

非プロトン性溶媒のフェムト秒ダイナミクス

(千葉大院融合科学)

○城田 秀明, 藤澤知績, 深澤宏紀, 西川恵子

【緒言】

溶液中での反応素過程は、溶質近傍の溶媒の揺らぎが大きくかかわっている。そのため、溶液および溶媒のダイナミクスを観測することは、反応素過程の分子論的な描像を得る上でも非常に重要である。フェムト秒の溶媒ダイナミクスの研究は、1980年代後半より非常に盛んに行われているが¹⁻³⁾、純粋な液溶媒の分子ダイナミクスに関する報告は、溶媒ダイナミクスに関する報告に比べ少ない。また、液体の分子間振動ダイナミクスに関して、その全体的な理解、スペクトルの解釈、バルク物性との相関については未だ明確に示されていない。そこで、本研究では、シンプルな液体の分子間振動ダイナミクスについて、これらの疑問を明らかにすることを試みるため、40種類の非プロトン性溶媒(20種類の非芳香族液体、20種類の芳香族液体)の超高速ダイナミクスをフェムト秒ラマン誘起カー効果分光(Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy: RIKES)で測定した⁴⁾。

【実験】

フェムト秒 RIKES の装置は既に報告されているデザイン⁵⁾に基づいて作製したものであり^{4,6)}、装置応答時間は半値幅で約 30 フェムト秒である。RIKES による測定実験は、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で行った。試料の 40 種類の非プロトン性溶媒は、市販で手に入るものを新規に購入し、未開封のものを用いた。石英セル (3 mm の光路長) にサンプルを入れる際に、 $0.2 \mu\text{m}$ および $0.02 \mu\text{m}$ のフィルターを通した。粘度の測定には電磁石によるピストン型粘度計を、密度には振動管型密度計を、表面張力にはデュヌイの輪環型張力計をそれぞれ用いた。

【結果と考察】

Figure 1 に(a) 塩化メチレンと(b) ベンズニトリルの Kerr 信号の時間軌跡をフーリエ変換して得られた Kerr スペクトルを例として示す。Figure 1 の振動ダイナミクスを強調するために、拡散的な分子の reorientation に関するダイナミクスの寄与は取り除いている。スペクトルの線形解析には、非対称型のガウス関数 (青) と Ohmic 関数

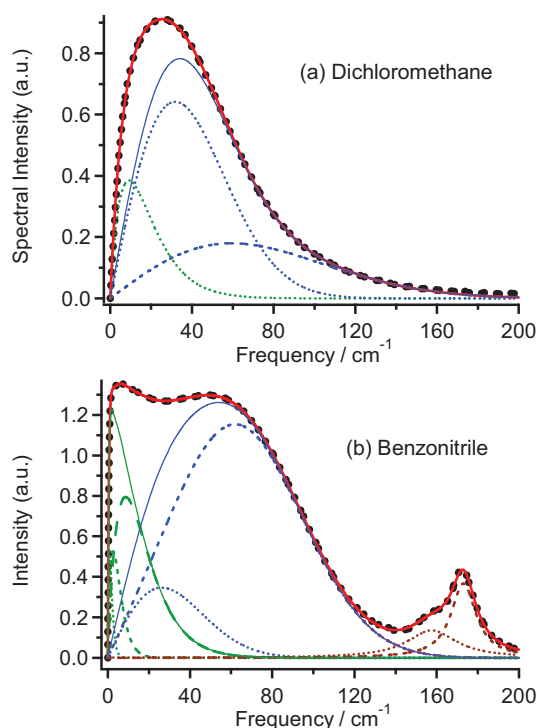


Figure 1. Low-frequency Kerr spectra of (a) methylene chloride and (b) benzonitrile. Black dots denote the data, red lines denote the entire fits, green broken lines denote Ohmic functions, blue lines denote anti-symmetrized Gaussian functions, orange lines denote Lorentzian functions. Green solid lines denote sum of Ohmic functions and blue solid lines denote sum of anti-symmetrized Gaussian functions.

