

サブピコ秒紫外ポンプ-赤外プローブ分光による カルボニル化合物の励起状態ダイナミクス

(神戸大・分子フォト¹ JST さきがけ²) ○伴野元洋¹ 太田薫^{1,2} 富永圭介¹

【序】パルスレーザー技術の発達に伴い、光パルスの照射をトリガーとして進行する光反応のメカニズム・ダイナミクスに関する研究が盛んに行われるようになってきた。特に、光照射によって電子励起状態に遷移したカルボニル化合物の反応過程は、気相・凝縮相を問わずに研究されている。アセチルアセトン¹は、気相中では分子内水素結合を形成したエノール体として存在し(図1)、分子環境によって異なる4種の光反応経路を示す可能性が示唆されている。孤立した気相においては、アセチルアセトンは光励起後、OHラジカルが解離するという結論が得られている[1]。一方、窒素やアルゴンによって単離したマトリックス中では、分子内水素結合が切断され、炭素-炭素二重結合を中心とした回転異性化が進行するという報告がなされている[2,3]。このように、気相中でのアセチルアセトンの光反応過程に関しては報告例が多数存在し、分子環境によって反応経路が異なることが示されている一方、凝縮相中における研究例はほとんど存在しない。本研究では、超高速紫外ポンプ-赤外プローブ分光法を用いて無極性溶媒中でのアセチルアセトンの光反応過程を観測し、溶液中での光反応における溶質溶媒間の相互作用に関する議論を行うことを目的とした。

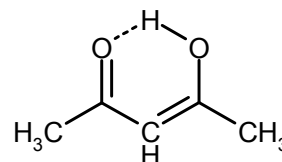


図1. アセチルアセトン・エノール体の分子構造

【実験】本研究で用いた時間分解分光装置を図2に示す。チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm, 700 mW, 1 kHz)を二つに分割した。一方の出力を二つのBBO結晶を用いて第三高調波(267 nm, 8 mW)に変換し、ポンプ光として用いた。もう一方の出力は、光パラメトリック増幅器(OPA)とOPA出力の差周波発生²の二段階を経ることで中赤外光(5-8 μm , 1-2 mW)に変換した。この赤外光は、プローブ光および強度補正用の参照光として試料を透過後、分光器によって分散させMCTアレイ検出

