

2Bp09

赤外非線形分光法による $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の振動緩和過程と溶媒和ダイナミクス

(神戸大院自然科学・神戸大分子フォト・CREST/JST) ○太田 薫・前川 宏明・水谷 泰久・富永 圭介

[序] 溶液中でおこる化学反応や励起状態からの緩和過程において、溶質分子を取り囲む周りの溶媒の動的な揺らぎはきわめて重要な役割を果たす。凝縮相で観測されるスペクトルは、動的揺らぎや分子間相互作用等の溶液における微視的知見の宝庫であるが、吸収スペクトルは構造に乏しく、その線形解析から振動ダイナミクスについての詳しい情報を得ることは難しい。我々はこれまで赤外非線形分光法を用いて、 OCN^- や SCN^- などの単純な分子イオンを対象に、水素結合性液体中における振動状態に対する溶媒の揺らぎなどのダイナミクスについての研究を行ってきた。[1] 非線形分光法を用いることにより、溶媒分子の揺らぎの大きさや速さを定量的に調べることができ、溶質—溶媒相互作用の詳しい描像を得ることが可能になった。本研究では、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の CN 伸縮振動についての振動ダイナミクスを赤外非線形分光法により調べた。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の CN 伸縮振動のうち、赤外活性のモードは分子の対称性から 3 重に縮退しており、それぞれの振動方向は互いに直交している。そのため、他の非縮退のモードとは異なった振動ダイナミクスが現われると期待される。

[実験] 実験では赤外パルス光を 3 方向から入射させ、ある特定の方向に発せられた非線形光学信号を観測する。ここで 1 番目と 2 番目のパルス光の遅延時間を τ 、2 番目と 3 番目の遅延時間を T とする。過渡回折格子法では $\tau=0$ とし、 T を変えながら信号を測定することにより、振動エネルギー緩和などのポピュレーションダイナミクスについての情報を得た。またフォトンエコーの測定では、信号を τ 、 T に添って二次元に展開することによって、CN 伸縮振動の遷移周波数の揺らぎの相関関数に関する情報を得た。

[結果と考察] 図 1 に D_2O 中の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の CN 伸縮振動を励起した場合の過渡回折格子信号の結果を示す。励起光とプローブ光の偏光が平行の場合、過渡回折格子信号の時間変化には主に 2.5 ps の速い減衰成分と 23 ps の遅い減衰成分が含まれていた。励起光とプローブ光の偏光が垂直の場合では、数ピコ秒の領域で立ち上がりが見られ、顕著な偏光依存性を示した。過渡回折格子信号の異方性の時間変化の結果と合わせて、速い減衰成分は CN 伸縮振動の 3 重に縮退した T_{1u} モードでのポピュレーションの再分配過程によるものと

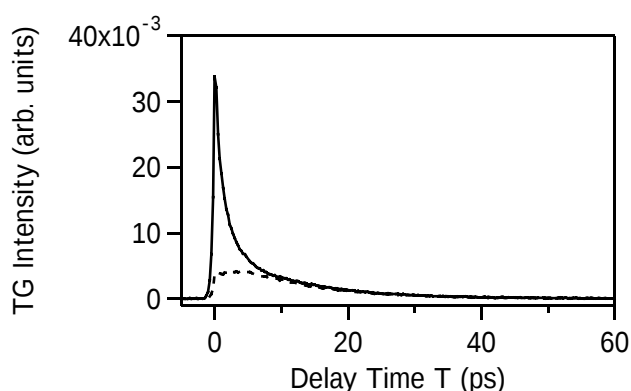


図 1: D_2O 中の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の過渡回折格子信号
実線: 励起光とプローブ光の偏光が平行 破線: 励起光とプローブ光の偏光が垂直