$(\omega \exp(-\omega/\omega_0))$ (緑) の和を用いている。ベンゾニトリルに見られるように、分子内振動の寄与はローレンツ型関数を線形解析に加えている。また、スペクトルの特性周波数として、スペクトルの一次モーメント ($M_1 = \int \omega I(\omega) d\omega / \int I(\omega) d\omega : \int I(\omega) d\omega = 1$) を求めた。その他の溶媒についても同様の質のフィットを行うことができた。

線形解析で用いている Ohmic 関数は overdamp した形状をしており、非対称型ガウス関数は underdamp した形状をしている。幅の広い分子間振動スペクトルの形状を解釈するために、それぞれの関数の和の形状のピークと幅のプロットを行った (Figure 2)。Figure 2 から明らかなように、芳香族分子液体では Ohmic 関数成分と非対称型関数成分のピークが離れており、分子間振動スペクトルは bimodal な形状を示すことが分かった。これは、芳香族分子にはフラットで大きな芳香環があるために、その環由来の振動があること、もしくは、その特異な形状を持つ環のために分子間振動において motional narrowing が起こりにくくなることなどの理由が考えられる。

バルクの性質との比較であるが、幅広いスペクトルの特性周波数として M_1 で検討を行った。Figure 3 に、 M_1 と表面張力 γ を密度 d で割ったものの平方根をとったもののプロットを示した。Figure 3 に示すように、これらの間にはゆるやかな相関があることが明らかになった。調和振動子の周波数 ω は $(1/c\pi)(k/\mu)^{1/2}$ (c : 光速, k : ばね定数, μ : 換算質量) で表わされるので、液体の分子間振動についてシンプルな調和振動子に基づいて考えると、微視的な (近距離の) 分子間相互作用を反映する分子間振動は、表面張力としてあらわれるバルクな分子間相互作用と関係があることを意味している。

【謝辞】

本研究は、文部科学省による科学研究費補助金 (19559001, 21685001 (HS) and 17073002 (KN)) および日揮・実吉奨学会の研究助成金 (HS) により研究を行うことができました。感謝いたします。

【参考文献】

- (1) P. F. Barbara, W. Jarzeba, *Adv. Photochem.* **1991**, *15*, 1.
- (2) K. Yoshihara, K. Tominaga, Y. Nagasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 696.
- (3) M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311.
- (4) H. Shirota, T. Fujisawa, H. Fukazawa, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- (5) D. McMorro, W. T. Lotshaw, G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1988**, *24*, 443.
- (6) H. Shirota, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 044514.

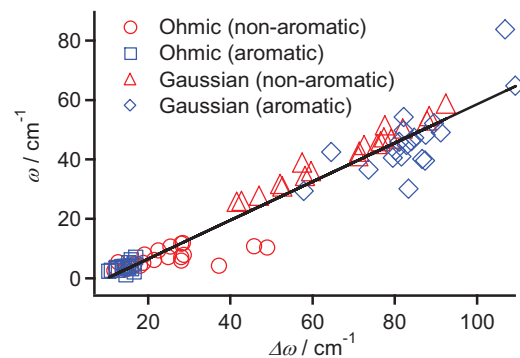


Figure 2. Plots of peak frequency ω vs. width $\Delta\omega$.

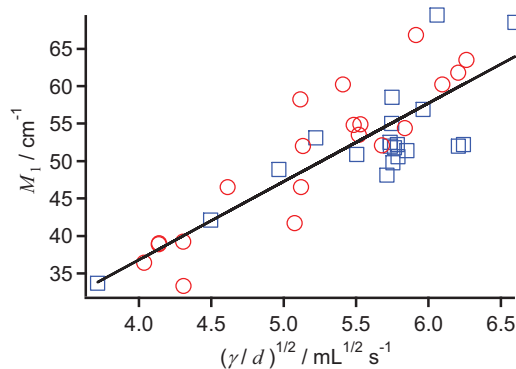


Figure 3. Plots of (a) M_1 vs. $(\gamma FW)^{1/2}$ and (b) M_1 vs. $(\gamma d)^{1/2}$. Blue denotes aromatic liquids and red denotes non-aromatic liquids.