

4Pp050

サブピコ秒時間分解赤外分光法を用いた
溶液中での $W(CO)_6$ 分子の振動緩和過程とその溶媒依存性

(東大院理・東理大総研*) ○伴野 元洋, 佐藤 伸, 岩田 耕一, 濱口 宏夫
色川 勝己*, 能丸 圭司*, 黒田 晴雄*

【序】分子の特定の振動モードと共鳴する赤外パルスレーザー光をポンプ光、プローブ光とした時間分解ポンプ・プローブ分光法を用いると、その振動のエネルギー緩和過程を直接観測することが可能である。振動エネルギー緩和は、励起された振動子のエネルギーが分子内の他のモードに再分配されたり、周辺の分子へと散逸したりすることで進行するため、分子のおかれた環境によって異なる挙動を示すと考えられる。本研究では溶液中の $W(CO)_6$ 分子の CO 三重縮重伸縮振動についてその振動緩和過程を、溶媒を系統的に変化させて観測することによって、振動緩和過程に溶媒のどのような性質が影響を及ぼすかを調べることを目的とした。

【実験】 $W(CO)_6$ 分子の CO 三重縮重伸縮振動と共鳴する 1980 cm^{-1} に中心波数を調節したサブピコ秒赤外パルスレーザーの出力 (140 fs, 4 mW, 1 kHz) を二つに分割し、一方をポンプ光、他方をプローブ光として時間分解分光測定を行った。溶媒として炭素数の異なる直鎖アルコール ($C_nH_{2n+1}OH$, $n=1\sim 4$)、直鎖アルカン (C_nH_{2n+2} , $n=6, 8, 10$) を用いた。 $W(CO)_6$ の濃度は 1.3 mmol dm^{-3} とした。

【結果】メタノールおよびブタノールを溶媒として用いた場合の CO 三重縮重伸縮モードの褪色とその回復の様子をそれぞれ図1、図2に示す。この結果、これらの回復曲線は異なる二つの時定数 (τ_1 , τ_2) の指数関数の和でよく再現することができた。大きい時定数で進行する過程は周辺に存在する溶媒分子へのエネルギー散逸に対応すると考えられている¹⁾。この時定数とアルコール鎖の炭素数との関係は図3 a) のようになった。この結果から、溶媒としたアルコールの炭素数が増えるとそれに応じてエネルギー散逸が遅くなると言える。また、小さい時定数で進行する過程

