

中赤外極短パルス励起による振動コヒーレンスの観測： 分子内水素結合系における非調和振動結合の研究

(理研・田原分子分光) ○石井 邦彦・竹内 佐年・田原 太平

振動モード間の非調和結合の強さは、多原子分子における振動エネルギーの流れや核波束のダイナミクスを理解する上で本質的に重要な量である。例えば OH 基を含む水素結合系においては、OH 伸縮振動モードと低波数の骨格変形モードの間の非調和結合が振動エネルギーの緩和や核波束のダイナミクスに大きく影響すると考えられる。しかし凝縮相では水素結合した OH 伸縮振動バンドはしばしばブロードで複雑な構造を示し、十分なバンド形の解析を行えないことが多い。本研究ではこのような振動モード間の非調和結合を時間領域の振動分光法を適用して調べるための試みとして、新たに中赤外領域のポンプ光を用いたポンプ-プローブ測定システムを製作し、実験を行った。この方法では、基底電子状態の高波数振動モードを中赤外光で直接励起し、生成した振動励起状態からの吸収の時間変化を可視プローブ光で観測する(図1)。図1に示したように高波数振動モード*i*と低波数振動モード*j*の結合音準位への遷移が許容な(=非調和結合が存在する)場合、低波数振動モードの「振動状態の重ね合わせ」を作ることができ、振動のコヒーレンスが生ずる。このため、この振動コヒーレンスを測定すればこれらのモード間の非調和結合の強さを評価できると期待される。今回この方法を用いて、分子内水素結合部位を有する分子を対象として中赤外ポンプ-可視プローブ吸収測定を行い、実際にビート信号を観測した。併せて密度汎関数法による非調和振動解析を行い、ポンプ-プローブ測定で観測された振動コヒーレンスの起源を考察した。

【中赤外極短パルスの発生とポンプ-プローブ吸収測定】

ポンプ-プローブ測定に用いた極短パルスはチタンサファイア再生増幅器により励起した2台の非同軸パラメトリック増幅器(NOPA)の出力を基にして得た。中赤外領域($\sim 3.3 \mu\text{m}$)のポンプ光はNOPAの出力波長を近赤外領域($1.05 \mu\text{m}$, $\sim 29 \text{ fs}$)にチューニングしてチタンサファイア再生増幅器の基本波出力(800 nm)との差周波をとることにより発生させた。差周波発生には 0.5 mm 厚の LiIO_3 結晶を使用した。プローブ光としてはNOPAの可視領域の出力(546 nm , $\sim 24 \text{ fs}$)を用いた。

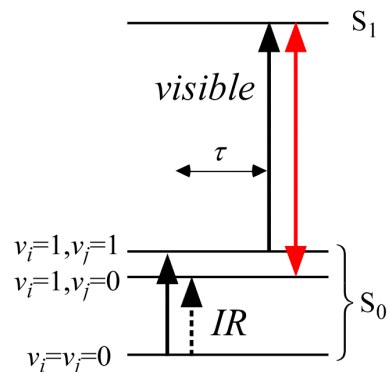


Fig. 1 IR-pump visible-probe experiment.

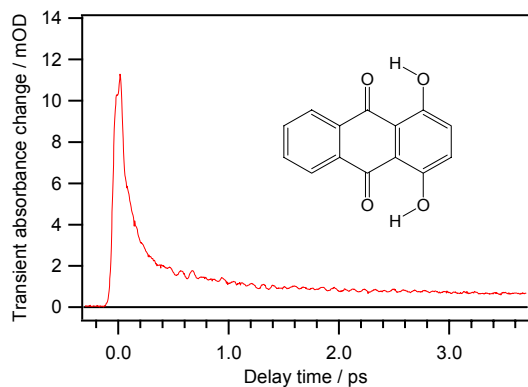


Fig. 2 IR-pump visible-probe time-resolved absorption signal of quinizarin in CDCl_3 ($7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). Inset: molecular structure of quinizarin.

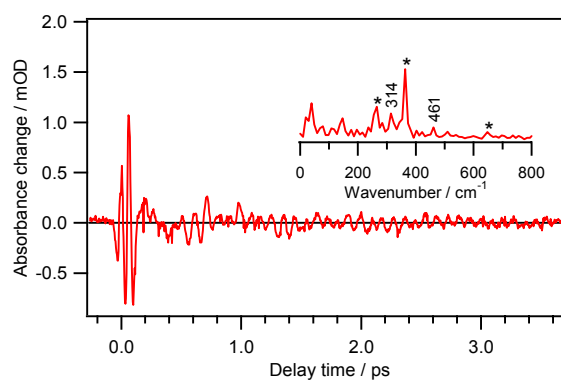


Fig. 3 Oscillatory component of the time-resolved absorption signal. Inset: Fourier-transform amplitude of the oscillatory component. Solvent bands are designated with asterisks.

