

：気相分子クラスターは凝縮相のモデルと成りえないのか？

(東工大資源研) 酒井 誠、石内俊一、藤井正明

【序論】少数個の分子集合体である気相分子クラスターは、気相分子と溶液中での溶質分子との間をつなぐ存在として注目されてきた。即ち、溶液中における溶質・溶媒相互作用に関するモデルとして、また溶媒効果や凝縮メカニズムなどの微視的な物性や反応性の特徴を解明するための研究対象として20年来重要視されてきた。それにも関わらず、実際に凝縮相のモデルとして気相分子クラスターをファインに取り扱った系は皆無であり、最近では、凝縮相と気相は別物であるろうという考えが主流となっている。はたして、気相分子クラスターは凝縮相のモデルと成りえないのか？この

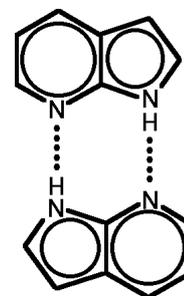


図1：7-アザインドール二量体

命題に答えるべく、我々は7-アザインドール二量体(図1)を取り上げ気相と溶液の両面で実験を行いその測定結果を総合的に比較検討する。Physicsとしては振動緩和過程に着目した。

溶液中での振動緩和過程は、分子内振動エネルギー再分配(IVR)と振動冷却(VC)の2つを考慮する。即ち、赤外励起によって溶質分子に与えられた振動エネルギーは、溶質内で等エネルギー的にIVRすると同時に、振動冷却によって、溶質から溶媒へエネルギーが散逸する。この時、IVRと振動冷却(両者)の区別は非常に困難である。一方、溶質部分を取り出した気相分子クラスターは、外圧からの影響を全く受けない孤立分子系であるため、クラスター内で振動エネルギーは完全に保存される。従って、孤立気相の振動緩和はIVRのみであり、溶質分子内のIVRだけを取り出したものと考えることができる。このような相補関係から、我々は本研究のように溶液と気相の両面で研究を行うことが振動緩和の全貌を知る上で極めて重要と考えている。

【実験方法】溶液中での実験には過渡蛍光検出赤外分光法を開発し、ピコ秒時間分解測定に応用する。まず、赤外光によって分子を振動励起する。次に、 $S_1$ 状態にわずかに届かない紫外光を用いて、振動励起分子のみを選択的に電子励起する。赤外プラス紫外光によって生じる $S_1$ 状態からの

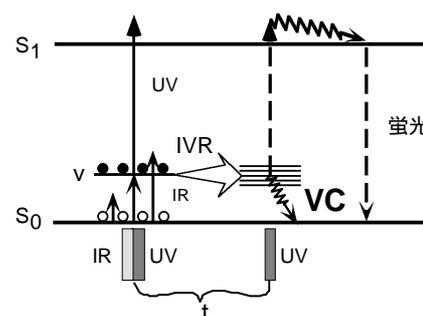


図2：ピコ秒時間分解過渡蛍光検出赤外分光

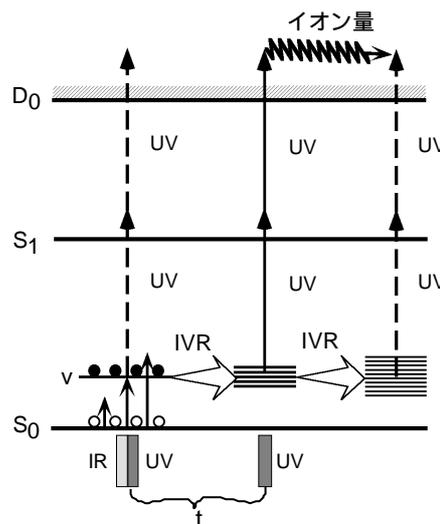


図3：ピコ秒時間分解イオン化検出赤外分光

蛍光を検出しながら、赤外光を波長掃引する事によって赤外スペクトルを得る分光法である。この分光法は、電子遷移を利用するため非常に高感度検出であることが期待される。過渡蛍光検出赤外分光法では、赤外光と紫外光の遅延時間の調節により、

