

可視ポンプ-赤外プローブ分光法による 9-フルオレノンの振動ダイナミクス

(神戸大院理¹, 分子フォト²) 福井 由季¹, 近藤 未菜子², 太田 薫², 富永 圭介^{1,2}

Vibrational Dynamics of the CO Stretching of 9-Fluorenone Studied by Visible-pump and IR-probe Spectroscopy

(1Graduate School of Science and 2Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

Yuki Fukui¹, Minako Kondo², Kaoru Ohta², and Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】水素結合性液体中で溶質分子は溶媒分子と水素結合によるネットワーク構造を形成し、水素結合の生成と解裂を繰り返して、絶えず構造の揺らぎが生じている。この揺らぎが溶液中の化学反応や生体分子の機能発現に影響を及ぼしている。また、光遷移により電子励起状態に分子が励起されると、分子の構造変化と溶媒構造の変化が起こることが予想される。ゆえに、溶液中の水素結合性錯体における、電子基底状態 (S_0) と電子励起状態 (S_1) での水素結合と振動状態との関係を理解することは重要である。

本研究では、溶質として S_0 と S_1 で水素結合性錯体を形成することが知られている 9-フルオレノン (図 1. FL) を選んだ。アルコール中の FL の S_0 や S_1 での振動ダイナミクスについてはさまざまな研究がされている[1, 2]。本研究では可視ポンプ-赤外プローブ分光法により、 S_1 における無極性溶媒および極性溶媒中での FL の CO 伸縮振動ダイナミクスを観測し、水素結合による振動状態の変化について調べた。

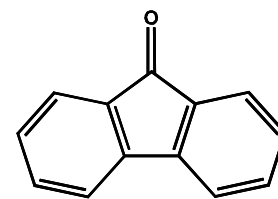
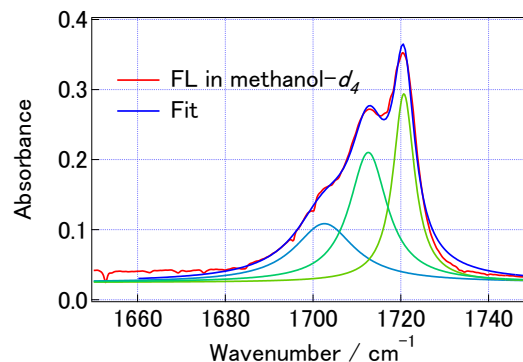


図 1. FL

【実験】可視ポンプ-赤外プローブ測定では、チタンサファイア再生増幅器の出力を元に、ポンプ光は基本波の 2 倍波である 400 nm の光パルス、プローブ光は光パラメトリック増幅 (OPA) 後、差周波発生を行うことで中赤外の光パルスを得た。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。溶媒は無極性溶媒であるシクロヘキサン、非プロトン性極性溶媒であるテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル- d_3 、プロトン性極性溶媒であるメタノール- d_4 を使い、FL はエタノールから再結晶した。試料は濃度を 45 mM として回転セル中に保持した。光路長は 100 μm とした。

【結果と考察】 S_0 の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。メタノール- d_4 中の FL の CO 伸縮振動は、1721 cm^{-1} と 1713 cm^{-1} にピーク、1703 cm^{-1} に肩を持つピークを観測した。これらのピークは 3 つのローレンツ関数で再現され、それぞれ水素結合をしていない FL、FL と溶媒の 1:1 錯体、および FL と溶媒の 1:2 錯体と帰属されている[1]。

図 2. FL/メタノール- d_4 の S_0 における赤外吸収スペクトル

次に、可視ポンプ-赤外プローブ測定による、 S_1 におけるシクロヘキサン、アセトニトリル- d_3 、メタノール- d_4 中での FL の CO 伸縮振動スペクトルの時間変化を図 3 に示す。 S_0 で観測された FL の CO 伸縮振動バンドは、 S_1 ではそれよりも低波数側に観測された。この低波数シフトは、光遷移によって電子励起が起こると FL のカルボニル基の電子構造が変化し、HOMO からカルボニル基の炭素原子と酸素原子との間に節がある LUMO の寄与が加わって、C=O 結合の結合次数が低下したために観測されたと考えられる。

