中赤外フェムト秒光パルスによる水分子ダイナミクスの追跡

芦原 聡^{1,2}

¹東京農工大学大学院 共生科学技術研究院 (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

²科学技術振興機構 (JST) さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8 川口センタービル)

Molecular Vibrational Dynamics in Liquid Water Observed by Mid-Infrared Ultrafast Spectroscopy

Satoshi ASHIHARA^{1,2}

¹Institute of Symbiotic Science and Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588

²PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012

(Received September 14, 2009)

Nonlinear vibrational spectroscopy by use of mid-infrared femtosecond pulses enables the observation of ultrafast vibrational/structural dynamics of molecular systems in condensed phases. This article presents the recent experimental studies on vibrational energy relaxations and energy transfer in liquid water. In pure liquid water, vibrational energy relaxation of OH-stretching and OH-bending excitation occurs at about 200 fs and 170 fs, respectively. When vibrational energy from individually excited water molecules is transferred to intermolecular modes, a sub-100 fs nuclear rearrangement occurs, leaving the local hydrogen bonds weakened but unbroken. Subsequent energy delocalization over many molecules proceeds with the breaking of hydrogen bonds on an 1-ps time scales. The observed vibrational/structural response should be relevant for chemical reactions and structural changes in aqueous environments.

Key Words: Water, Vibrational spectroscopy, Molecular dynamics, Ultrashort optical pulses, Mid-infrared light

1. はじめに

カーレンズモード同期の発見以来、超短パルス電磁波の発生技術は目覚ましく進歩した。今日では中赤外波長域2.5~25 μm (波数4000~400 cm^{-1})でも安定した超短パルス発生が可能になり、可視~近赤外域と同様、フェムト秒パルスを利用した非線形分光の研究が進んでいる。よく知られている通り、中赤外波長域にはさまざまな分子振動モードの共鳴線が存在する。そのため、赤外吸収による振動スペクトルを観察すると、分子の構造や周囲の環境について知ることができる。短い時間幅をもつ中赤外パルスを利用すると、非線形光学過程による分光計測ができるようになり、ダイナミクスの情報が得られる。すなわち、分子の構造変化や振動緩和といった高速現象を高い時間分解能で観察できるようになる (Fig. 1)^{1,2)}。化学反応のメカニズム、あるいは生命活動を担っている分子の機能を理解する上で、このようなダイナミクスに関する知見が重要である。そこで、最近ではタンパク質、DNAや水など、生命現象に深く関わる水素結合分子系的高速ダイナミクスに興味を持たれている。

水は、生命の維持に欠かせない物質と言われる。事実、水は生体分子をとりまいて立体構造の形成や化学反応に関与している。水の中では、水素結合ネットワークが高密度に張り巡らされており、その構造が絶えず揺らいている。また、生命現象が起こる各場面では、エネルギーの授受をともなう非平衡ダイナミクスが起こっている。

Nonlinear vibrational spectroscopy reveals..

*Molecular vibrational relaxation,
Structural changes,
Anharmonic couplings,
Fluctuation of hydrogen bonds, etc.*

Fig. 1 Molecular vibrational/structural dynamics observed by mid-infrared optical pulses.

本稿では、赤外域での非線形分光法について解説し、著者らが解明した水分子の振動緩和ダイナミクスについて紹介する。

Fig. 4 Infrared absorption spectrum of liquid H₂O at room temperature.⁹⁾

野を伸ばし、1700 cm⁻¹あたりまで続く。各バンドは、振動励起状態の寿命や位相緩和時間に加え、低振動数モードとの非調和カップリング、水素結合の不均一性などによってスペクトルが広がっている。