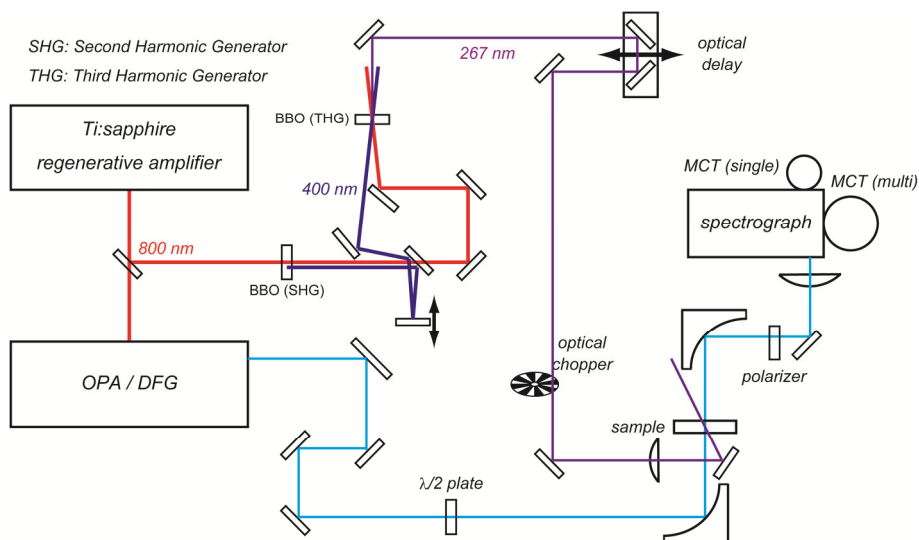


図2. 時間分解紫外ポンプ-赤外プローブ分光装置のブロックダイアグラム

器によって強度を観測した。試料は、CaF₂窓板を使用した光路長 0.1 mm の回転セルに導入した。

【結果と考察】アセチルアセトンは無極性溶媒中でほとんどすべての分子がエノール体として存在する[4]。紫外ポンプ光照射後 30 ps の赤外吸収差スペクトルを、定常赤外吸収スペクトルとともに図3に示す。図3に見られるように、1616 cm⁻¹ 付近のカルボニル CO 二重結合伸縮振動に由来するバンドを筆頭に、アセチルアセトン・エノール体の定常赤外吸収バンドが存在する波数周辺に負の信号が観測された。これらの褪色信号は、紫外光照射によって、電子基底状態のアセチルアセトン・エノール体の占位数が減少したことを意味する。1419, 1537, 1618 cm⁻¹ に観測された吸光度変化の遅延時間依存性を図4に示す。遅延時間 0 ps での正の信号およびその減衰は CaF₂ 窓板に由来すると考えられるため、ここでは遅延時間 10 ps 以降についてのみ議論を行う。観測した遅延時間(50 ps)以内にこれらの信号が遅延時間依存性を示さなかったことから、光励起されたアセチルアセトン・エノール体は観測した時間領域以内に始状態に戻らないことがわかる。また、図3に見られるように、観測した波数領域において、アセチルアセトン・エノール体の電子励起状態や、光反応中間体、反応生成物に由来する過渡吸収成分が観測されなかった。この結果から、アセチルアセトン・エノール体は紫外光照射によって解離し、赤外活性の低い振動バンドしか持たない分子に変化した可能性が高いと考えられる。この反応経路は単離された気相中と類似しているが[1]、この原因として、溶媒として用いた四塩化炭素の運動自由度がアセチルアセトン・エノール体の光励起エネルギーを効果的に受容できない可能性が考えられる。

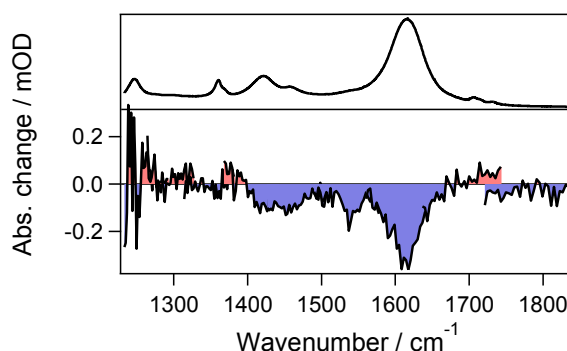


図3. 四塩化炭素中のアセチルアセトン・エノール体の定常赤外吸収スペクトル(上)と、紫外光照射による励起後 30 ps の吸収差スペクトル(下)

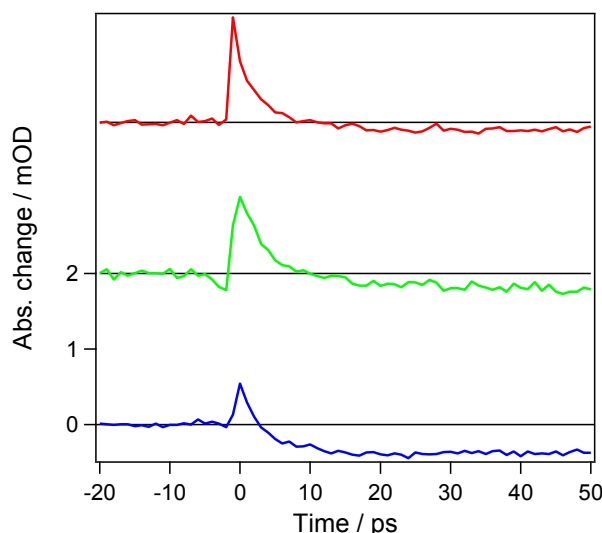


図4. 四塩化炭素中のアセチルアセトン・エノール体励起後の吸光度変化の遅延時間依存性。観測波数は、1419(赤, 上段), 1537(緑, 中段), 1618(青, 下段) cm⁻¹。

References

- [1] S. Xu, S. T. Park, J. S. Feenstra, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6650 (2004).
- [2] P. Roubin, T. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizzala, H. Bodot, *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 655 (1990).
- [3] A. Trivella, P. Roubin, P. Theule, M. Rajzmann, S. Coussan, C. Manca, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3074 (2007).
- [4] J. Powling, H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4353 (1951).