

2P011 ラマンバンド形をプローブとした水溶液中における 硫酸塩のピコ秒会合・解離ダイナミクス

(東大院理) ○渡辺大助、濱口宏夫

【序】水溶液中における硫酸イオン全対称伸縮振動モードのラマンバンド形が濃度とともに変化する現象は古くから知られており、イオン間の相互作用に起因したものと考えられている(図1)。過去の研究においては、このような変化は対カチオンと強く相互作用したイオン会合体と、その配位を受けていないフリーな硫酸イオンとが平衡的に共存していると考えられることで説明され、実測のバンド形をそれぞれの成分に分割する考察が行われてきた。しかし、近年の研究から、このラマンバンドは均一的に広がっており、そのような分割は妥当ではないという結果が得られ、実際にはイオン間の会合・解離という現象が非常に高速に起きていることが示唆された¹⁾。そこで我々は従来静的なものと考えられてきたこの現象に対して動的な観点を導入し、二成分間での交換を仮定したモデルに基づき、ラマンバンド形の変化を解析した。

【理論・解析】我々の用いた二成分交換のモデルを図2に示す。このモデルにおいては、硫酸イオンはフリーイオン状態と会合イオン状態との間を一定の確率で遷移しているものと考えられる。それぞれの状態において硫酸イオンの振動数が異なるために、このような確率的な振動数交換は振動位相緩和を引き起こす。溶液中においてはこの他に溶媒分子の運動に起因する位相緩和も考慮に入れる必要があり、それにより生じるバンド幅を Γ_0 と表す。このような状況の下で観測されるバンド形は理論的に求められており、その理論式に基づいて実測のバンド形を解析することにより、イオン会合のダイナミクスを、このモデルの下で理解することができる²⁾。しかしながら、交換の理論式は複雑であり、多くのパラメータを含むので、直接これを用いたフィッティングを行うことは困難である。そこで、解析の第一段階として希薄溶液に対する近似理論を用いる。会合が全く起こらない濃度ゼロの極限では、バンド形はピーク位置 ω_1 、バンド幅 Γ_0 のローレンツ関数となるが、非常に稀なイオン会合を伴う希薄溶液に対しては、バンド形はそのピーク位置とバンド幅とが僅かに変調を受けたローレンツ関数で近似されることが知られている³⁾。この時のピークシフト $\Delta\Omega$ とバンド幅の変化 $\Delta\Gamma$ は、 $\tau = (\omega_2 - \omega_1)W_2^{-1}$ と定義される τ を用いて $\Delta\Omega = \tau W_1(1 + \tau^2)^{-1}$ 、 $\Delta\Gamma = \tau^2 W_1(1 + \tau^2)^{-1}$ と表される。これらの式から $\Delta\Gamma = \tau \Delta\Omega$ の関係が得られるが、これは希薄溶液においてはそのピークシフトとバンド幅の増加とが互いに比例することを表している。