1998年、Bakkerら¹⁰⁾は赤外ポンプ・プローブ実験により、HOD分子(HOD:D₂O)のOH伸縮振動モードの励起寿命が約700 fsであることを明らかにした。その後、約10年の間に、水の振動緩和現象が一つずつ解明されてきた¹⁰⁻²⁰⁾。例えば、H₂OのOH伸縮振動モードは約200 fsの励起寿命をもち、分子間で共鳴的なエネルギー移行を起こすことが知られている¹²⁻¹⁵⁾。筆者らは、まず、もう一つの分子内振動であるOH変角振動モードの励起寿命が約170 fsであることを明らかにした¹⁶⁾。振動緩和現象の全貌を解き明かす上で、これら分子内モードの励起寿命だけでなく、分子内モードから分子間モードへ、あるいは分子間モードの間でエネルギーが移行するダイナミクスについての知見が不可欠である。そこで、筆者らは、ポンプ・プローブ分光の測定領域を低振動数側へ拡大し、束縛回転振動モードの過渡吸収応答の観測を行った¹⁹⁾。

3.2 実験装置

Fig. 2と同様、チタン・サファイアレーザーの再生増幅器と光パラメトリック増幅(Type II, BBO)および差周波発生(Type I, AgGaS₂ or GaSe)を利用して、時間幅約100 fsの中赤外パルスを生じた(3-18 μmで波長可変)。この波長変換システムを二つ利用することで、ポンプ光とプローブ光の波長を独立に制御した。ポンプ・プローブ遅延時間をスキャンしながら、プローブ光の透過スペクトルを分光器とHgCdTe検出器アレイにより測定し、過渡的な吸収変化ΔAを各遅延時間において算出した。半導体InAs結晶中のフリーキャリアに起因する光誘起吸収変化を利用して装置の時間分解能を評価した結果、約150 fsであった。試料の超純水H₂Oは窓材(厚さ0.8 μmのSi₃N₄膜)の間に閉じ込め、その厚みを3-7 μmに調整した。振動数1000 cm⁻¹以下で測定するときには、適切な窓材が無い場合、二本のステンレス線の間に形成した石けん水の膜を試料とした。

3.3 OH変角振動モードの励起寿命

中心振動数1650 cm⁻¹の光パルスを利用し、OH変角振動モードの一時色ポンプ・プローブ分光測定を行った。過渡的な吸収変化スペクトルをFig. 5 (a)に示す。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収の増加が見られる。この1650 cm⁻¹付近に現れる吸収の減少は、基底状態吸収(ν=0→1)のブリーチと誘導放出(ν=1→0)に起因する。また、低振動数側に現れる吸収の増加は、ν=1→2遷移に相当する励起状態吸収である。この傾向は300 fs程度で消え、その後1 ps程度かけて1640 cm⁻¹にピークをもつ吸収変化が現れる。ピコ秒程度でゆるやかに発展する吸収変化は、エネルギーがあらゆる運動の自由度に再配分されて熱平衡状態(温度が上昇した状態)に達する過程と解釈できる。それぞれ1560、1650 cm⁻¹での吸収変化の過渡信号をFig. 5 (b)に示す。これらの過渡信号を、励起寿命T₁で減衰する成分と熱平衡化(時定数T_{th})を示す成分を含んだ式A₁exp[-(t/T₁)] + A₂{1-exp[-(t/T_{th})]}で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T₁=170 ± 30 fsを得た。対比的に、H₂O分子のOH変角振動モードの励起寿命が、無極性溶媒中では8.5 psである

Fig. 5 (a) Transient vibrational spectra of H₂O measured with pump pulses centered at 1650 cm⁻¹. The linear absorption spectrum is shown as a dotted line for comparison. (b) Time resolved absorbance change at probe frequencies of 1560 and 1650 cm⁻¹, respectively.¹⁶⁾

ことが報告されている²¹⁾。このことから、今回観測された純粋なH₂O中でのOH変角振動モードの高速なエネルギー緩和は、OH変角振動モードと分子間振動モードとの間の強い非調和カップリングに起因すると考えられる。

