

### 3P029

## フェムト秒時間分解赤外吸収異方性測定による溶液中の分子環境プロービング

(東大院・理\*, NCTU 分子科学研究所\*\*) ○加藤拓也\*, 濱口宏夫\*\*\*

### 【序】

化学反応の機構やダイナミクスは分子科学の分野においてひとつの重要な研究対象となっている。化学反応は溶液反応がその大部分を占めるが、溶液中では溶質分子が絶えず周辺の溶媒分子と相互作用をしており、この相互作用によるゆらぎが化学反応に大きく影響を及ぼす。そのため、溶液反応の物理化学的理解には溶質・溶媒間の相互作用に関する知見が欠かせない。これまで本研究室では、溶存二酸化炭素の赤外吸収バンド形解析により、振動・回転緩和過程を測定し、溶液中の分子環境プロービングを試みてきた。その結果、図1に示すように溶液中の二酸化炭素分子の逆対称伸縮振動バンドは中心波数が等しく幅の異なる2種のローレンツ関数(幅  $3.2\text{ cm}^{-1}$  および  $14\text{ cm}^{-1}$ ) によってのみ再現されることが分かった。このことにより、2つの異なる緩和過程の存在が示唆された。本研究では、これらの過程をより詳細に検討するため、時間分解分光法によるアプローチを行った。

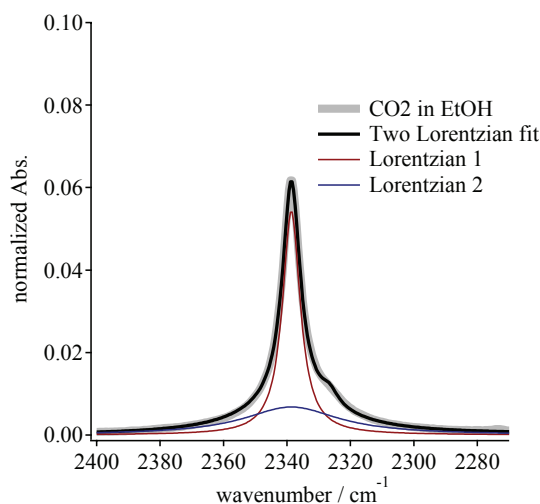


図1：定常赤外吸収スペクトル

### 【実験】

回転緩和を直接調べる手法として、極短光パルスにより溶液中に一時的な光学的異方性を発生させ、その時間減衰を測定する方法がある。本研究では、ポンプ・パルス、プローブ・パルスともに赤外光を用いるフェムト秒時間分解赤外分光装置を開発し、これを用いて赤外吸収異方性の時間変化を測定した。

図2に今回開発した時間分解赤外分光装置のブロック図を示す。Ti:Sapphire増幅器(Quantronix: Integra-C) / 光パラメトリック増幅器(Coherent: OPerA)により発生された2色のフェムト秒近赤外光パルス(パルス幅： $< 130\text{ fs}$ )はAgGaS<sub>2</sub>結晶により赤外光パルス( $2400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ )に変換される。その後、赤外光パルスはポンプ・パルス、プ

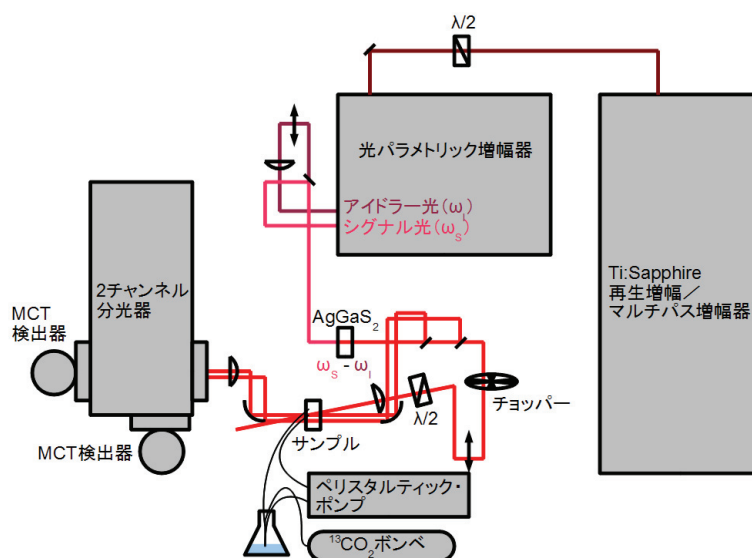


図2：フェムト秒時間分解赤外分光装置のブロック図

プローブ・パルス, 参照パルス (パルス毎の強度揺らぎ補正用) としてそれぞれ用いられる. 目的に応じてポンプ・パルスは半波長板によって偏光面を回転させることができる. プローブ・パルス, 参照パルスは分光器で波長分散した後に, HgCdTe (MCT) 検出器によって検出される. 得られた信号はボックスカー積分器で積分された後に, PC に取り込まれ, 自作プログラムによって解析される.

