

赤外非線形分光による逆ミセル内における水の振動ダイナミクス

(神戸大院・自然¹、分子フォト²、CREST・JST³) ○前川宏明¹・太田薫¹・富永圭介^{1,2,3}

【序】

制限された空間内に存在する液体は、バルク中の液体と比較して異なる性質を持つことが知られており、固液界面近傍における液体構造や、微小制限空間内の化学反応制御などに関する基礎的情報を与えるものとして研究が進められている。

ナノメートル程度の広がりをもつ制限空間を与える系のひとつとして、水などの極性溶媒が無極性溶媒中で、親水基と疎水基の両方を併せもつ界面活性剤により取り囲まれた逆ミセルがあげられる。逆ミセルの粒径は、界面活性剤と極性溶媒のモル比($W_0 = [\text{極性溶媒}]/[\text{界面活性剤}]$)により、数ナノメートルから数十ナノメートルの範囲で制御することが可能であり、極性溶媒のダイナミクスや局所的構造に対する制限空間効果について調べることができる。これまで極性溶媒として主に水を用いた逆ミセルについて多くの分光学的研究が行われ、水分子が存在する領域(ウォータープール)は水素結合形態の異なる層状構造を形成していること、その中に溶かし込んだ溶質分子の溶媒和ダイナミクスや振動緩和、光異性化などの反応はバルク中よりも遅くなることなど、制限空間効果についての解明が進められつつある。

本研究では、逆ミセル中に存在する水分子を直接観測し、その振動ダイナミクスと粒径依存性について調べるため、OH伸縮振動モードに対して赤外過渡回折、および赤外3パルスフォトンエコーピークシフト(3PEPS)の実験を行った。水素結合の供与、受容に参与するOH伸縮振動モードはその影響を鋭敏に反映することから、ウォータープール内で形成される水素結合とそのダイナミクスについてより詳細な知見が得られると期待できる。

【実験】

界面活性剤として陰イオン性界面活性剤であるAOT (Aerosol OT)を用い、水/AOT/イソオクタン の3成分からなる逆ミセルを合成した。AOT濃度は0.1 Mに固定し、 W_0 が2, 5, 10, 20, 40となるように水の濃度を調整した。合成した逆ミセルの粒径評価は、アルゴンイオンレーザー(488 nm)を光源とする動的光散乱測定(大塚電子 DLS-7000)により行った。

赤外非線形分光の実験で用いる高出力赤外短パルス光(中心周波数 3400 cm^{-1} 、スペクトル幅 $120\text{--}130\text{ cm}^{-1}$ 、パルス幅 $140\text{--}150\text{ フェムト秒}$ 、パルスエネルギー約 $3\text{ }\mu\text{J/pulse}$)は、光パラメトリック発生・増幅により発生した二色の近赤外短パルス光の差周波発生により得た。赤外短パルス光を三発に分け、パルス間の遅延時間を制御してサンプル(光路長 $100\text{ }\mu\text{m}$)に集光し、位相整合条件を満足する方向に誘起される三次非線形分極の時間積分強度を観測した。過渡回折の実験では、プローブ光の偏光方向を制御することにより振動緩和と配向緩和を分離して観測した。3PEPSの実験では異なる位相整合条件を満足する二つの方向に現れるエコーシグナルを同時に観測し、それらのピーク間隔の半分をピークシフトと定義する。二発目と三発目の励起パルス間の遅延時間(T)を変えてエコーシグナルを観測し、ピークシフトの大きさを評価した。

【結果と考察】

動的光散乱測定の結果から、 $W_0=2$ から 40 の間で逆ミセルの粒径は 4 nm から 23 nm まで増加し、幾何学的算出からウォータープールの大きさ(d_w)は 2 nm から 21 nm まで変化する。

