

3P030

2次元赤外分光法による水素結合性溶媒中でのSCN⁻の振動数揺らぎの計測

(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] 溶液中では、溶質分子は数多くの溶媒分子に取り囲まれている。室温中では、その位置や配向は溶質分子の構造とともに時々刻々と変化しており、分子振動の振動数も常に揺らいでいる。我々はこれまで、サブピコ秒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、単純なイオンをプローブとして、プロトン性、非プロトン性極性溶媒中での振動数の揺らぎの計測を行ってきた。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。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、サブピコ秒の超短赤外パルス光を用いた2次元赤外分光法により、プロトン性溶媒中での極性溶媒中でのSCN⁻の反対称伸縮振動モードの2次元赤外スペクトルを測定し、振動数の揺らぎの大きさや速さ（相関関数の減衰）についての詳細な知見を得た。

[実験] 測定はポンププローブ法をベースとした2次元赤外分光法の計測系で行った。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。

[結果と考察] 図1に異なるポピュレーションタイムでのホルムアミド中の2次元赤外スペクトルの結果を示す。観測された信号では、通常赤外過渡吸収スペクトルの場合と同様に、 $\nu=1-2$ 遷移の寄与が非調和性のため、 $\nu=0-1$ 遷移に比べて 25 cm^{-1} ほど低波数側に現れている。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、12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。これまで、2次元赤外スペクトルの形状から相関関数についての定量的な知見を得るための方法がいくつか提案されている。ここでは、スペクトルのピー

ク位置の波数依存性から求めた直線の傾きから振動数の揺らぎについて評価する方法を用いた。この方法では、異なるプローブ波数における2次元赤外スペクトルのスライスを取り出し、 $v=0-1$ 遷移のピーク位置を求める。これをピーク位置のプローブ波数に対してプロットし、その傾きを計算する。傾きの逆数のポピュレーションタイム依存性から振動数の揺らぎの相関関数についての定量的な知見を得ることができる。以下、この傾きの逆数を CLS (Inverse of center line slope) と略す。図 2 (a) にホルムアミド中で得られた結果を示す。図から約 5 ピコ秒の時定数で CLS の値が減衰していることがわかる。また、 $T=0$ ps で CLS の値が 1 より小さな値からスタートしていることは、100 フェムト秒以下の非常に速い揺らぎによる均一拡がりの寄与を反映している。一方、1-プロパノールでは、CLS の初期値が 1 で、数 10 ピコ秒以上の時間スケールで減衰していることがわかる (図 2b)。これは水素結合による溶質-溶媒構造の不均一性が大きく、その構造変化がホルムアミドに比べて、非常に遅いことを示している。講演では、これまでの極性溶媒中での SCN のフォトンエコー法による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。

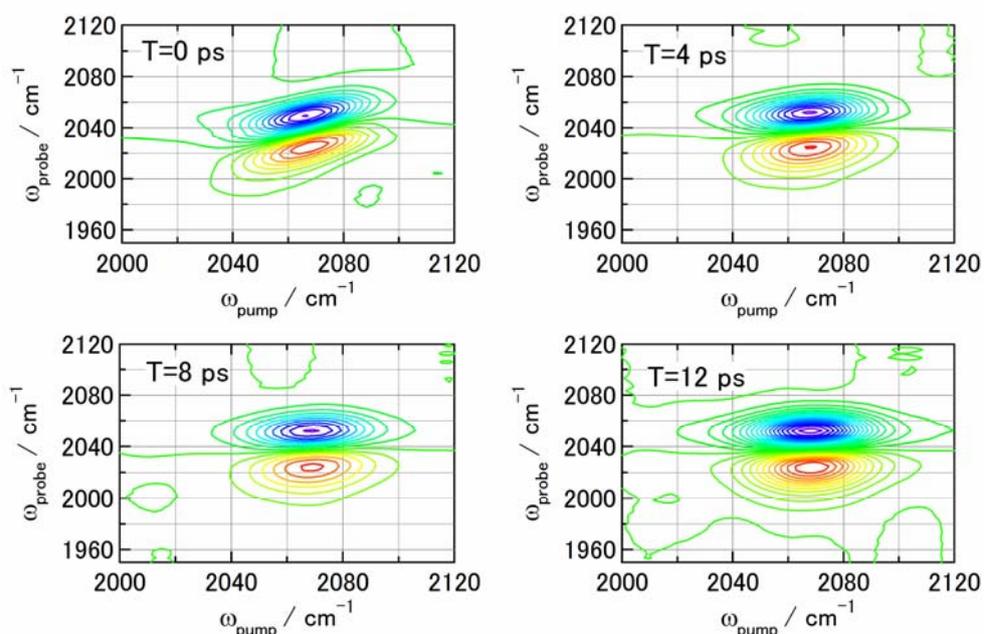


図 1 ホルムアミド中の SCN⁻ の反対称伸縮振動モードの 2 次元赤外スペクトル

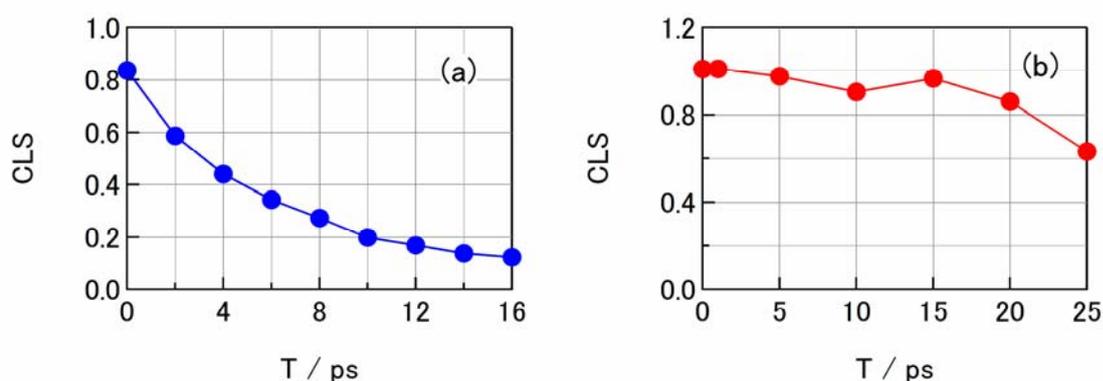


図 2 2 次元赤外スペクトルから求めた CLS の時間依存性 (a) ホルムアミド中 (b) 1-プロパノール中