

中赤外ポンプ・プローブ分光法による水の分子振動緩和現象の観測

(農工大・工1, JST さきがけ²⁾ ○藤岡 幸¹, 芦原 聡^{1,2}

【序】

液相の水の中では、水素結合ネットワークが高密度に張り巡らされており、その構造は絶えず揺らいでいる。構造の揺らぎや分子振動緩和、分子の再配向といった水素結合ネットワークのダイナミクスは、水の中で起こる様々な反応に大きな影響を与えている。特に水の分子振動緩和は、水の熱平衡化ダイナミクスを決定づけ、水の中で起こる化学反応の反応熱の素早い散逸をつかさどる現象である。それゆえ、その解明は、生命現象を理解する上で明らかにすべき重要な課題といえる。近年の赤外非線形分光法の進展により、水のダイナミクスに関する実験研究が進展した[1-7]。これまでに、OH伸縮振動モードの励起寿命およびその温度依存性が明らかにされてきた[1]。また、このOH伸縮振動モードに関しては、分子間の共鳴的なエネルギー移行が100 fs以内に起こり[2,3]、スペクトル拡散が50 fsで起こることが示された[3,4]。

OH変角振動は分子内振動としては最も低い振動数をもち、そのエネルギーの移行先は分子間振動モードに限られる。つまり、一分子に局在する振動エネルギーを水素結合ネットワークへ放出する窓口としての役割を担っている。その励起寿命は水素結合の強さ、ひいては温度に依存すると考えられるが、過去の報告は室温での励起寿命に限られる[5,6]。我々は液相における水分子のOH変角振動モードに関して、励起寿命の温度依存性を明らかにすることを目的として研究を進めている。本目的のため、中赤外ポンプ・プローブ分光測定系を構築し、 H_2O 過渡吸収スペクトルを測定した。

【実験方法】

超純水 H_2O をサンプルとし、中赤外フェムト秒パルスによるポンプ・プローブ分光測定を行った。中心波数 1650 cm^{-1} (波長 6060 nm) のポンプ光で振動励起状態 ($v=1$) へ励起する。プローブ光の吸収変化は図1に示す三種類が想定される。すなわち、 $v=0 \rightarrow 1$ 遷移に共鳴する波数 1650 cm^{-1} 付近では、吸収飽和と誘導放出のために吸収が減少する。また、 $v=1 \rightarrow 2$ 遷移に共鳴する低波数領域 (1560 cm^{-1} 付近) では、 $v=1 \rightarrow 2$ 遷移のために吸収が増加する。

作製した光学系を図2に示す。Ti:Sapphire再生増幅器の光パルス(繰り返し周波数 1 kHz 、パルス幅 50 fs 、中心波長 800 nm) をカスケード下方変換によって中赤外パルス(エネルギー $3 \mu\text{J}$ 、パルス幅 100 fs 、中心波長 6060 nm) に変換する。ウェッジプレートでポンプ光・プ

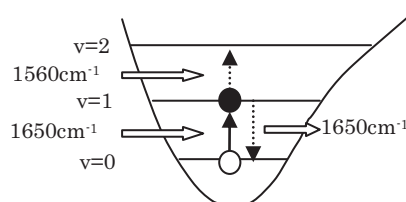
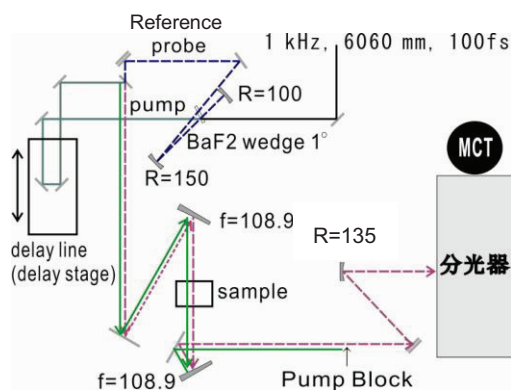
図1 H_2O の変角振動のエネルギー準位