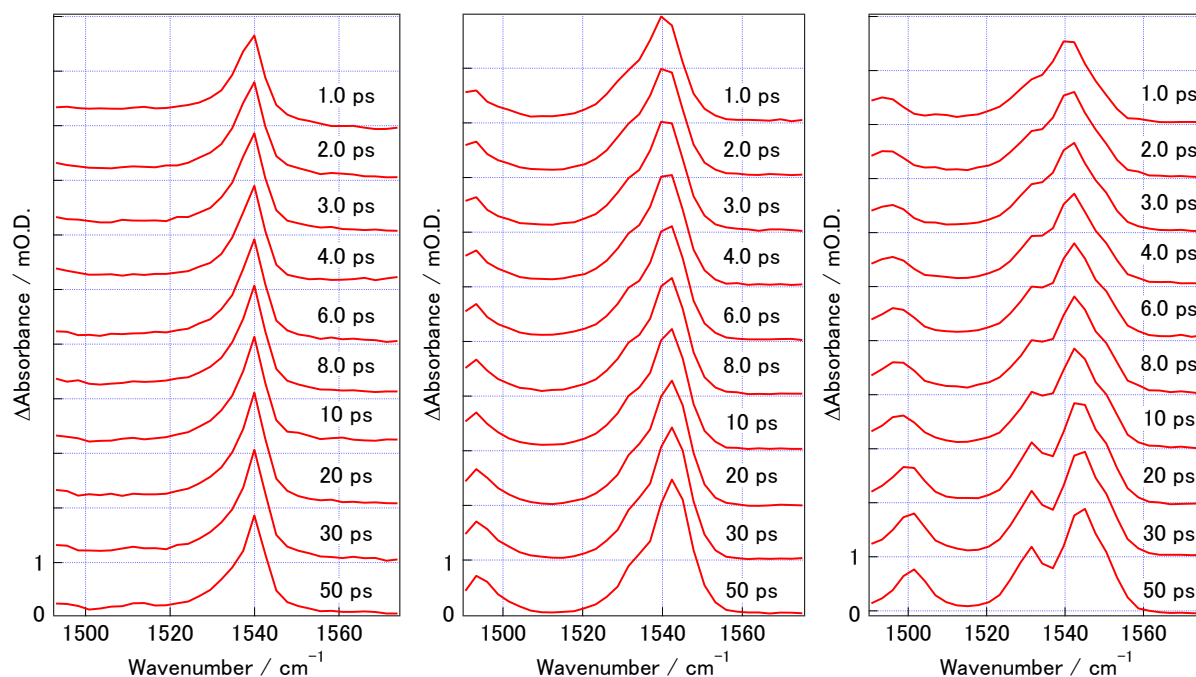


図 3. 各溶媒中の FL の S_1 における過渡赤外吸収スペクトルの時間変化
左から溶媒はシクロヘキサン、アセトニトリル- d_3 、メタノール- d_4

シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル- d_3 中の FL の CO 伸縮振動バンドは、低波数側に肩を持つ 1 本のバンドであるが、メタノール- d_4 中では 1530 cm^{-1} にもバンドが観測された。FL の CO 伸縮振動バンドのピークは、すべての溶媒中で数ピコ秒の時定数で時間経過により高波数シフトを示した。この高波数シフトは、振動冷却が原因であると考えられる。すなわち、CO 伸縮振動と非調和的に結合している低振動モードがあり、FL 周辺の局所的な温度が低下することにより高波数シフトする。しかし、メタノール- d_4 中の 1530 cm^{-1} のピークには、時間経過により低波数シフトが観測された。この原因として、溶媒分子と水素結合を形成した FL が溶媒和ダイナミクスの影響を受けていることが考えられる。

講演では、 S_1 における溶媒分子と水素結合を形成した場合の FL の CO 伸縮振動ダイナミクスについて、詳細に解析した結果を合わせて議論する。

-
- [1] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.*, **450**, 44 (2010).
[2] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Lett.*, **39**, 932 (2010).