$W_0=10$ ($d_w=6.5$ nm) の逆ミセル中の水分子に対して観測した過渡回折シグナルの偏光依存性とそれを用いて計算した異方性を Fig.1 に示す。過渡回折シグナルは、顕著な偏光依存性を示す数百フェムト秒の減衰成分と、数ピコ秒で立ち上がり減衰する、偏光依存性のない成分からなる。後者は、以前に報告されたピコ秒ポンプ・プローブの実験結果とほぼ同じであり、逆ミセル内における熱拡散過程を反映している¹。異方性の減衰は数百フェムト秒で起こり、これは励起した水分子から別の水分子への分子間振動エネルギー移動によるものと考えられる。Fig.2 に赤外 3PEPS の実験結果を示す。遅延時間 T を変えることにより、ピークシフトの大きさは減少し、数ピコ秒後には 0 となる。赤外 3PEPS の実験で得られるピークシフトの減衰は振動周波数揺らぎの相関関数と近似的に等価であることが知られており、実験結果は数ピコ秒のタイムスケールで OH 伸縮振動モードの遷移周波数が揺らぐことを示唆している。講演では、異なる粒径をもつ逆ミセルに対する実験結果を示し、振動緩和や配向緩和、水素結合の揺らぎなどの振動ダイナミクスに対する逆ミセルの粒径依存性について議論する。

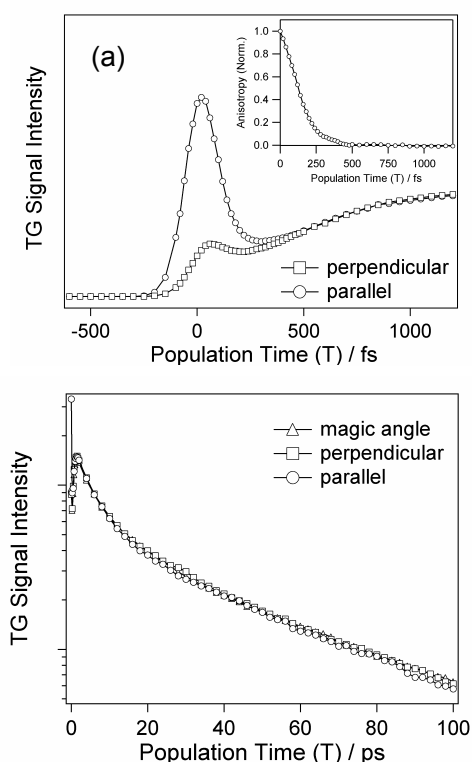


Fig.1 赤外過渡回折シグナル ($W_0=10$)

(a)偏光依存性(○:∥, □:⊥)と異方性(挿入図)

(b)ピコ秒の時間領域における減衰と偏光依存性

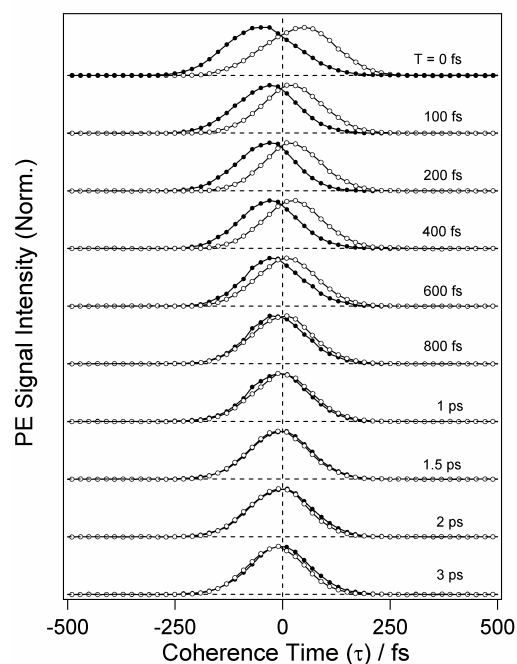


Fig.2 赤外3PEPSの測定結果 ($W_0 = 5$)

References

1. G. Seifert, T. Patzlaff, and H. Graener, Phys. Rev. Lett. **88**, 147402 (2002).