振動冷却による溶質分子のポピュレーション変化を観測可能と考えている（図2：ピコ秒時間分解過渡蛍光検出赤外分光）。気相でのIVRの観測には、ピコ秒時間分解イオン化検出赤外分光を適用した。これは振動励起分子のみを選択的に検出できるイオン化検出赤外(NID-IR)分光をピコ秒時間分解ポンプ-プローブ法に応用したものである。この分光法では、IVR後にイオン化効率の変化が生じた場合、時間発展を赤外スペクトル変化として捉えることが期待できる（図3：ピコ秒時間分解イオン化検出赤外分光）。

**【結果と考察】** 2つの水素結合を形成する7-アザインドール二量体は、無極性溶液中の実験でも溶媒から比較的孤立した系として取り扱われており、気相との比較には好適である。溶液中での過渡蛍光検出赤外スペクトル測定においては、7-アザインドール二量体だけに起こる励起状態でのダブルプロトン移動反応によって生じるプロトン移動体の $S_1$ 状態からの可視発光をモニターして時間分解赤外スペクトルを測定する。これにより、溶液中においても7-アザインドール二量体のみを選択的に検出可能である。図4に実験結果を示す。紫外光が赤外光よりも先に入射する-3 psでは信号は全く観測されていないが、赤外と紫外を同時に入射した0 psでは、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 領域に構造をもつブロードなバンドが明瞭に観測されている。これらのスペクトルは、過渡蛍光検出赤外分光法で得られた初めてのデータであり、溶質分子である7-アザインドール二量体の赤外スペクトルが非常に高感度で観測されている。

また、振動数からブロードバンドはCHと水素結合によってレッドシフトしたNHに帰属される。ブロードバンドは時間とともに強度変化を示し、さらには減衰していく様子が観測されている。減衰は、single exponentialでフィットでき、時定数はおよそ20 psであった。これは、振動冷却による、溶質分子である7-アザインドール二量体から溶媒へのエネルギー散逸に相当する。一方、溶液の結果からはIVRの詳細は不明であった。気相での実験には、ピコ秒時間分解NID-IR分光を適用した。詳細については昨年のも分子構造総合討論会(2B11)で述べたので省略するが、測定の結果、わずか10 psの短い時間内に著しい赤外スペクトル変化を観測した。結論からいえば、これはCHあるいはNHから熱浴の分子間振動を含む準位へエネルギーが流れ込む速さに振動モード依存性があることを示しているに他ならない。このような分子間振動を介在とした非常に速いIVRは、溶液でも同様に起こっていると考えられるが、溶液では振動冷却(20 ps)によって隠されてしまっていて、詳細は明らかにできなかったものと考えている。当日は、溶液中と気相の結果を総合的に比較して、7-アザインドール二量体の振動緩和の全貌について議論する。

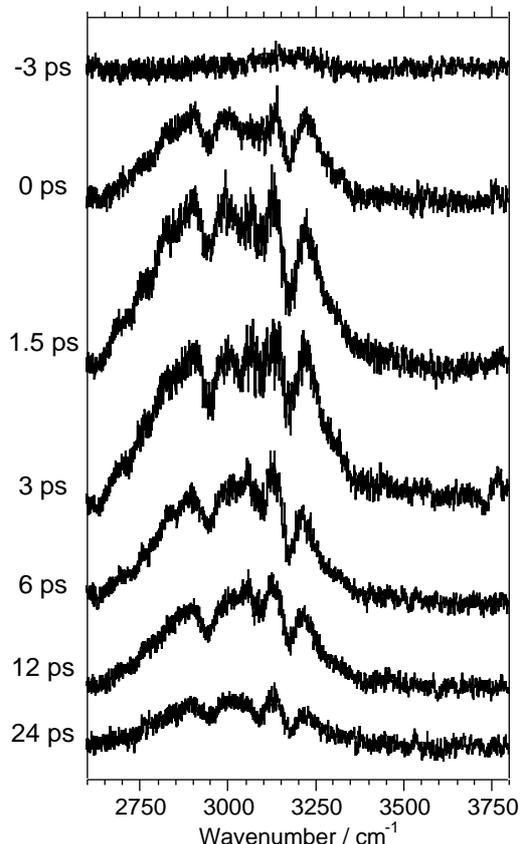


図4：7-アザインドール二量体のピコ秒時間分解過渡蛍光検出赤外スペクトル