

## 3D16

サブピコ秒時間分解赤外分光法による溶液中における安息香酸の振動ダイナミクス

(神戸大院自然\*, 神戸大分子フォト\*\*, CREST/JST\*\*\*)

○山口小百合\*, 伴野元洋\*\*, 太田薫\*, 富永圭介\*\*\*\*\*)

**【序】** 溶液中における振動エネルギー緩和は、分子集団の熱的性質や分子内または分子間の結合などに深く関わり、様々な化学反応の理解において重要である。また、振動エネルギー緩和は溶液中の微視的な環境に非常に敏感であり、液体中の分子間相互作用の研究対象として調べられてきた。特に強い分子間相互作用を与える水素結合は振動エネルギー緩和に大きな影響を与えると考えられる。本研究では安息香酸(BA)を対象として振動エネルギー緩和について詳細に検討を行った。BAは溶媒により分子間水素結合を2本持つ環状二量体(図1)や溶媒との会合体を形成する。本研究では、サブピコ秒時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法によりOH伸縮振動の振動ダイナミクスを観測し、その溶媒依存性や低振動モードとの非調和カップリングについて調べた。



図1. BA 二量体

**【実験】** 溶質として BA-*d*<sub>5</sub>、溶媒として四塩化炭素、重水素置換したクロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリルを使った。FT-IR 分光光度計により全溶液中における OH 伸縮振動の赤外吸収スペクトルを測定した。図2に得られたスペクトルを示す。時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法の実験装置では、自作の光パラメトリック増幅器により発生させた二色の近赤外光の差周波をとることにより赤外パルス光を得た。このパルス光をポンプ光、プローブ光、参照光とし、パルス光の中心波数は赤外吸収スペクトルから得た各々の溶液中における OH 伸縮振動のピーク波数に合わせた。プローブ光をマルチチャンネル検出器で観測することで、パルスのスペクトル幅(fwhm=約 200 cm<sup>-1</sup>)の波数領域におけるポンプ-プローブ信号を得ることができる。この装置を用いて全溶液中でピーク波数におけるポンプ-プローブ信号を測定した。

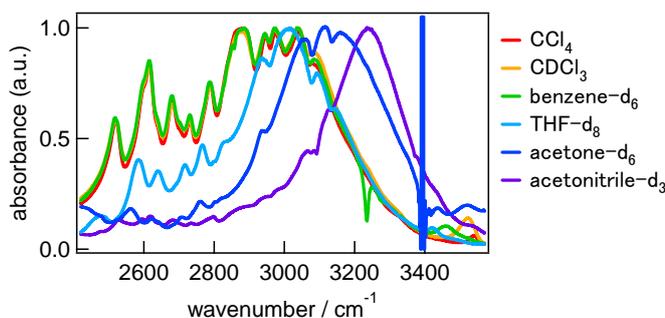


図2. BA の OH 伸縮振動領域の吸収スペクトル

**【結果と考察】** 非水素結合性溶媒(四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン)中における吸収スペクトル(図2)は、3000 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持ち、低波数側に複雑な構造を示した。このバンドは四塩化炭素中における吸収スペクトルの濃度変化から BA 二量体バンドと同定した。低波数側の複雑な構造は、Fermi 共鳴、Davydov カップリング、低振動モードとの非調和カップリングによるものである。これらの3種類の溶媒中ではスペクトルの線形やピーク位置に変化がないため、クロロホルム及びベンゼン中でも BA が二量体として存在していることが分かる。水素結合性溶媒(テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル)中では、ピーク波数が溶媒により変化し、さらに複雑な構造が観測されない。吸収スペクトルの濃度変化から単量体のバンドは観測されず、さらに濃度による線形変化が見られなかった。このことから、これらの溶液中では BA が二量体ではなく、主に溶媒と会合体を形成していると考えられる。量子化学計算から求めたそれぞれの会合体の OH 伸縮振動モードの波数を比較すると、

吸収スペクトルで見られるピーク波数の溶媒依存性と定性的に一致した。これらの溶媒中では、ピーク波数が高波数側へシフトするほど分子間水素結合が弱い錯体を形成していると考えられる。

