

4D10

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は溶質 - 溶媒間相互作用を反映し、周囲の溶媒構造やそのダイナミクスの情報を含む。特に、振動数揺らぎは周囲の環境の変化に敏感で、その時間相関関数は溶媒構造のダイナミクスを反映する。我々は、赤外超短パルスを用いた非線形分光法により、水素結合性溶媒中における溶質分子の振動数揺らぎについて調べてきた。¹⁻³ その結果、振動数揺らぎの時間相関関数は 100 フェムト秒以下の速い減衰と、数ピコ秒の遅い減衰で特徴づけられることを明らかにした。また、遅い減衰には溶媒依存性があり、水素結合ネットワークによる溶媒の構造揺らぎに由来すると考察した。

本研究では、軽水、および重水中の $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ (以降 NR と略す) の NO 伸縮振動のダイナミクスの温度依存性 (283 - 313 K) を観測した。NR は振動エネルギー緩和 (VER) が遅いため、広範な時間スケールの分子運動についての知見を得ることができる。本研究では、ポンプ - プローブ分光法を用いて VER と異方性減衰の時定数を、二次元赤外分光法 (2D-IR) を用いて振動数揺らぎの時間相関関数を観測した。

【実験】 チタンサファイア再生増幅器の出力から光パラメトリック増幅および差周波発生によりサブピコ秒の中赤外パルス光を得た。赤外ポンプ - プローブ測定では、得られた中赤外パルスを2つに分け、ポンプ光とプローブ光とした。2D-IR では、中赤外パルスを3つに分け、そのうち2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。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つ目のポンプ光とプローブ光間の遅延時間をポピュレーションタイム (T)、プローブ光と信号間の遅延時間を t と定義し (図1)、2D-IR 信号の T 依存性から振動ダイナミクスを議論する。用いたパルスの中心波数は NR の NO 伸縮振動のピーク波数付近 (1880 cm^{-1}) とした。

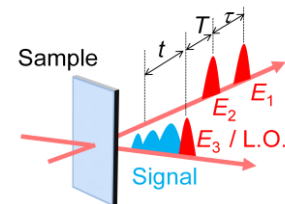


図1 2D-IR におけるコヒーレンスタイム τ 、ポピュレーションタイム T および t の定義。

【結果と考察】 図2に、293 Kにおける軽水および重水中の NR の NO 伸縮振動の吸収スペクトルを示す。中心波数および半値全幅には温度依存性が見られなかった。

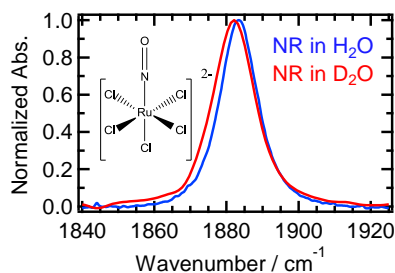


図2 293 K における両溶媒中の NR (図中の錯体) の NO 伸縮振動の吸収スペクトル。

表1 ポンプ - プローブ分光法から得た VER, 異方性減衰の時定数

Temp.	T_1 / ps		T_R / ps	
	in H ₂ O	in D ₂ O	in H ₂ O	in D ₂ O
283 K	7.9 ± 0.2	32.6 ± 3.1	23.7 ± 1.2	38.4 ± 4.5
293 K	7.7 ± 0.1	30.8 ± 3.6	20.1 ± 3.8	30.8 ± 6.9
303 K	7.3 ± 0.1	29.0 ± 3.3	13.5 ± 0.7	22.4 ± 3.2
313 K	7.0 ± 0.1	28.4 ± 3.2	12.8 ± 0.8	19.4 ± 3.5

表 1 にポンプ - プロブ分光法から得た VER の時定数(T_1)および異方性減衰の時定数(T_R)を示す。各温度における重水中の VER 時間は、軽水中に比べ 4 倍大きく約 30 ピコ秒であった。軽水では 1600 cm^{-1} 付近に H-O-H 変角振動および 2000 cm^{-1} 付近に変角振動と衝振運動の結合音のモードが存在し、励起された NO 伸縮振動モードからのエネルギー受容モードになると考えられる。したがって、軽水中では重水中よりも VER が速くなると考えられる。

