

1P024

赤外非線形分光法による水溶液中における金属錯体の振動ダイナミクスの研究

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト², JST さきがけ³)

○相川 京子¹, 田山 純平², 伴野 元洋², 太田 薫^{2, 3}, 富永 圭介^{1, 2}

【序】溶質分子の振動スペクトルには分子運動や液体構造に関する情報が含まれている。液体中の分子の動的挙動はフェムト秒からピコ秒の時間スケールで特徴付けられ、それらを定量的に調べるために、近年超短パルスレーザーによる非線形分光法を用いた詳細な解析が行われている。本研究では水中の $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ (以降 NR と略す)の NO 伸縮振動モードに注目し、非線形分光法を用いて振動エネルギー緩和、回転緩和、および振動数揺らぎ等の振動ダイナミクスについての詳細な議論を行うことを目的とした。特に温度依存性および重水素効果を調べ、溶質分子の振動の動的挙動に及ぼす溶媒の影響を検討する。

これまでに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ や N_3^- を溶質とした系について同様の研究が行われてきた。^{1,2} NR を溶質とした利点は以下の 2 つである；(1) NO 伸縮振動の振動エネルギー準位は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の CN 伸縮振動とは異なり縮重していないため非線形信号の解析が容易であり、また回転緩和について調べることが可能である。(2) NR は N_3^- に比べて振動エネルギー緩和時間 T_1 が長いと予測されるため、非線形分光法を用いてより遅い時間スケールの分子運動を探ることが可能である。本研究で溶媒に用いた水は水素結合ネットワークを形成する液体であり、ネットワークの構造揺らぎに対応する運動が 1000 cm^{-1} 付近まで及ぶ。³ また、水の分子運動を特徴づける時間スケールは数十フェムト秒から数十ピコ秒と幅広くなる。特に、数ピコ秒より遅い時間スケールの分子運動は水素結合ネットワークの構造揺らぎ等の集団的運動であるとされている。本研究では、ポンプ-プローブ分光法から振動エネルギー緩和時間 T_1 と回転緩和時間 T_R を、3-パルスフォトンエコー法から振動数揺らぎの時間相関関数を得る。

【実験】赤外ポンプ-プローブ測定では、チタンサファイア再生増幅器からの出力を自作の光パラメトリック増幅器を用いて二色の近赤外光に変換し、 AgGaS_2 結晶中で差周波発生から得た中赤外パルス光を光源とした。得られた中赤外パルスを二つに分け、ポンプ光とプローブ光として使い、試料を透過したプローブ光は MCT マルチチャンネル検出器(32 チャンネル)によって検出した。用いたパルスのパルス幅は約 150 fs, 中心波数は NR の NO 伸縮振動のピーク波数付近(1880 cm^{-1})とした。

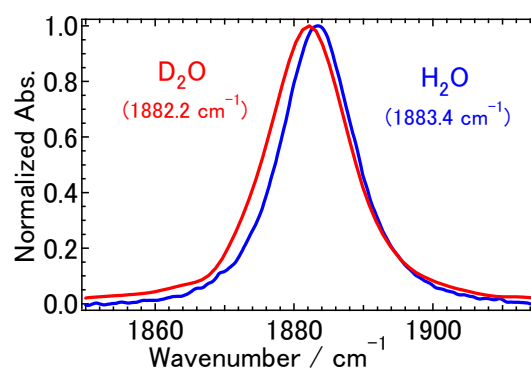


図 1 293 K における NR の NO 伸縮振動の吸収スペクトル。括弧内はピーク波数。

【結果と考察】 図 1 に 293 K における H_2O 中および D_2O 中での NR の NO 伸縮振動バンドの吸収スペクトルを示す。中心波数および半値全幅はそれぞれ、 H_2O 中で 1883.4 cm^{-1} , 12 cm^{-1} , D_2O 中で 1882.2 cm^{-1} , 14 cm^{-1} であり、両溶媒において温度を 283 - 323 K の範囲で 10 K ごとに変化させたとき、中心波数および半値全幅のどちらにも大きな変化は見られなかった。

