

(神戸大院自然科学¹・神戸大分子フォト²・CREST/JST²) 太田 薫¹・○富永 圭介²

[序]我々はこれまで赤外非線形分光法を用いて、 OCN^- 、 SCN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ などのイオンを対象に、水やメタノールなどの水素結合性液体中における振動ダイナミクスの研究を行ってきた。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。一方、溶液中における振動緩和は従来、Isolated Binary Collision モデルに代表されるように、衝突、摩擦といった溶質分子にかかる短距離的な力（主に斥力）により説明されてきた。しかし、近年、誘電的な相互作用が振動緩和において重要な役割を果たすことが実験的、理論的に指摘されており、その詳細な機構に興味もたれている。これまでの研究では水やメタノールなどの水素結合性溶媒中での水素結合の生成や解離に伴う溶媒和構造の変化や振動エネルギー緩和過程に関する研究が主で、溶質と水素結合を持たない極性溶媒でのダイナミクスについての議論は不十分であった。本研究では、非水素結合性溶媒中での振動ダイナミクスについて焦点を置き、サブピコ秒赤外過渡吸収法を用いて、様々な極性有機溶媒中での SCN^- の反対称伸縮振動モードの振動エネルギー緩和過程や回転緩和過程を調べた。

[実験] 再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力を自作の光パラメトリック増幅器により2つの異なる近赤外光に波長変換したあと、それらの差周波をとることによって赤外パルス光を得た。実験では赤外パルス光を2つに分け、一方を励起光、他方をプローブ光とし、パルス間の遅延時間を変えながら過渡吸収の時間変化を測定した。用いた溶媒はホルムアミド (FA)、*N*-メチルホルムアミド (NMF)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、酢酸メチル (MeOAc)、アセトニトリル (ACN) である。

[結果と考察] 図1に溶液中での SCN^- の反対称伸縮振動モードの赤外吸収スペクトルを示す。これまでの研究から、 SCN^- の反対称伸縮振動は CN 部位に局在化していることがわかっている。図から振動バ

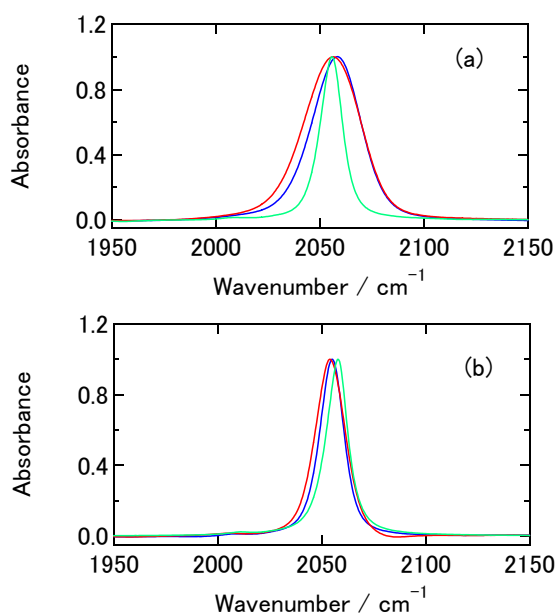


図1 (a) SCN^- の反対称伸縮振動の赤外吸収スペクトル 溶媒：FA（青色）、NMF（赤色）、DMF（緑色） (b) SCN^- の反対称伸縮振動の赤外吸収スペクトル 溶媒：DMSO（青色）、MeOAc（赤色）、ACN（緑色）

ンドのピーク位置は 2055 cm^{-1} 付近にあり、溶媒の種類にそれほど依存しないが、振動バンドの幅は溶媒の種類に依存していることがわかる。また、水素結合性溶媒であるホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドでは他の非水素結合性溶媒に比べて吸収スペクトルの線幅が広く、イオンと溶媒との間の水素結合による相互作用により、遷移エネルギーの揺らぎが大きくなっていることを示している。

