

2P031

ポンプ-プローブ法をベースとした2次元赤外分光法による溶液中での構造揺らぎの計測

(JST さきがけ¹、神戸大分子フォト²、神戸大院理³) ○太田 薫^{1,2}、田山 純平³、富永 圭介^{2,3}

[序] 赤外領域の振動スペクトルは溶質分子の構造変化や溶質-溶媒間の分子間相互作用を鋭敏に反映するため、分子構造に立脚したという観点から、溶液中の振動ダイナミクスを議論することができる。我々はこれまで、超短赤外パルス光を用いた3-パルスフォトンエコー法により、単純なイオン (N_3^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ など) をプローブとして、極性溶媒中での振動数の揺らぎの計測を行ってきた。赤外フォトンエコー法の計測から、振動数の揺らぎの相関関数は、100 フェムト秒以下の非常に速い減衰と数ピコ秒の遅い減衰で特徴付けられることを明らかにした。特に、プロトン性溶媒中では、遅い減衰成分の割合が大きく、水素結合の解離や生成に伴う溶媒和構造の変化による寄与が重要な役割を果たしていると考えられる。このため、赤外吸収スペクトルの線幅は非プロトン性の溶媒中に比べて、広がっている。しかし、観測しているフォトンエコー法の信号は、時間に対して積分した量を観測しているため、水素結合ダイナミクスに対する振動数変化を直接観測しているわけではない。本研究では、ポンプ-プローブ法をベースとした2次元赤外分光法の測定系を構築し、溶液中での構造揺らぎの計測を試みた。これまでの2次元赤外分光法の測定では主に、2重共鳴をベースとしたポンプ-プローブ法とヘテロダイン検出をベースとしたフォトンエコー法が用いられてきた。特に、ヘテロダイン検出をベースとした非同軸入射のフォトンエコー法の実験では、赤外光を4つに分け、フォトンエコー信号と局所発振光の干渉を計測する必要があるため、測定系が複雑となり、実験が難しくなるといった欠点がある。ここでは、2つの手法の中間に位置する手法、つまり、光学配置が単純でかつ時間、波数分解能が良い測定系を構築することを目指した。

[実験] 2次元赤外分光法の実験では、サブピコ秒の時間幅を持つ赤外パルス光をまず3つに分け、そのうち2つをポンプ光、残りをプローブ光とした。2つのポンプ光は光学遅延路に通した後、ビームスプリッターで再び同軸に重ねた。同軸にしたポンプ光とプローブ光はサンプル位置で交差させ、透過したプローブ光は分光器に導入し、マルチチャンネル赤外検出器でその強度を測定した。ここで2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム (τ)、2番目のポンプ光とプローブ光の遅延時間をポピュレーションタイム (T) と定義する。2次元赤外スペクトルの測定では、ある特定のポピュレーションタイムに対して、コヒーレンスタイムをスキャンしながら、プローブ光の強度変化をモニターした。また、同軸にしたポンプ光のインターフェログラムを計測することにより、光学遅延ステージのキャリブレーションを行った。

[結果と考察] まず、モデル系として、重水中での N_3^- の反対称伸縮振動モードに対して、測定を行った。図1にプローブ光強度の時間変化を示す。観測された信号では、通常の赤外過渡吸収スペクトルの場合と同様に、 $v=1-2$ 遷移の寄与が非調和性のため、 $v=0-1$ 遷移に比べて 25 cm^{-1} ほど低波数側に現れていることがわかる。また、コヒーレンスタイムに対して、信号が激しく振動していることがわかる。この振動している成分はフォトンエコー法による寄与である。さらに、信号には通常のポンプ-プローブ信号の成分がオフセットとして観測されている。この実験配置では、2つのポンプ光はサンプルに対して、同軸に入射させているため、フォトンエコー信号はプローブ光と同じ方向に出射される。このため、プローブ光が局所発振光としての役割を果たすことにより、フォトンエコー信号や通常のポンプ-プローブ信号をヘテロダイン検出していることになる。図2に、この信号を時間領域から波数領域にフーリエ変換した結果を示す。フォトンエコー信号と通常のポンプ-プローブ信号の振動数は大きく異なるため、両者の寄与は波数領域にフーリエ変換することで容易に分離できる。ポピュレーションタイムが0ピコ秒では、2次元赤外スペクトルは対角方向に傾いているが、1ピコ秒ではその傾きが小さくなっていることがわかる。この対角方向への傾きは不均一性の大きさを表し、その結果を詳しく解析することにより、振動数の揺らぎの相関関数に関する情報を得ることができる。実験から、これまでのヘテロダイン検出をベースとした非同軸入射のフォトンエコー法に比べて、2次元スペクトルを短時間に測定することが可能であることがわかった。講演では、溶質-溶媒間の水素結合ダイナミクスが重要な役割を果たすメタノール中の SCN^- の2次元赤外スペクトルの測定結果と合わせて、振動数の揺らぎのメカニズムについて、詳しく議論したい。

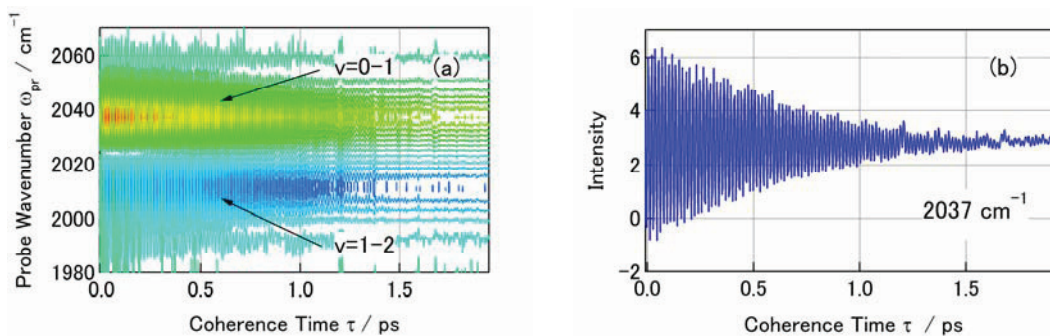


図1 重水中の N_3^- の反対称伸縮振動モードに対して実験を行ったときのプローブ光強度の時間変化 (a) すべての波数に対してプロットしたデータ (b) 2037 cm^{-1} におけるデータ

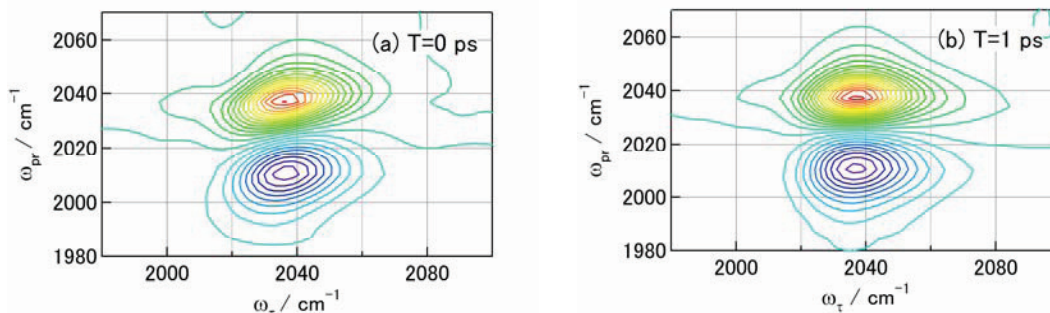


図2 重水中の N_3^- の反対称伸縮振動モードの2次元赤外スペクトル (a) $T=0 \text{ ps}$, (b) $T=1 \text{ ps}$