考えられる。また、遅い減衰成分は T_{1u} モードの振動励起状態の寿命を表わしている。図 2 に H_2O 中での過渡回折格子信号の結果を示す。実験結果から、 T_{1u} モードの振動励起状態の寿命は 3.7 ps で、顕著な溶媒の同位体効果が見られた。これは振動エネルギー緩和過程において、溶媒へのエネルギー移動過程が大きく寄与していると考えられる。一方、過渡回折格子法の異方性の時間変化から、CN 伸縮振動の 3 重に縮退した T_{1u} モードでのポピュレーションの再分配過程の時間スケールは D_2O の場合と同程度であった。図 3 に H_2O 中の $Fe(CN)_6^{4-}$ の CN 伸縮振動を励起した場合の光子エコー信号の結果とその 1 次のモーメントを T に対してプロットしたものを示す (D_2O 中での結果は昨年の本討論会 4P072 で報告)。 $T = 0$ fs では光子エコーの信号のピークは $\tau = 150\text{--}200$ fs 付近にあり、その 1 次のモーメントも 220 fs 付近にあるが、 T を大きくするとその値が小さくなっていることがわかる。このエコーの 1 次のモーメントの $\tau = 0$ fs からのずれは周りの環境の不均一性の度合いを表わしており、その時間変化から、溶媒和のダイナミクスの時間スケールを知ることができる。実験結果の解析から、溶媒和過程が 1.4 ps の時間スケールで起こっていることが示された。 D_2O 中での結果と比べると、溶媒和ダイナミクスの時定数には大きな違いが見られず、同位体効果は小さい。また、 N_3^- や SCN^- の反対称伸縮振動を励起した場合と比較したとき、時定数には大きな違いが見られなかったことから、溶媒和ダイナミクスにおけるモードの縮退による効果は小さいと考えられる。この結果から、振動の遷移エネルギーの揺らぎの時定数は溶媒のみで決まり、溶質の振動モードの性質にそれほど依存しないという結論を得た。

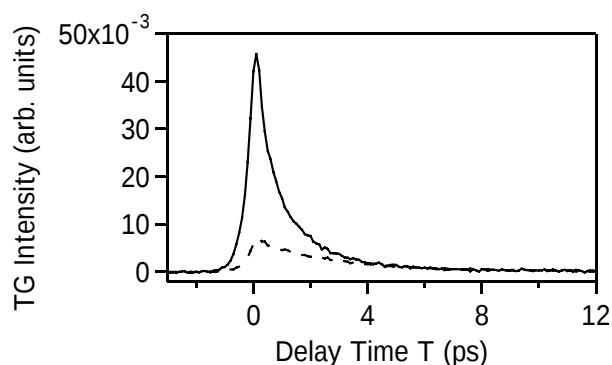


図 2: H_2O 中の $Fe(CN)_6^{4-}$ の過渡回折格子信号
実線: 励起光とプローブ光の偏光が平行 破線: 励起光とプローブ光の偏光が垂直

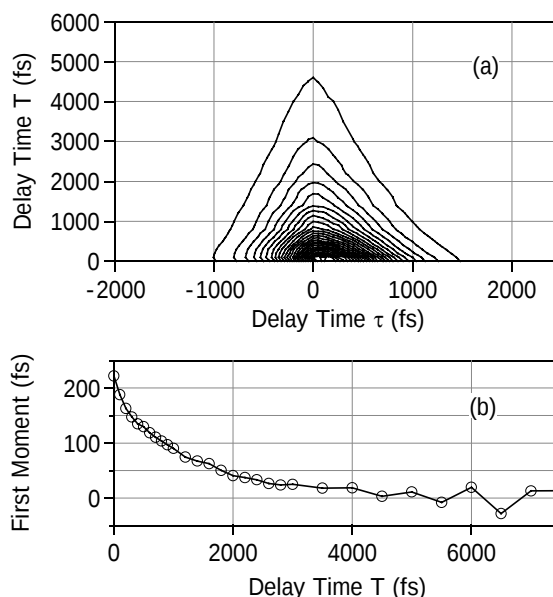


図 3: (a) H_2O 中の $Fe(CN)_6^{4-}$ の光子エコー信号 (b) フォトンエコーの 1 次のモーメントの時間変化

参考文献

[1] K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, K. Tominaga, J. Phys. Chem. A 印刷中