションから以下の関数形の揺らぎの相関関数 $\langle \Delta\omega(t)\Delta\omega(0) \rangle$ のパラメータを決定した.

$$\langle \Delta\omega(t)\Delta\omega(0) \rangle = \sum_{i=1}^2 \Delta_i^2 \exp(-t/\tau_i) + \Delta_{\infty}^2$$

無極性溶媒であるアルカン中では, エコーシグナルの線形は遅延時間 T に対してほとんど変化しなかった. これは, エタノール中に見られた数ピコ秒の時間スケールの揺らぎは存在しないことを意味すると考えられる.

加えて, 全ての溶媒中で観測された準静的な不均一成分について, 低温赤外吸収スペクトルおよび量子化学計算を行い, その由来およびエコーシグナルへの寄与について考察を行った. 講演では, 振動数揺らぎの溶媒依存性, および無極性溶媒中における振動数揺らぎ³ について議論したい.

[参考文献]

- ¹ (a) P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9** 316 (1954), (b) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 935 (1954)
² (a) M. Cho, J.-Y. Yu, T. Joo, Y. Nagasawa, S. A. Passino, and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11944 (1996)
 (b) W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 53 (1996)
³ (a) M. Berg, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 17 (1998), (b) M. Berg, and H. W. Hubble, *Chem. Phys.*, **233**, 257 (1998)

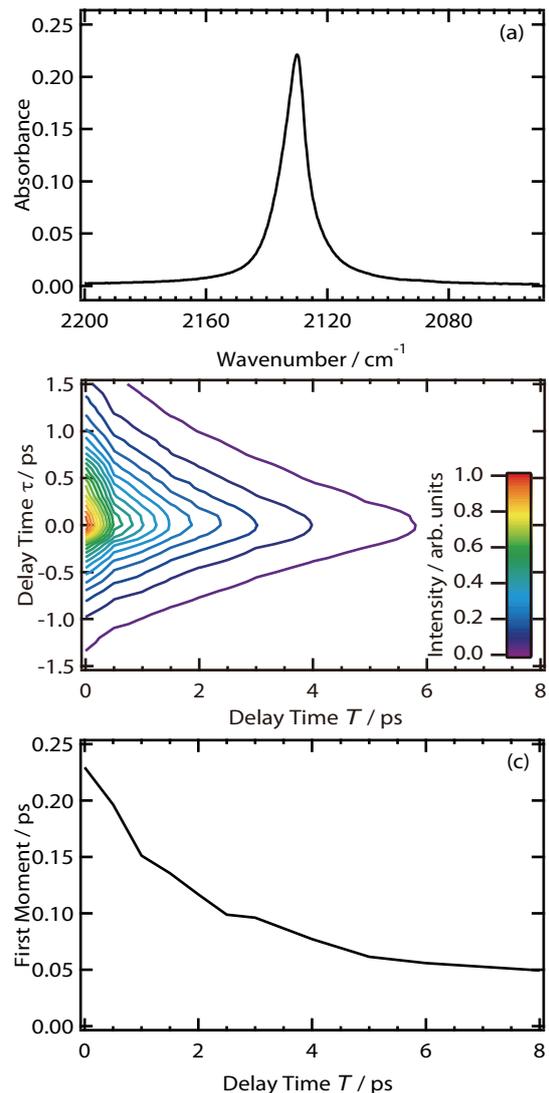


Figure 2. (a) The linear IR absorption spectrum of trimethylsilyl azide in ethanol. (b) Three-pulse IR photon echo signal of trimethylsilyl azide in ethanol. (c) The Slice of the echo signal of trimethylsilyl azide in ethanol at $t_{23} = 1, 3, 5$ ps, respectively. (d) The first moments of the echo signal of trimethylsilyl azide in ethanol.