

1A07

中赤外ポンププローブ分光法による水の変角振動ダイナミクスの測定

(Max-Born-Institute¹, 東大生研²) 芦原聡^{1,2}, N. Huse¹, E.T.J. Nibbering¹, T. Elsaesser¹

【序】水は、高密度に張り巡らされる水素結合に起因して特異な性質を示す、興味深い液体である。そのため、これまでに多くの分光研究がなされてきたが、その分子振動ダイナミクス（エネルギー緩和や位相緩和）については、未だ知られていないことが数多く存在する。ピコ秒あるいはフェムト秒領域の非線形振動分光法は、振動ダイナミクスを解明する強力な手段であり、水素結合ネットワークの不均一性や揺らぎ、振動モード間の相互作用やカップリングに関して重要な知見を与える^{1,2}。近年、この非線形振動分光法を用いた、D₂OあるいはH₂O中のOH伸縮振動モードの緩和過程に関する研究が精力的になされてきた^{3,4}。一方、もう一つの分子内振動であるOH変角振動モードのダイナミクスに関する報告は数少なく^{5,6}、特に純粋なH₂O中でのOH変角振動ダイナミクスは解明されていない。そこで我々は、純粋なH₂O中でのOH変角振動モードについて時間分解ポンププローブ分光測定を行い、その高速なエネルギー緩和ダイナミクスと、付随して起こる束縛回転モードの励起について明らかにした⁷。

【実験】試料として2枚のSi₃N₄窓(0.8 μm厚)の間に挟んだ3.5 μm厚のH₂O層を準備した。そのFTIR吸収スペクトルを図1(a)に示す。変角振動モードの吸収は1650 cm⁻¹にピークをもち、非対称な形で90 cm⁻¹程度広がっている。その低振動数側には広いバックグラウンドが見られるが、これは束縛回転モードの倍音あるいは基準振動モードとも言われている。ポンプおよびプローブ光として用いる中赤外フェムト秒パルスの発生には、チタンサファイアレーザーの再生増幅システムと、それに続く光パラメトリック増幅および差周波発生を利用した。ポンプパルスは分子を基底状態から第一振動励起状態へと励起($\nu = 0 \rightarrow 1$)し、時間差をつけて試料へ入射したプローブパルスの透過スペクトルから、過渡的な吸収スペクトルの変化を算出した。ここで、プローブ光の透過スペクトルは、分光器とHgCdTe検出器アレイにより測定した(分解能10 cm⁻¹)。図1(b)に示す通り、光パルスの中心振動数を1650 cm⁻¹および1370 cm⁻¹に設定(励起パルスエネルギーは約1.5 μJ)し、それぞれの条件で一色ポンププローブ測定を行った。InAs薄膜における相互相関信号から評価した時間分解能は、それぞれ100 fs(1650 cm⁻¹)および140 fs(1350 cm⁻¹)であった。

【結果と考察】中心振動数1650 cm⁻¹における測定から得た過渡吸収変化スペクトルを図2(a)に示す。ここで、ポンプ光とプローブ光の偏光は互いに平行である。励起直後、1650 cm⁻¹付近に吸収の減少が、その低振動数側に吸

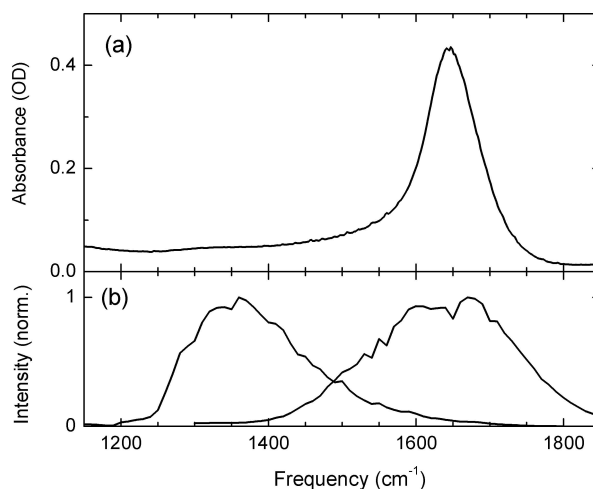


図1 (a) H₂Oの線形吸収スペクトル (b) ポンププローブ測定に利用した2種類のポンプ光スペクトル

収の増加が見られる。この傾向は 300 fs 程度で消え、その後 1640 cm^{-1} にピークをもつ吸収変化が現れ、その傾向が数 ps 以上続く。一方、中心振動数 1370 cm^{-1} における同様の測定から得られた過渡吸収変化を図 2 (b) に示す。励起直後には広い振動数領域にわたって一様な吸収の増加が現れ、それが測定の時間分解能以下で緩和し、遅れて数 ps 以上にわたる吸収の減少が観測される。