3.4 束縛回転振動モードの応答

ポンプ光によって束縛回転振動モードの高振動数領域(1350 cm⁻¹)、OH変角振動モード(1650 cm⁻¹)、OH伸縮振動モード(3150 cm⁻¹)をそれぞれ励起した各場合について、振動数560~1750 cm⁻¹の過渡吸収信号を測定した。Fig. 6 (a)にはプローブ領域におけるH₂Oの赤外吸収スペクトルを、Fig. 6 (b-d)には測定した過渡吸収スペクトルを示す。束縛回転振動モードの励起直後、950~1500 cm⁻¹にわたって吸収が増加する。ポンプ光の振動数1350 cm⁻¹付近では、瞬間的に立ち上がった吸収変化は時間分解能以内に消失し、さらにサブピコ秒の時間スケールで緩やかに変化する。560~950 cm⁻¹での吸収変化はL2バンドのブリーチングか、あるいは低振動数側へシフトを表している。変角振動モードや伸縮振動モードを励起した際にもL2バンドの同様なスペクトル変化は

Fig. 6 (a) Linear absorption spectrum of liquid H₂O. The arrow shows the probe frequency whose transient signals are shown in Fig. 7. Transient absorption spectra are shown for excitation of (b) high-frequency libration, (c) OH bending mode, (d) OH stretching mode (E_{ex} : center frequency of the pump pulse).¹⁹⁾

現れるが、以下に示すとおり、それらの時間発展に著しい違いが見られた。

Fig. 7 (a-c)に、それぞれの励起条件で観測したプローブ振動数840 cm⁻¹での過渡吸収信号を示す。束縛回転振動の高振動数成分を励起した場合(Fig. 7 (a))、時間分解能100 fs以内に吸収変化が立ち上がり、その後900 fs程度の時定数で緩やかに発展する。変角振動モード励起時(Fig. 7 (b))には、変角振動モードの励起寿命である170 fsで吸収変化が立ち上がり、続けて900 fsの時定数で発展する。OH伸縮振動モードを励起した場合(Fig. 7 (c))には、さらに伸縮振動モードの励起寿命200 fsだけ遅れて吸収変化が立ち上がり、その後は他の場合と同様に900 fsの時定数で発展する。

以上の結果を考察しよう。Fig. 7 (a)に示した通り、1350 cm⁻¹で励起したときL2バンドの吸収変化は100 fs以内に立ち上がる。これは、束縛回転振動モードの励起エネルギーが100 fs以内に緩和し、L2バンド内の低振動数モードを含めた、他の分子間振動モードに移行していることを示唆している。個々のモードの励起寿命が短いため、励起状態のポピュレーションは増えず、ブリーチや誘導放出による吸収変化は小さいと考えられる。すると、初期(< 100 fs)に現れる吸収変化の支配的な要因は、束縛回転振動の自由度の範囲内でエネルギー再配分が起こったことによるL2バンドのレッドシフトと考えられ

Fig. 7 Change of librational absorbance at 840 cm⁻¹ as a function of pump-probe delay after excitation of (a) high-frequency librations, (b) the OH bending mode, and (c) the OH stretching mode (solid circles). The kinetics of the initially excited modes determine the rise of ΔA as illustrated by the level schemes (insets) and reproduced by numerical calculations (solid lines) with the lifetimes of the OH stretching mode (200 fs), OH bending mode (170 fs), high-frequency librations (< 100 fs), and a 0.9 ps energy delocalization kinetics.¹⁹⁾

る。このエネルギー再配分が起こると、励起された水分子周辺の原子核の配置(液体としての構造)が変化し、水素結合に歪みや伸張がもたらされる。その歪みや伸張が、L2モードのポテンシャルを平坦化させ、バンド全体をレッドシフトさせていると解釈できる。すると、この液体構造の変化に要する時間は、最短で束縛回転振動の一周期程度となる。

Fig. 7 (a-c)に示されたレッドシフトの立ち上がりは、エネルギーが束縛回転振動モードへ伝達されるタイミングを表わしている。OH伸縮振動やOH変角振動を励起した場合には、そのタイミングが分子内振動の励起寿命だけ遅れる様子が見てとれる。約1 psでのレッドシフトはいずれの励起条件においても共通して現れるが、これはマクロな温度の上昇を反映している。すなわち、振動エネルギーが水素結合ネットワークのあらゆる運動の自由度へと再配分され、エネルギーが多くの分子に散逸する過程である。

