

赤外ポンプ-プローブ分光法による溶液中における

ベンズニトリルの CN 伸縮振動の振動ダイナミクス

(¹神戸大院理・²神戸大分子フォト) 小谷歩美¹・伴野元洋²・太田薫²・富永圭介^{1,2}

【序】溶液中では、溶質分子は他の分子とたえず相互作用しており、それにより電子状態や分子構造、また種々の緩和過程などが影響を受ける。例えば、水やアルコールでは、特徴的な水素結合ネットワークが形成され、水素結合の形成、解裂が起こっている。OH伸縮振動バンドは水素結合形成により低波数シフトし、その強度が増加する。さらに、振動エネルギー緩和が速くなることが知られている¹。CO伸縮振動も水素結合形成により、バンドの低波数シフトや振動エネルギー緩和速度の増大が観測されている²。

本研究では、溶液中におけるベンズニトリル (BN) のCN伸縮振動を対象とした。BNはシアノ基をもつ単純な分子で、気相中におけるクラスターの研究も多くされており³、溶液中の結果との比較は大変興味深いものである。また、CN伸縮振動バンドのモル吸光係数は、OH伸縮振動やCO伸縮振動のそれに比べて小さく、シアノ基はヒドロキシル基やカルボニル基とは双極子モーメントや電子構造が異なることが示唆される。そのため、会合体形成によるスペクトル変化や振動ダイナミクスへの影響を調べることは重要である。

そこで、溶液中における BN の会合体形成が振動スペクトルや振動エネルギー緩和に及ぼす影響について調べることを目的とし、CN伸縮振動バンドの濃度変化、温度変化および溶媒依存性を調べた。さらに、赤外ポンプ-プローブ (pp) 分光法を用いて、いくつかの溶媒中における振動エネルギー緩和を調べた。

【実験】赤外吸収スペクトルの濃度変化はヘキサン、エタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中で、濃度 0.013 M から 1.0 M まで測定した。溶媒依存性は 0.195 M の溶液を 14 種類の溶媒中で測定した。温度変化は 0.195 M の溶液を 5 種類の溶媒中で測定した。比較のため、アセトニトリル (0.70 M) の溶媒依存性も 11 種類の溶媒中で調べた。BN の単量体、二量体及び溶媒分子との会合体について二次の Møller-Plesset 摂動法 (MP2) (6-31G++(d,p)) および密度汎関数法 (DFT) (B3PW91/6-31G++(d,p)) による量子化学計算を行い、基準振動の振動数と赤外スペクトルの強度を求めた。赤外ポンププローブ分光装置は、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得られた赤外パルス光を二つに分け、ポンプ光とプローブ光として用いた。測定はヘキサン、エタノール、DMSO 中で行った。

【結果と考察】ヘキサン中のBNの赤外吸収

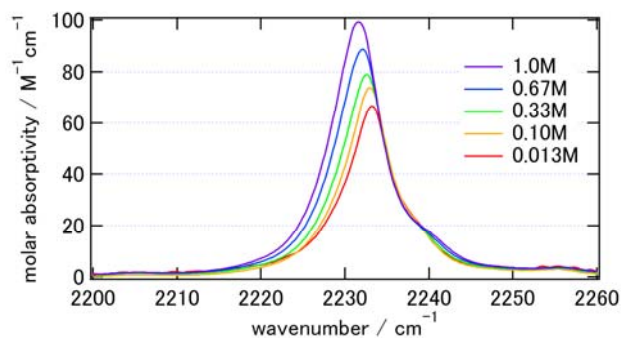


図1 CN伸縮振動のモル吸光係数の濃度変化

スペクトルの濃度変化を図 1 に示す。2230 cm^{-1} 付近のバンドはCN伸縮振動によるものである。0.013 Mより低濃度では、スペクトルに顕著な変化が観測されなかった。図からわかるように、濃度の増加にともない、スペクトルのピークが低波数側へシフトし、モル吸光係数が増加する。以上のことから、ヘキサン中では、BNは 0.013 Mの溶液中では単量体で存在し、高濃度では会合体を形成すると考えられる。温度変化については、温度上昇とともに吸光度が減少した。この結果は、温度上昇とともに単量体が増加するとして定性的には説明することができる。MP2 やDFTによる量子化学計算の結果からも、BNが会合体を形成すると、CN伸縮振動の赤外強度は増加するという結果が得られた。