測定試料としてキニザリンの重クロロホルム溶液を用いた。キニザリンは 3000 cm^{-1} 付近に分子内水素結合した OH 伸縮振動に帰属できる非常に幅広い赤外吸収バンドを示す。この OH 伸縮振動バンドを中赤外パルスで励起して可視領域の電子遷移の吸収端($\sim 550\text{ nm}$)付近でプローブ光の吸収変化をモニターした結果、図 2 に示す時間分解吸収信号が得られた。分子内振動エネルギー再分配過程を反映していると考えられる指数関数的な減衰成分を差し引くと、ビート成分の存在を明瞭に確認できる(図 3)。ビート成分のフーリエ変換に現れたバンド(溶媒によるものを除く)は中赤外光による OH 伸縮振動の励起に伴って誘起されたキニザリンの低波数振動モードの振動コヒーレンスによるものと帰属できる。

【密度汎関数法による非調和振動解析】

ポンプ-プローブ測定で観測された振動コヒーレンスを各振動モードの特徴と結びつけて理解するため、OH 伸縮振動と低波数振動モードの間の非調和結合に注目して密度汎関数法による振動解析を行った。計算は Gaussian03 により行い、計算レベルは B3LYP/6-311+G(d,p) を用いた。

図 4 にキニザリンの OH 対称伸縮振動および低波数全対称振動モードの振動形を示す。 319 cm^{-1} のモードの振動数はポンプ-プローブ測定で観測された 314 cm^{-1} のバンドとよく対応している。非調和結合の強さを評価する指標として OH 伸縮振動と低波数振動モードの結合音の強度を与える振動遷移モーメント $\langle v_i = 1, v_j = 1 | \mu | v_i = 0, v_j = 0 \rangle$ の大きさを見積もった。非調和性の効果は一般に mechanical anharmonicity と electrical anharmonicity に分けられる。これら 2 つの成分を考慮して摂動法を適用し、最低次の項のみを取り出すと次の式が得られる。

$$\langle 1,1 | \mu | 0,0 \rangle = \frac{3}{8h\nu_j} \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i^2 \partial Q_j} + \frac{3}{8h\nu_i} \frac{\partial \mu}{\partial Q_j} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i \partial Q_j} \quad (1)$$

ここで第 1 項、第 2 項は 3 次の mechanical anharmonicity に由来し、第 3 項は electrical anharmonicity による効果を表す。各項の大きさを有限差分法を用いて評価した結果(図 5)、第 1 項の寄与が支配的であることが分かった。振動遷移モーメントの大きさを見ると 319 cm^{-1} モードとの結合音の強度が大きくなっており、実験結果とよく対応する。 319 cm^{-1} モードは分子内水素結合長を変化させるような振動形を持っており(図 4)、式(1)の第 1 項によればこの振動の座標に沿った分子内水素結合長の変化が OH 伸縮振動の振動数を変化させていると解釈できる。これは一般的に知られている水素結合形成に伴う OH 伸縮振動数の低波数シフトに対応するものである。このような水素結合に由来した振動モード間の結び付きが観測された赤外短パルス光による振動コヒーレンス生成の起源となっていると考えられる。

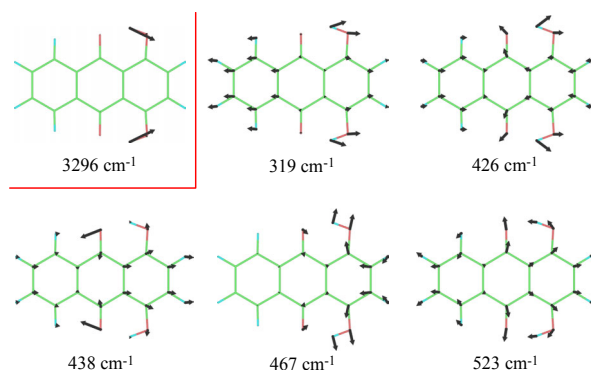


Fig. 4 Symmetric OH stretching mode (3296 cm^{-1}) and totally symmetric low-frequency modes.

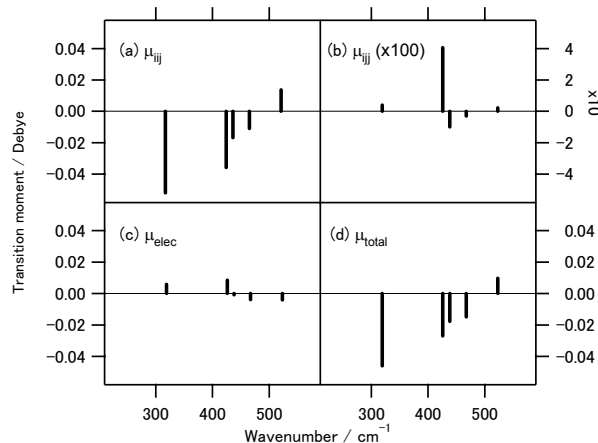


Fig. 5 Calculated transition moments, $\langle 11 | \mu | 00 \rangle$. Contributions from the mechanical anharmonicity (a),(b) and the electrical anharmonicity (c) are shown. Sum of these components is shown in (d).