図 2 (a) に 293 K における H_2O 中 NR の NO 伸縮振動バンドの波数分解ポンプ-プローブ信号を示す。負の吸光度変化は $\nu=1-0$ 遷移、正の吸光度変化は $\nu=2-1$ 遷移に対応する。それぞれの遷移の中心波数の差は 23.9 cm^{-1} であり、NO 伸縮振動の非調和性を表わす。また、図 2 (b) は H_2O 中 NR の NO 伸縮振動の $\nu=2-1$ 遷移である 1860 cm^{-1} における T_1 の温度依存性を表わす。

得られた T_1 は 293 K において H_2O 中では 7.7 ps , D_2O 中では 30.5 ps であった。 H_2O では変角振動のバンドが 1650 cm^{-1} 付近に、変角振動と衝振運動の結合音のバンドが 2015 cm^{-1} 付近に存在する。 D_2O の対応するバンドは H_2O よりおよそ 400 cm^{-1} 低波数側に位置し、NR の NO 伸縮振動のピーク波数における溶媒の吸光度を比較すると、 H_2O は D_2O の 1.8 倍の値を持つ。すなわち、NR の NO 伸縮振動モードは、 H_2O の変角振動や衝振運動、あるいはそれらの結合音と強く結合するため、 H_2O 中の方が D_2O 中よりも振動エネルギーの緩和が速くなると考えられる。また、図 2 (b) に示したように、 H_2O 中での T_1 は温度を 273 K から 323 K まで変化すると 18% 小さくなった。類似の結果は、 D_2O 中の N_3^- の反対称伸縮振動の T_1 についても観測されている。² これらの実験結果は、温度上昇に伴い水分子の運動が熱的に活性化され、水素結合ネットワークの構造揺らぎによる NR の NO 伸縮振動モードへの摂動が大きくなることを示していると考えられる。

【参考文献】

- ¹ K. Ohta, H. Maekawa, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1334 (2004).
- ² J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (2010).
- ³ I. Ohmine and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **32**, 741 (1999).

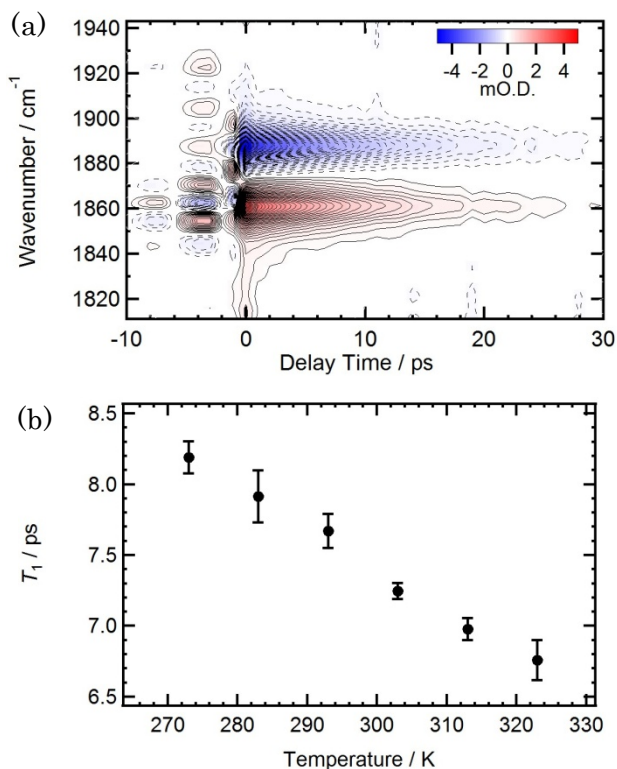


図 2 (a) 293 K における H_2O 中 NR の NO 伸縮振動の波数分解ポンプ-プローブ信号。ここで、等高線の間隔は 0.1 mO.D. である。また、赤は正、青は負の吸光度変化を表わす。(b) H_2O 中 NR の NO 伸縮振動の 1860 cm^{-1} における T_1 の温度依存性