図3上に四塩化炭素中の波数分解ポンプ-プローブ信号を示す。赤が過渡吸収成分、青が基底状態の退色及び励起状態からの誘導放出に対応する。図3下にはプローブ波数  $3000\text{ cm}^{-1}$  における信号の時間変化を示す。全溶液中でポンプ-プローブ信号から2つの時定数(四塩化炭素中、 $3000\text{ cm}^{-1}$  で  $730\text{ fs}$  及び  $12\text{ ps}$ ) が得られた。高波数側で時間分解能 ( $\sim 200\text{ fs}$ ) より速く過渡吸収成分が観測されたため、OH 伸縮振動の振動エネルギー緩和はこれより速いと考えた。BA 二量体の場合、速い成分と遅い成分はそれぞれ OH 伸縮振動の振動エネルギー緩和後の低振動モードの振動緩和、及び分子間の振動冷却過程に相当すると考えられる。速い成分に溶媒依存性はほとんど観測されなかったが、遅い成分に関しては溶媒依存性が見られ熱伝導率との相関があった。一方、溶媒との会合体の場合、速い成分は OH 伸縮振動の励起状態の分布緩和、遅い成分は分子間の振動冷却過程であると考えられる。水素結合性錯体において、分子間水素結合が強いほど振動エネルギー緩和は速くなると考えられる。水素結合性溶媒中の会合体から得られた時定数の速い成分はこの傾向と一致した。

また、全ての非水素結合性溶媒中で量子ビートが観測された。酢酸二量体で観測されているように、これは OH 伸縮振動モードと非調和カップリングしている低振動モードに因るものと考えられる。<sup>2</sup> ポンプ-プローブ信号から量子ビートの成分のみを取り出し、フーリエ変換することで、 $100\text{ cm}^{-1}$  付近にバンドを持つ低振動モードのスペクトルが得られた。この操作を波数分解ポンプ-プローブ信号の全波数領域について行い、低振動モードと OH 伸縮振動モードの相関図を得た(図4左)。図4右は  $3124\text{ cm}^{-1}$  における低振動モードのスペクトルである。さらに全波数における低振動モードのバンドをローレンツ関数でフィットして中心波数を求め、OH 伸縮振動モードの波数に対してプロットした。OH 伸縮振動モードが高波数側へシフトするほど低振動モードは低波数側へシフトしていることが分かった。発表ではこれらについて詳しく議論する。

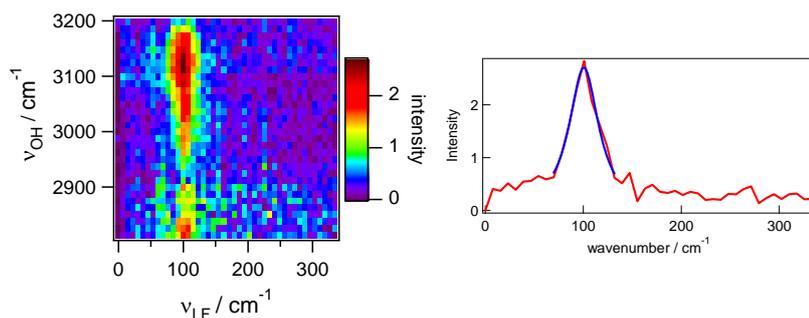


図4. フーリエ変換して得た全プローブ波数領域における低振動モードのスペクトル(上)と、ローレンツ関数でフィットした  $3124\text{ cm}^{-1}$  における低振動モードのスペクトル(下)。 $\nu_{\text{OH}}$  と  $\nu_{\text{LF}}$  はそれぞれ OH 伸縮振動モードと低振動モードの周波数を表している。

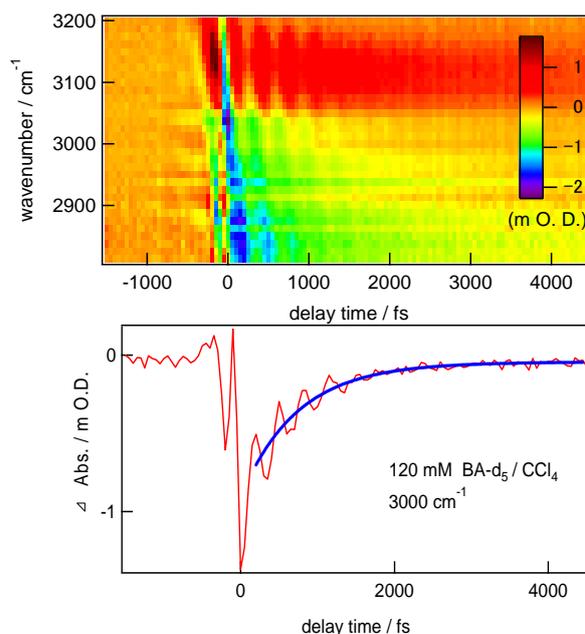


図3. 四塩化炭素中の波数分解過渡吸収シグナル(上)と  $3000\text{ cm}^{-1}$  における過渡吸収シグナル