DMSO中ではヘキサン中に比べ、0.013 Mの濃度でモル吸光係数は大きく、低波数側へシフトした。DFT計算の結果では、DMSOの誘電率 ($\epsilon=4.70$) をもつ誘電体中でBNのCN伸縮振動のピーク波数はヘキサン中($\epsilon=1.89$)より 5.85 cm^{-1} 低波数シフトし、赤外スペクトルの強度は 1.7 倍になった。これは実験結果と定性的に一致する。このことは、DMSO中では、BNのCN伸縮振動の振動数は媒体の誘電率に依存することを示唆する。温度変化では、温度が上昇するとモル吸光係数が減少した。これは、温度上昇により溶媒の誘電率が減少するためであると説明できる。

エタノール中では、モル吸光係数は濃度に依存せず、スペクトルの高波数側に肩が観測された。メタノール中のアセトニトリルのスペクトルでも同様の肩が観測され、アセトニトリルとメタノールとの会合体であると解釈されている⁴⁾。これより、同様の会合体がBNでも形成され、スペクトル中に肩が観測されたと解釈した。このことは、CO伸縮振動がアルコールとの会合体形成により低波数シフトすることと比較すると興味深い。

次に、ヘキサン中 (0.75 M) で観測したプローブ波数 2228 cm^{-1} でのポンプ・プローブ信号を図 2 に示す。プローブ波数 2195 cm^{-1} から 2215 cm^{-1} の領域では基底状態の退色と誘導放出に対応する信号、2221 cm^{-1} から 2241 cm^{-1} では過渡吸収に対応する信号が得られている。いずれのプローブ波数でも信号の時間変化は単一指数関数でほぼ再現することができた。図 3 に時定数のプローブ波数依存性を示す。低波数側ほど時定数は小さくなる。これは低波数側ほどスペクトルに会合体の寄与が大きく含まれるためだと考えられる。すなわち、会合体は単量体よりも振動エネルギー緩和が速いことを示している。

- 1) K Ohta *et al.*, Chem. Phys. 341, 310 (2007)
- 2) S Hirai *et al.*, Chem. Phys. Lett. 450, 44 (2007)
- 3) S Isikawa *et al.*, J. Chem. Phys. 110, 9504 (1999)
- 4) Y S Kim *et al.*, PNAS 102, 11185 (2005)

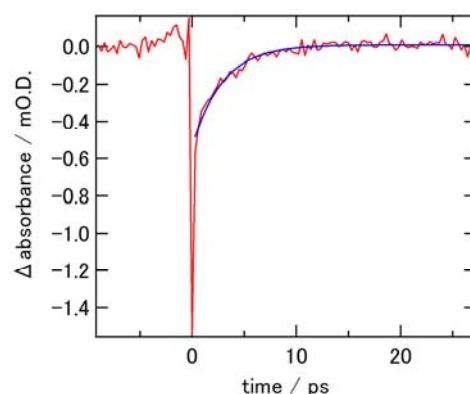


図 2 2228 cm^{-1} におけるpp信号

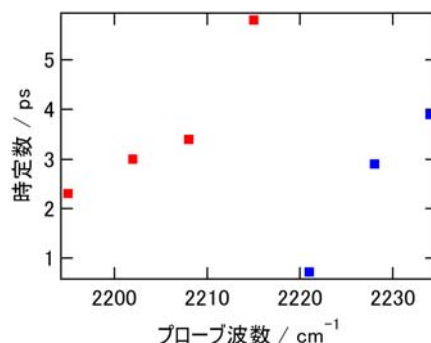


図 3 時定数のプローブ波数依存性
(赤) 退色と誘導放出
(青) 過渡吸収