

1P-026

2次元赤外分光法による水溶液中での金属錯体の溶媒和ダイナミクス

(神戸大分子フォト¹, 神戸大院理²) 太田 薫¹, 相川 京子², 富永 圭介^{1,2}

Solvation Dynamics of Metal Complexes in Water Studied by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy

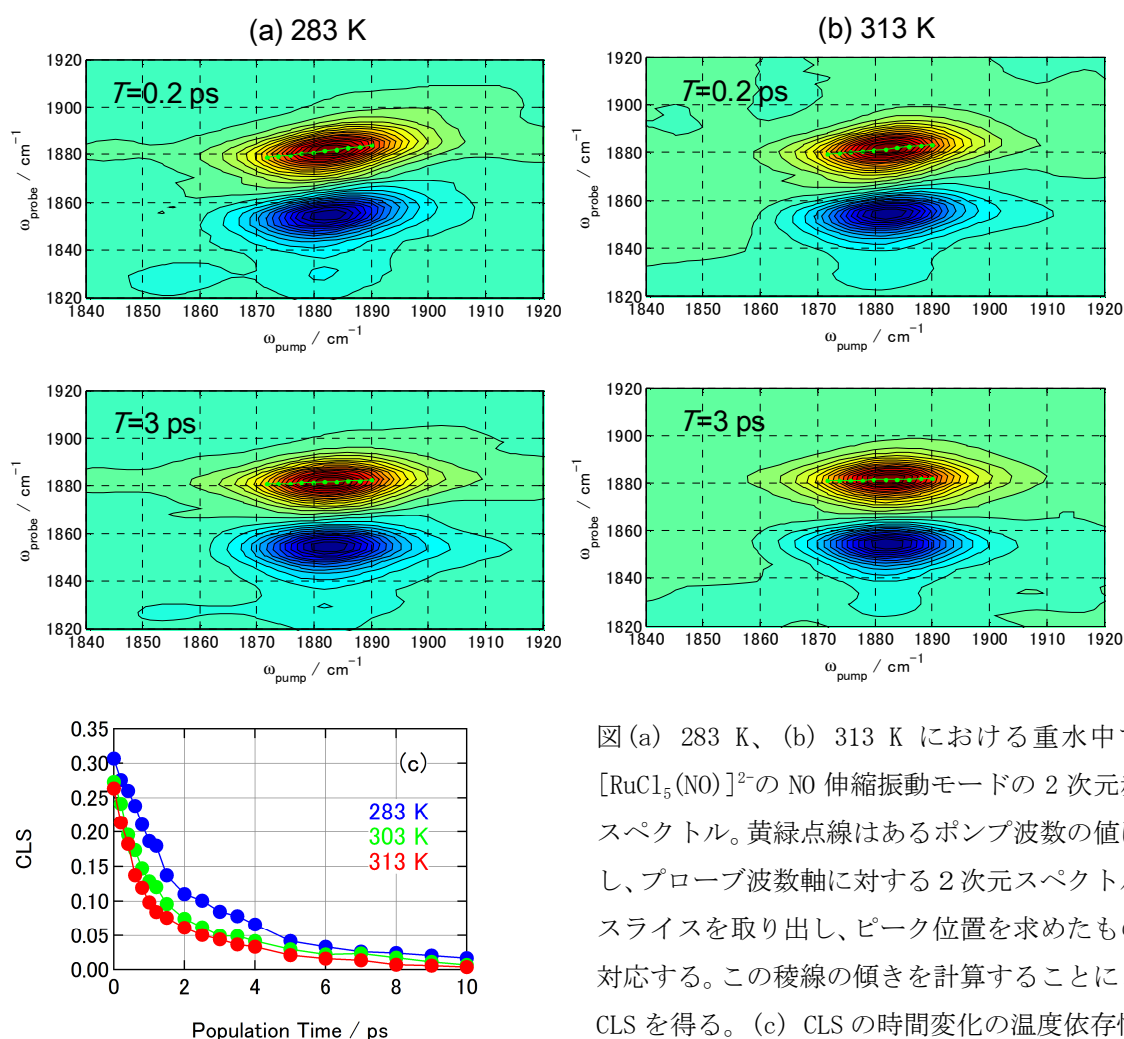
(Kobe Univ.) Kaoru Ohta¹, Kyoko Aikawa², Keisuke Tominaga^{1,2}

