

## 赤外ポンプ-プローブ分光法による 9-フルオレノンの CO 伸縮振動ダイナミクスの溶媒依存性

(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大分子フォト<sup>2</sup>)

○平井 聡里<sup>1</sup>, 伴野 元洋<sup>2</sup>, 太田 薫<sup>2</sup>, 富永 圭介<sup>1,2</sup>

**【序論】**水素結合性液体中で分子は水素結合によるネットワーク構造を形成し、たえず複雑に揺らいでおり、この揺らぎが化学反応や緩和のメカニズムに大きな影響を及ぼしている。水素結合の性質を理解する上で水素結合錯体の構造や挙動がその反応ダイナミクスに与える影響を明らかにすることは重要である。反応ダイナミクスの重要な過程のひとつである振動エネルギー緩和は、溶質・溶媒間の相互作用を直接反映することが知られている。したがって、水素結合性液体中の水素結合性錯体の振動エネルギー緩和を調べることで水素結合に関する知見を得ることができる。

本研究では官能基として CO 基に注目し、溶質分子として 9-フルオレノン(図1、FL)を用いた。FLの電子励起状態におけるダイナミクスはよく研究されており、アルコール溶媒中で励起状態のダイナミクスは水素結合の相互作用の影響を強く受ける。本研究では、時間分解赤外ポンプ-プローブ分光測定を用いて、非水素結合性溶媒、及び水素結合性溶媒中の FL の CO 伸縮振動の振動エネルギー緩和を観測し、振動ダイナミクスの溶媒依存性を調べた。

**【実験】**溶媒として2種類の非水素結合性溶媒(シクロヘキサン、1,4-ジオキサン)と5種類のアルコール(メタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-オクタノール)を用いた。FL(Sigma-Aldrich)は測定前にエタノールから再結晶したものをを用いた。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。このパルスを二つに分け、ポンプ光とプローブ光とし、試料を透過したプローブ光はMCTアレイ検出器(32チャンネル)によって検出した。用いたパルスのパルス幅は約150 fs、中心波数はCO伸縮振動のピーク波数付近とした。

**【結果と考察】**図1に水素結合性溶媒中の吸収スペクトルを示す。1722 cm<sup>-1</sup>付近(図中矢印(a))と1712 cm<sup>-1</sup>付近(矢印(b))にピーク、また1701cm<sup>-1</sup>付近(矢印(c))に肩をもつバンドが観測された。ピーク位置やバンドの強度比はアルコールの種類と温度に依存した。非水素結合性溶媒中におけるFLのCO伸縮振動領域の吸収スペクトルは、1つのシャープなバンドを示す。FLの酸素原子は2組の非共有電子対を持つため、FLとアルコール(ROH)の水素結合性錯体の構造は、水素結合を

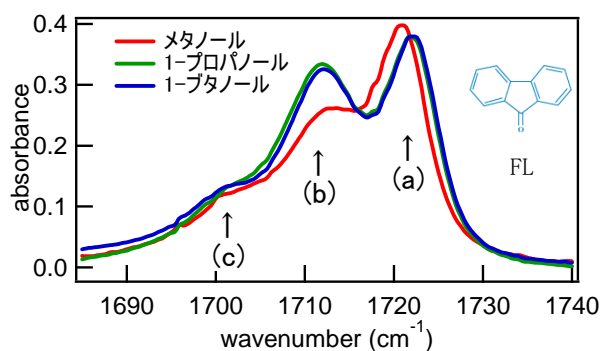


図 1. 25mM FL/アルコール の赤外吸収スペクトル

していないFL、FLと溶媒の1:1錯体(FL:ROH)、および1:2錯体(FL:(ROH)<sub>2</sub>)の3種類が考えられる。溶媒にメタノールを選び、それぞれの錯体の構造と振動数を密度汎関数法による量子化学計算(B3LYP/6-31++G(d,p)レベル)から得た結果から、(a)、(b)、および(c)の各バンドはそれぞれ、FL、(FL:ROH)、および(FL:(ROH)<sub>2</sub>)によるものと同定した。