以上をまとめると、束縛回転振動モードのエネルギー緩和は非常に短い時間(< 100 fs)で起こり、その際、水素結合ネットワークに局所的な歪みが生じる。また、その後約1 psでエネルギーが水素結合ネットワークへと散逸し、水素結合の切断が起こる。このような水素結合ネットワークの変形・切断という二段階の構造変化が、振動励起をきっかけとして起こることが明らかになった。

4. まとめ

中赤外ポンプ・プローブ分光計測により、水分子の振動緩和ダイナミクスを測定した。その結果、OH変角振動モードの励起寿命が約170 fsであり、束縛回転振動モードのエネルギー緩和は100 fs 以下で起こることがわかった。これら非常に高速なエネルギー緩和は、水という液体が、分子スケールの空間に局在したエネルギーを素早く散逸する機能をもつことを表している。水分子の振動励起は素早く液体構造の変化を誘起するが、その構造変化は、水中の溶質分子の環境、ひいては化学反応にも影響を与えていると考えられる。今日では、細胞内の水と同様に、ナノ空間に拘束された水や界面に存在する水のダイナミクスにも興味が集まっている。

液相分子のダイナミクス研究に関する近年の目覚ましい進展は、光源技術の成熟に負うところが大きい。逆に言うと、新しい光源技術はさらに分子科学を発展させる可能性をもつ。中赤外パルスの広帯域化、高エネルギー化によって、分子間振動モードの二次元相関分光などといった高度な測定をも可能にするであろう。また、波形整形技術が成熟すれば、振動遷移による分子のコヒーレ

ント制御という新しい展開も期待できる。これまで電子遷移で行われていたコヒーレント制御を振動遷移に広げることで、分子制御の自由度が高まるであろう。例えば、電子的基底状態における結合の切断、元素の同位体分離、分子の構造異性化といった反応の制御につながる可能性があり、大変興味深い。

謝 辞

本稿で紹介した内容の一部は、マックスボルン研究所において行われた成果です。共同研究者のHuse博士、Espagne博士、Nibbering博士、Elsaesser教授に深く感謝致します。

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) R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, and M. Woerner: *J. Opt. Soc. Am. B* **17** (2000) 2086.
- 4) P. Hamm, R. A. Kaindl, and J. Stenger: *Opt. Lett.* **25** (2000) 1798.
- 5) U. Emmerichs, S. Woutersen, and H. J. Bakker: *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (1997) 1480.
- 6) C. J. Fecko, J. J. Loparo, and A. Tokmakoff: *Opt. Commun.* **241** (2004) 521.
- 7) S. Ashihara, T. Mochizuki, S. Yamamoto, T. Shimura, and K. Kuroda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 042501.
- 8) D. M. Jonas: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** (2003) 425.
- 9) D. M. Wieliczka, S. Weng, and M. R. Querry: *Appl. Opt.* **18** (1989) 1714.
- 10) S. Woutersen, U. Emmerichs, H.-K. Nienhuys, and H. J. Bakker: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1106.
- 11) J. Stenger, D. Madsen, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, and T. Elsaesser: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 027401.
- 12) A. J. Lock and H. J. Bakker: *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 1708.
- 13) 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.
- 14) S. Woutersen and H. J. Bakker: *Nature* **402** (1999) 507.
- 15) D. Kraemer, M. L. Cowan, A. Paarman, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, and R. J. D. Miller: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **105** (2008) 437.
- 16) N. Huse, S. Ashihara, E. T. J. Nibbering, and T. Elsaesser: *Chem. Phys. Lett.* **404** (2005) 389.
- 17) S. Ashihara, N. Huse, E. T. J. Nibbering, and T. Elsaesser: *Chem. Phys. Lett.* **424** (2006) 66.
- 18) J. Linder, P. Voehringer, M. S. Pshenichnikov, D. Cringus, D. A. Wiersma, and M. Mostovoy: *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 329.
- 19) S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering, and T. Elsaesser: *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 743.
- 20) H. J. Bakker, in: *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, ed. T. Elsaesser and H. J. Bakker (Kluwer, Dordrecht, 31, 2002).
- 21) G. Seifert, T. Patzlaff, and H. Graener: *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 8866.