以上の結果を考察する。まず、図 2(a) において励起直後 1650 cm^{-1} 付近に現れる吸収の減少は、OH 変角振動の $\nu = 0 \rightarrow 1$ 遷移に相当する吸収の飽和と、 $\nu = 1 \rightarrow 0$ 遷移に相当する誘導放出の増加に起因する、と解釈できる。同じく低振動数側に現れる吸収の増加は、OH 変角振動モードの非調和性から $\nu = 1 \rightarrow 2$ 遷移に相当する吸収として部分的に説明がつくが、低振動数側への異常な広がりは説明できない。一方、図 2(b) を見ると、束縛回転モードを直接励起することで広い範囲に吸収の増加が現れることから、図 2(a) に示された吸収増加の低振動数側への広がりは、変角振動モードだけでなく束縛回転モードの一部も同時に励起されているため、と説明できる。ゆるやかに発展し数 ps 以上続く吸収変化は、温度上昇による線形な赤外振動吸収スペクトルの変化⁸と一致していることから、「振動緩和にともなう温度上昇、すなわちエネルギーが周囲の水素結合を介した分子間振動モードへ流れた結果」と解釈できる。以上のモデルに基づいて過渡信号をフィッティングすることで、OH 変角振動モードのエネルギー緩和時間 $170 \pm 30\text{ fs}$ を得た。またエネルギーが分子間振動モードへ散逸する過程に要する時間は $770 \pm 150\text{ fs}$ と評価された。得られたエネルギー緩和時間 170 fs は、 CHCl_3 あるいは D_2O に分散した H_2O 分子の OH 変角振動モードのエネルギー緩和時間 1.4 ps^5 および 400 fs^6 と比べて非常に高速である。この高速な緩和は、分子間振動モードとのカップリングの強さを反映していると考えられる。

【参考文献】

- [1] M.D. Fayer (Ed.), *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [2] E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Rev.* **104** (2004) 1887.
- [3] H.J. Bakker, in: T. Elsaesser, H.J. Bakker (Eds.), *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, Kluwer, Dordrecht, 2002, p. 31.
- [4] M.L. Cowan, B.D. Bruner, N. Huse, J.R. Dwyer, B. Chugh, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, and R.J.D. Miller, *Nature* **434** (2005) 199.
- [5] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 8866.
- [6] O.F.A. Larsen, S. Woutersen, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 12143.
- [7] N. Huse, S. Ashihara, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* **404** (2005) 389.
- [8] Y. Marechal, *J. Mol. Struct.* **322** (1994) 105.

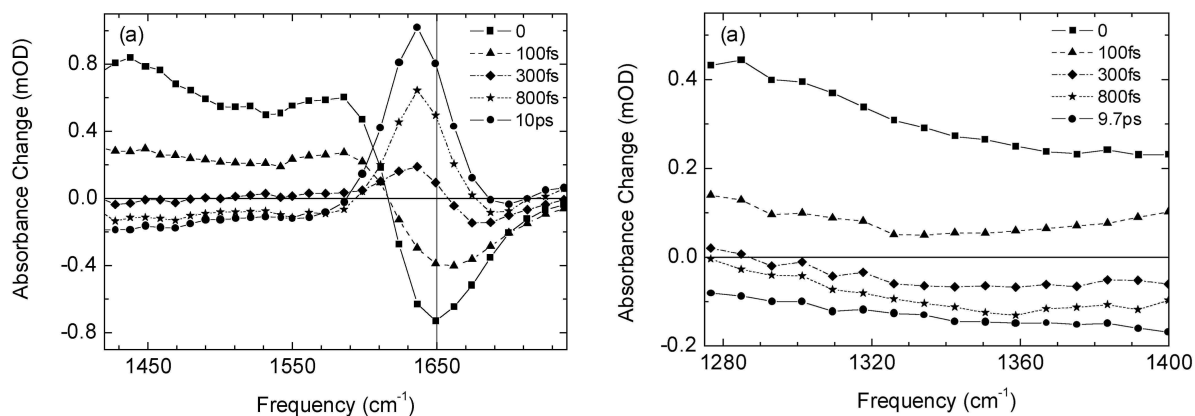


図 2 OH 変角振動モードの過渡吸収スペクトル：中心振動数(a) 1650 cm^{-1} および(b) 1370 cm^{-1}