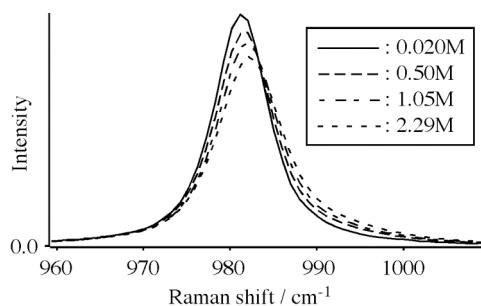


図1: MgSO₄(aq) のラマンバンドの濃度変化

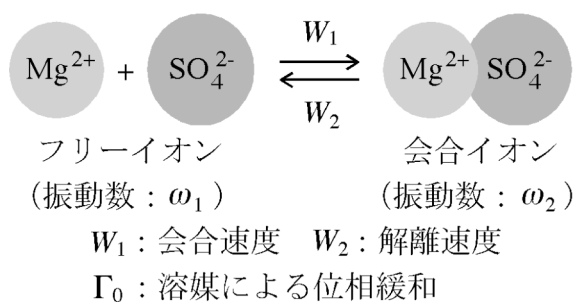


図2: 二成分交換モデル

上記の近似理論に基づいて、種々の硫酸塩について実測バンド形をローレンツ関数でフィットした。濃度ゼロの極限ではイオン会合は起こらないので、対カチオンの種類によらず、完全にフリーな硫酸イオンのバンド形に収束するものと考えられる。よって、ローレンツフィットにより得られたピーク位置とバンド幅とを濃度ゼロに外挿することにより、極限的な振動数とバンド幅として $\omega_1 = 981.25 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Gamma_0 = 2.7 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ という値を得た。これらの値からのシフトとして計算される $\Delta\Omega$ と $\Delta\Gamma$ のプロットを図3に示す。二成分交換の理論から予測される通り、両者の間には明らかな比例関係が見られる。ピーク位置とバンド幅という量は本来全く独立なものであり、この比例関係は我々の用いたモデルが、この体系に対して妥当であったことを強く示唆している。

硫酸マグネシウムについて、理論式に基づいた詳しい考察を行った。まず、図3のプロットを直線でフィットすることで、その傾きから $\tau = 0.78 \pm 0.03$ という値を決定した。このようにして ω_1 、 Γ_0 、 τ の値を決定した上で、交換の理論式を用いて実測バンド形のフィッティングを行い、残るパラメータの最適値を得た。会合イオン状態における振動数としては $\omega_2 = 998 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ という結果が得られた。会合速度 W_1 と解離速度 W_2 は、それぞれその逆数が会合の平均インターバル T_1 と会合体の平均寿命 T_2 とに対応している。得られた W_1 の最適値を T_1 に変換したものを図4に示す。このプロットからは、低濃度溶液中において、硫酸イオンはおおよそ 10ps に一回の頻度でイオン会合を起こしているという描像が得られる。また、会合イオンの平均寿命 T_2 としては、約 250fs という結果が得られた。これは Γ_0 の逆数から計算される振動位相緩和時間 ($2.0 \pm 0.1 \text{ ps}$) と比べても極めて速い。以上の解析に基づくイオン会合のダイナミクスを図5に模式的に示す。本研究は、水溶液中におけるイオン会合という定常的な反応について、そのダイナミクスを振動数領域から定量的に検証した初めての例であると言える。

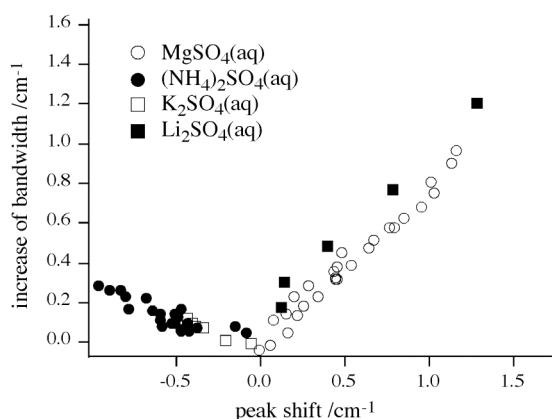


図3： $\Delta\Gamma$ 対 $\Delta\Omega$ プロット

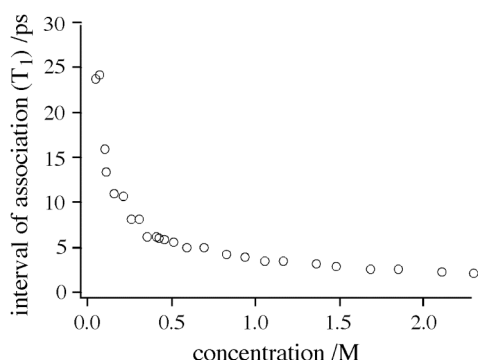


図4：MgSO₄ の平均会合インターバル

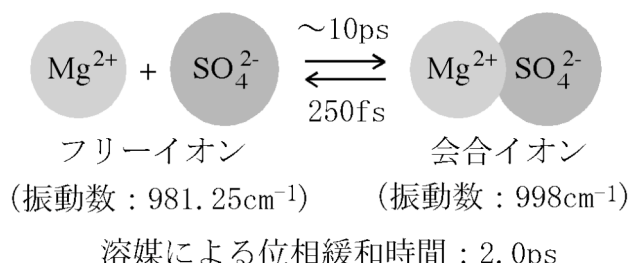


図5：MgSO₄ のイオン会合ダイナミクス

1. Y. Saito and H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett. **339**, 351 (2001)
2. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954)
3. H. Hamaguchi, Mol. Phys. **89**, 463 (1996)