サブピコ秒赤外過渡吸収測定では、励起光により SCN^- の反対称伸縮振動モードを励起した後、プローブ光によりマジックアングル条件下での $v=0-1$ と $v=1-2$ の遷移をモニターし、その吸収変化を測定した。図2にホルムアミドと *N,N*-ジメチルホルムアミド中での過渡吸収信号 ($v=0-1$ 遷移) の時間変化を示す。ホルムアミドと *N,N*-ジメチルホルムアミド中での信号の減衰の時定数はそれぞれ、 26 ps と 51 ps であり、この減衰は振動エネルギー緩和時間を表している。また、 $v=1-2$ 遷移の過渡吸収信号の減衰の時定数は $v=0-1$ 遷移のものと変わらなかった。他の溶媒の測定結果と合わせ、図3に赤外吸収スペクトルの線幅と振動エネルギー緩和時間との関係をプロットした。比較のため、これまでの研究からわかっている水やメタノール中での結果も合わせてプロットした。水素結合性溶媒であるホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド中での振動エネルギー緩和時間は水やメタノールと比べて遅いことがわかった。また、今回用いた非水素結合性溶媒中での振動エネルギー緩和時間は水素結合性溶媒中よりも2倍以上遅いことがわかった。さらに図3より、振動エネルギー緩和時間と赤外吸収スペクトルの線幅に良い相関関係が見出された。今回用いた溶媒の極性と振動エネルギー緩和時間の間に相関はなかった。このことから、水素結合による溶質-溶媒相互作用が振動エネルギー緩和過程に重要な役割を果たしていると考えられる。発表では、回転緩和時間の測定結果とともに極性有機溶媒中での SCN^- の振動エネルギー緩和過程のメカニズムについて、詳しく議論したい。

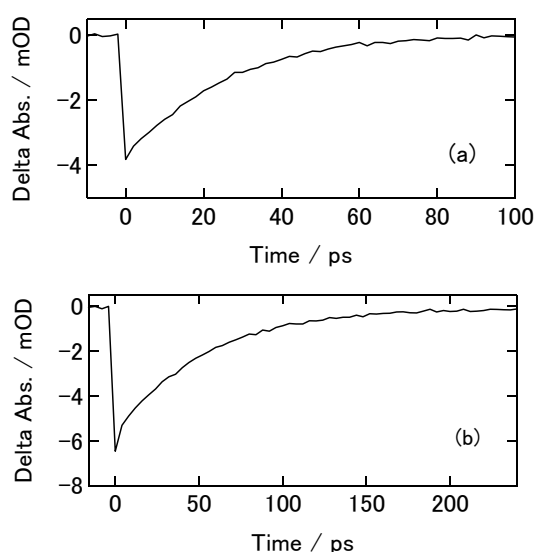


図2 過渡吸収信号 ($v=0-1$ 遷移) の時間変化 (a) FA (b) DMF

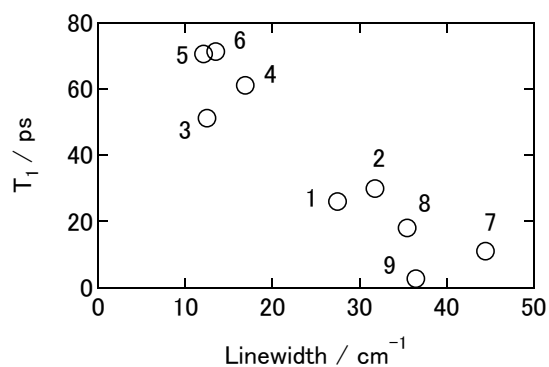


図3 赤外吸収スペクトルの線幅と振動エネルギー緩和時間 (T_1) の関係 溶媒 1: FA、2: NMF、3: DMF、4: MeOAc、5: ACN、6: DMSO、7: Methanol、8: D₂O、9: H₂O