図2 中赤外ポンプ・プローブ分光測定系

プローブ光・リファレンス光に分ける。プローブ光・リファレンス光の遅延時間は移動ステージで任意に設定する。集光位置でのポンプ光のビーム径は 73 μm 、プローブ光・リファレンス光のビーム径は 60 μm である。サンプルを透過したポンプ光は 500 Hz 周期で動作するチョッパーで 2 回に 1 回をブロックする。プローブ光とリファレンス光を分光器に入射して、各々のスペクトル強度を 32 素子 \times 2 列のマルチチャンネル HgCdTe 検出器で測定する。過渡吸収信号を、

$$\Delta A = -\log\left(\frac{I(\omega) I_0^{(R)}(\omega)}{I_0(\omega) I^{(R)}(\omega)}\right) \quad (1)$$

によって計算することで内在するパルスの揺らぎを取り除く。ここでチョッパーでポンプ光をブロックしていないときのプローブ光のスペクトル強度を $I(\omega)$ 、ブロックしているときのスペクトル強度を $I_0(\omega)$ とする。リファレンス光についても同様に $I^{(R)}(\omega)$ 、 $I_0^{(R)}(\omega)$ とする。

サンプルのウィンドウとして厚み 270 nm のシリコンナイトライド Si_3N_4 を、スペーサーとして厚み 5 μm のテフロンシートを使用した。温度制御は、ペルチェ素子を銅製のサンプルホルダーに密着させることにより行った。

【結果と考察】

中心波数 1650 cm^{-1} のポンプ光でサンプルを励起した際の、過渡吸収信号を波数 1530 cm^{-1} から 1700 cm^{-1} にわたって測定した。室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) における測定の結果を、図 3 に示す。波数 1650 cm^{-1} では $\nu = 0 \rightarrow 1$ の吸収飽和と $\nu = 1 \rightarrow 0$ の誘導放出に起因する吸収の減少が、それよりも低波数の領域では $\nu = 1 \rightarrow 2$ 遷移に起因する吸収増加が観測できた。その吸収変化は 200 fs 程度で消失し、その後、温度上昇に起因する吸収変化が 1 ps 程度の時間スケールで現れている。これらの結果は文献[5, 6]と整合する。今後、この吸収変化ダイナミクスの温度依存性を調べる。

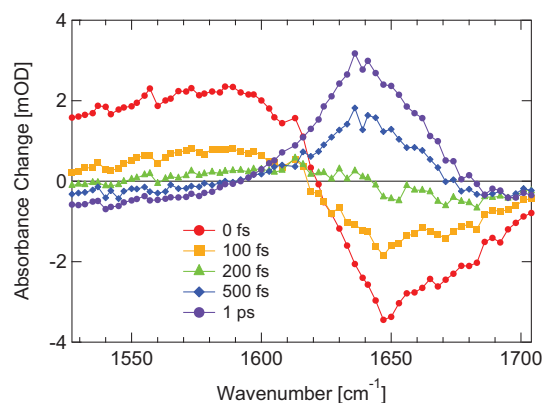


図 3 水分子変角振動緩和の過渡吸収信号

参考文献

- [1] A.J. Lock and H.J. Bakker, *J. Chem. Phys.* 117, 1708 (2002).
- [2] M.L. Cowan, B.D. Bruner, N. Huse, J.R. Dwyer, B. Chugh, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, and R.J.D. Miller, *Nature* 434, 199 (2005).
- [3] D. Kraemer, M. L. Cowan, A. Paarman, N. Huse, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, and R.J.D. Miller, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 105, 437 (2008).
- [4] S. Woutersen and H.J. Bakker, *Nature* 402, 507 (1999).
- [5] N. Huse, S. Ashihara, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 404, 389 (2005).
- [6] O.F.A. Larsen and S. Woutersen, *J. Chem. Phys.* 121, 12143 (2004).
- [7] S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E.T.J. Nibbering and T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* 111, 743 (2007).