また、VER 時間は温度上昇に伴い両溶媒中で 10% 減少した。これは、温度上昇に伴い熱的に活性化された水分子の運動による NR の NO 伸縮振動モードへの摂動の増加を示していると考えられる。

図 3(a) に 293 K における軽水中の NR について測定した $1840 - 1920\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲における 2D-IR 信号を示す。 ω_1 は τ , ω_3 は t のフーリエ変換に相当し、それぞれ励起時、検出時の振動数を意味する。正負の信号はそれぞれ $\nu = 0-1$, $\nu = 1-2$ 遷移に対応する。 T が小さいとき、励起時・検出時の振動数はほぼ一致するため、信号は対角方向に伸びた楕円形である。 T が大きくなるとともに、溶質周りの環境の変化を受けて励起時と検出時の振動数の相関が失われていき、信号は真円へと近づく。信号形状の時間変化は、信号の稜線の傾き (Center Line Slope ; CLS) から定量化でき、これは振動数揺らぎの時間相関関数に比例する。

図 3(b) に CLS を T に対してプロットした図を示す。CLS の T 依存性は 2 つの指数関数の和で再現され、その時定数は軽水中で 0.16, 1.3 ピコ秒、重水中で 0.63, 2.4 ピコ秒であった。今回得られた結果のうち、大きい時定数はこれまでに報告されていた振動数揺らぎの時間相関関数の遅い減衰と近い値であった。この系においても、水素結合ネットワークによる溶媒の構造揺らぎが 1 - 2 ピコ秒の時間スケールで進行すると考えられる。

講演では、信号をさらに詳細に解析した結果も合わせ、温度変化および溶媒の同位体置換をふまえながら溶質の振動に及ぼす溶媒のダイナミクスについて議論する。

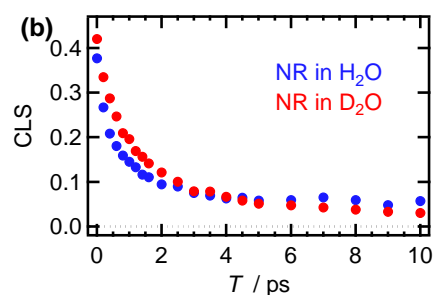
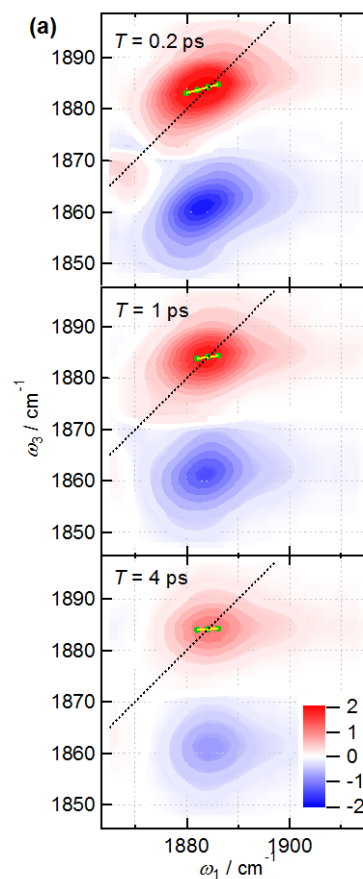


図 3 (a) 293 K における軽水中の NR の $1840 - 1920\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲における 2D-IR 信号。緑点は ω_1 で切り出したときのピーク、黄線は緑点を結んだ直線を表し、その傾きが CLS。(b) 両溶媒中の NR の 2D-IR 信号から得た CLS の T に対するプロット。

¹ K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5643 (2003).

² K. Ohta, H. Maekawa, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1334 (2004).

³ J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (2010).