[序] 近年、時間分解赤外分光法により、水溶液中での水素結合ダイナミクスについての研究が盛んに行われている。このような実験では、水素結合の強度に敏感な振動モードのスペクトル変化を実時間でモニターすることにより、3次元に広がった水素結合ネットワークの構造ダイナミクスに関する詳細な知見を得ることができる。これまでの研究では、同位体置換を利用した希釈水溶液 (D_2O 中の HOD や H_2O 中の HOD) の OH、OD 伸縮振動モードを対象にした実験が数多く行われてきた。このような系だけではなく、水溶液中に存在する溶質分子周りの構造揺らぎを調べることは、溶液中で起こる化学反応や様々な緩和過程を分子レベルで理解するうえで、非常に重要であると考えられる。本研究では、振動ダイナミクスを通して観た水溶液中での溶媒和ダイナミクスを詳細に検討するため、 $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ の NO 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ることを目的とした。

[実験] 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により、重水中での $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの 2次元赤外スペクトルの時間変化を測定した。赤外パルス光の中心波数は NO 伸縮振動モードの吸収ピーク付近の 1880 cm^{-1} とした。2次元赤外スペクトルの測定では、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る。透過したプローブ光を分光器に導入し、マルチチャンネル赤外検出器で強度変化を測定した。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。実験では、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。この信号を時間領域から波数領域にフーリエ変換することにより、2次元赤外スペクトルを得た。

[結果と考察] 昨年度の討論会において、水溶液中での $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの吸収スペクトルの温度依存性、振動エネルギー緩和、配向緩和ダイナミクスについて報告した。重水中での NO 伸縮振動モードの吸収ピークの中心波数は 1882 cm^{-1} で 283-313 K の範囲内で顕著な温度依存性が見られなかった。また、振動エネルギー緩和の特定数は 30 ピコ秒程度であった。この分子では振動緩和過程の時間スケールが長いため、2次元スペクトルの測

定において、ダイナミックレンジが広くとれ、比較的遅い振動数揺らぎの大きさや速さについての情報を得ることができると期待される。図に異なる温度での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、通常の赤外過渡吸収スペクトルの場合と同様に、 $v=1-2$ 遷移の寄与が非調和性のため、 $v=0-1$ 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 0.2 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、 3 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。スペクトル形状の傾きは Center line slope (CLS) を使って、定量化した (図 c)。実験結果から $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ 周りの溶媒和環境の変化が $1-2$ ピコ秒で起こっていることが分かった。また、 283 K から 313 K へと温度が高くなるにつれ、CLS の値が小さくなり、減衰が速くなっていることが分かる。 H_2O 中の HOD の OD 伸縮振動モードにおける2次元赤外スペクトルの温度依存性の結果においても同様な振る舞いが見られており、溶媒和ダイナミクスの時間変化が水分子の水素結合ダイナミクスによって支配されていることを示唆している。¹⁾ 発表では、2次元赤外スペクトルの解析やこれまでの水溶液中での単純なイオン分子の結果と合わせて、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(a) 283 K、(b) 313 Kにおける重水中での $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの2次元赤外スペクトル。黄緑点線はあるポンプ波数の値に対し、プローブ波数軸に対する2次元スペクトルのスライスを取り出し、ピーク位置を求めたものに対応する。この稜線の傾きを計算することにより CLS を得る。(c) CLS の時間変化の温度依存性

[文献] 1) R. A. Nicodemus *et al.*, J. Phys. Chem. B, **115**, 5604-5616 (2011)