1727  $\text{cm}^{-1}$ におけるシクロヘキサン中のFLのポンプ-プローブ(pp)信号は4.2 psで減衰する単一指数関数で再現することができた。それに対し、アルコール中のpp信号の時定数は波長依存性が観測されたため、以下の式によるグローバルフィッティング法を用いて解析した。用いたすべてのアルコール中のPP信号は(1)式で再現することができた。各溶媒で得られた時定数  $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 、 $\tau_3$ を表1に示し、各成分のスペクトルを図2に示す。

$$\Delta A(\nu, t) = a(\nu) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b(\nu) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + c(\nu) \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + d(\nu) \quad (1)$$

表 1. さまざまな溶媒中における減衰の時定数

| 時定数 (ps) | メタノール | 1-プロパノール | 2-プロパノール | 1-ブタノール | 1-オクタノール |
|----------|-------|----------|----------|---------|----------|
| $\tau_1$ | 4.0   | 4.6      | 4.3      | 4.9     | 4.7      |
| $\tau_2$ | 1.4   | 1.9      | 1.9      | 2.2     | 2.2      |
| $\tau_3$ | 0.23  | 0.21     | 0.20     | 0.22    | 0.25     |

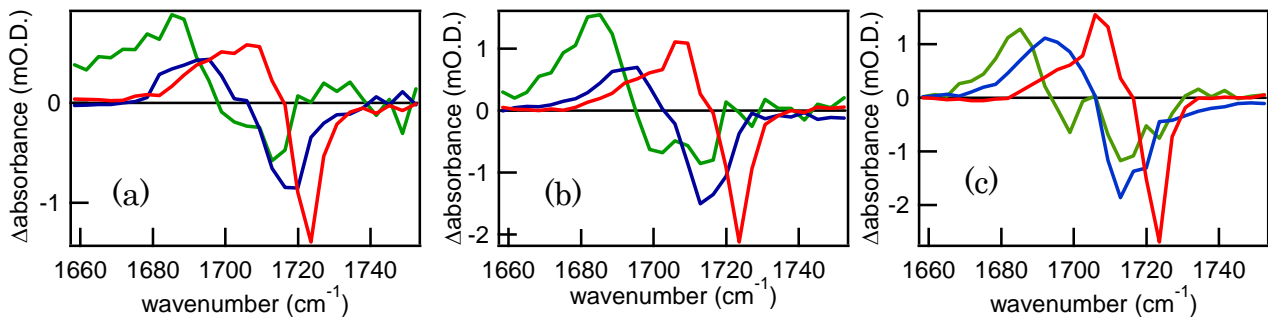


図 2. 減衰成分のスペクトル (赤:  $\tau_1$ の成分a、青:  $\tau_2$ の成分b、緑:  $\tau_3$ の成分c)  
(a) メタノール、(b) 1-プロパノール、(c) 1-オクタノール

$\tau_1$ の成分と $\tau_2$ の成分のピーク波数は、定常吸収スペクトルのFLと(FL:ROH)のピーク波数にそれぞれ一致している。このことから $\tau_1$ はFLのCO伸縮振動緩和の時定数、 $\tau_2$ 成分は(FL:ROH)のCO伸縮振動緩和の時定数であると同定した。ここで、もっとも速い過程は(FL:(ROH)<sub>2</sub>)によるものと考えられるが、この時定数成分のスペクトルは振動構造を示しており、coherent artifactが混入している可能性があるため詳しくは議論しない。

水素結合の形成によって振動緩和速度が増加する機構は、フェルミの黄金則で説明される。CO基と溶媒分子が水素結合を形成すると、その水素結合の関与する低振動モードの数が増加し振動状態密度が増加する。この振動状態密度の増加によって、振動エネルギー緩和過程は促進されたと考えられる。また、(FL:ROH)の振動緩和の時定数は溶媒依存性を示し、メタノールから1-オクタノールに向けて $\tau_2$ は単調に増加している。この原因として、溶媒による水素結合強度の変化と振動状態密度の変化が考えられる。定常吸収スペクトルによると、(FL:ROH)のCO伸縮振動の振動数の溶媒による変化は0.6  $\text{cm}^{-1}$ 程度と小さいため、水素結合強度が溶媒に依存しているとは考えにくい。1-オクタノールの原子数はメタノールのそれよりも多いため低振動モードの数は1-オクタノールの方が多く、(FL:1-オクタノール)の振動緩和の方が速いことが予想される。しかし実験結果は(FL:メタノール)は(FL:1-オクタノール)よりも速い振動緩和の機構を示している。講演では、このCO伸縮振動の振動エネルギー緩和時間の溶媒依存性について議論する。