試料としてエタノール中の  $^{13}\text{C}$  置換 (99%) 二酸化炭素を用いた.  $^{13}\text{C}$  置換二酸化炭素を用いたのは, 大気中の二酸化炭素による赤外光パルスの吸収の効果を避けるためである. 試料溶液は自作のセル中をペリスタルティック・ポンプにより循環させた. また, 試料溶液中の二酸化炭素濃度を一定にするために, 常に二酸化炭素バブリングを行った.

### 【結果と考察】

図 3 に二酸化炭素分子の逆対称伸縮振動バンドの過渡赤外吸収時間変化を示す (●と○はそれぞれポンプ・パルスとプローブ・パルスの偏光面が平行配置と垂直配置における測定値). 両配置において, 0 ps 付近での急速な吸収の減少とそれに続く緩やかな回復が観測された.

光学的異方性の指標として吸収の異方性  $r(t)$  を用いた

$$r(t) = \frac{\Delta A_{//}(t) - \Delta A_{\perp}(t)}{\Delta A_{//}(t) + 2\Delta A_{\perp}(t)}$$

ただし,  $\Delta A_{//}(t)$  と  $\Delta A_{\perp}(t)$  はそれぞれ平行配置と垂直配置における過渡吸光度変化である. 図 4 に異方性  $r(t)$  の時間変化を示した. 測定値は 2 種の指数関数 (時定数  $0.32 \pm 0.02$  ps,  $28 \pm 13$  ps) の和によってフィットされた. このように, エタノール中の二酸化炭素分子には複数の回転緩和過程が存在することが示唆された.

2 種の指数関数のうち, 短い時定数のものは周波数領域では太いバンド幅を持つローレンツ関数 (実測値  $14 \text{ cm}^{-1}$ ) と対応する. 一方, 長い時定数のものは周波数領域では  $1 \text{ cm}^{-1}$  以下のバンド幅に対応し, 実測スペクトルにはほとんど反映されていないものと考えられる. 今後, 別の溶媒においても同様の測定を行い, 回転緩和過程に関してさらに詳細な検討を行う予定である.

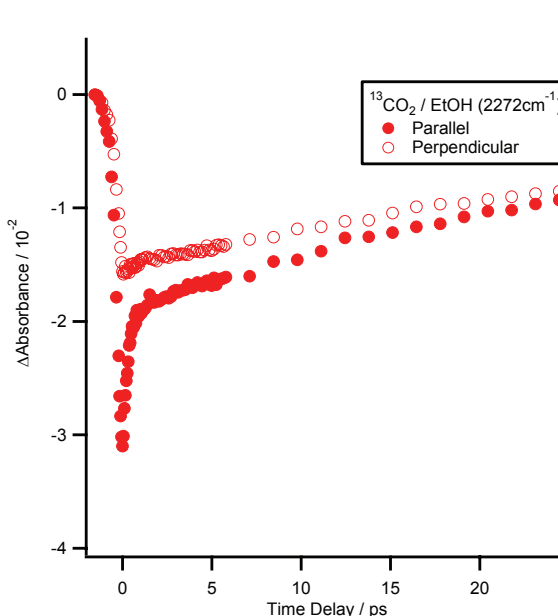


図 3 : 過渡赤外吸収時間変化

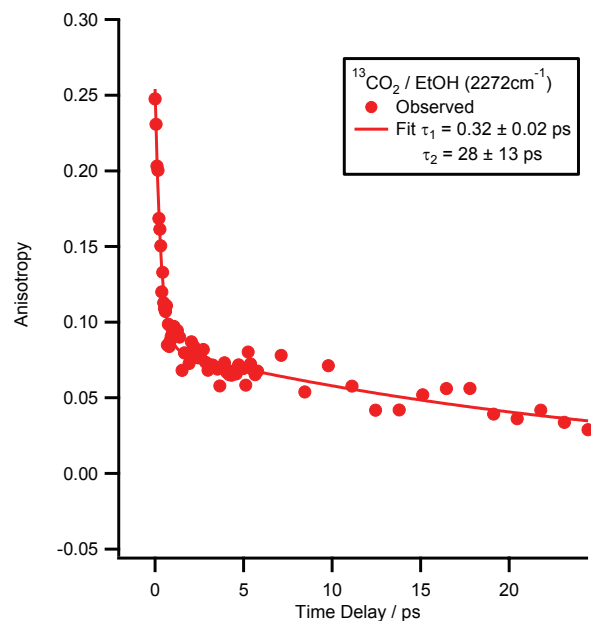


図 4 : 過渡赤外吸収異方性時間変化