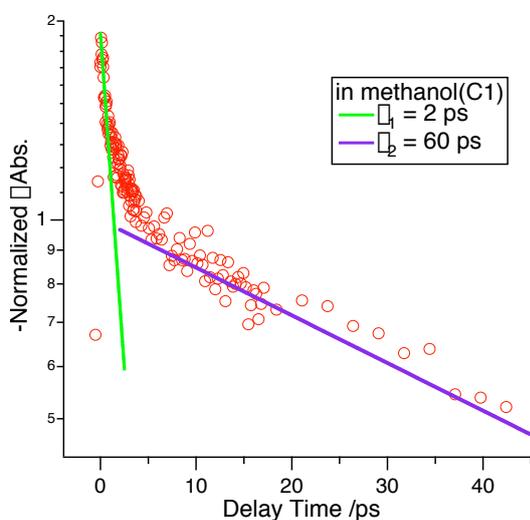


図1. メタノール中での $W(CO)_6$ 振動緩和過程

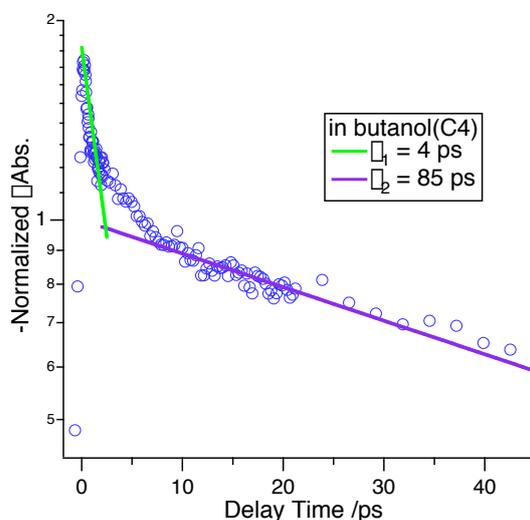


図2. ブタノール中での $W(CO)_6$ 振動緩和過程

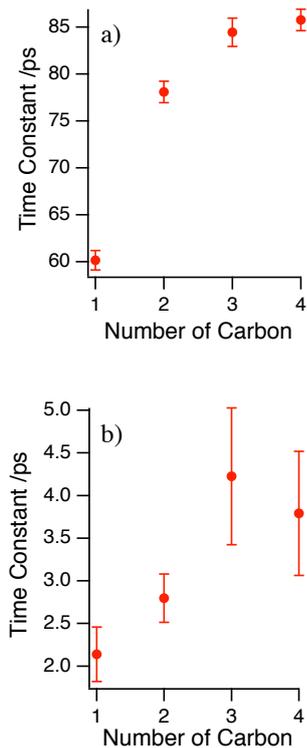


図3. 時定数の炭素数依存性

は同一分子内での他の振動自由度へのエネルギー移動過程に対応すると考えられている¹⁾。この時定数とアルコール鎖の炭素数との関係は図3b)のようになった。この結果から、同一分子内での振動エネルギー移動も、炭素数が多くなるにつれて遅くなること分かった。

同様にヘキサン、デカンを溶媒とした場合の褪色とその回復の様子をそれぞれ図4、図5に示す。この結果、アルカンを溶媒としたときの回復曲線は異なる三つの時定数(τ_1 , τ_2 , τ_3)の指数関数の和でよく再現された。もっとも時定数の大きい過程は溶媒へのエネルギー散逸過程、二番目に大きい時定数で進行する過程は同一分子内でのエネルギー移動過程へとそれぞれ帰属できる。前者は130~150 ps、後者は5~7 ps という時定数で進行し、その時定数は、溶媒としたアルカン鎖の炭素数の違いに対してアルコールのときほど大きな変化を示さなかった。また、最も速く進行する過程の時定数は1~1.5 psであった。

【考察】アルコールを溶媒として用いた場合、励起された $W(CO)_6$

分子の CO 三重縮重振動から溶媒分子へのエネルギー散逸、および同一分子内の他の振動自由度へのエネルギー移動は、ともにアルカンを溶媒とした場合よりも小さな時定数をもって進行し、炭素数が増えるに従って大きくなっていくという結論が得られた。アルコール分子の炭素鎖を長くしていくと次第に分子の挙動はアルカン分子に近付いていくと予想されるが、この予想通りに振動緩和の時定数は変化していった。また、 $W(CO)_6$ 分子とアルコール分子中の OH 基との間になんらかの相互作用があり、この相互作用が影響して、アルコール中ではアルカン中よりも振動緩和が速く進行すると考えられる。

文献：1)A. Tokmakoff *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **102**, 3919(1995)

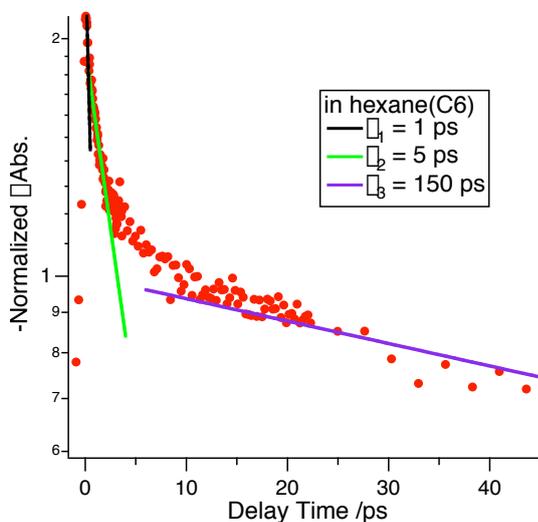


図4. ヘキサン中での $W(CO)_6$ 振動緩和過程

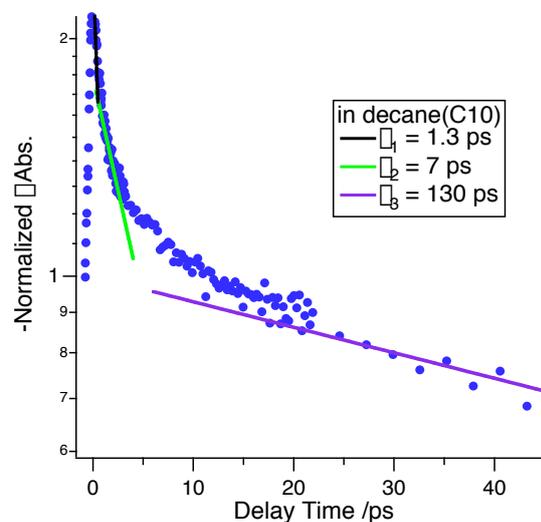


図5. デカン中での $W(CO)_6$ 振動緩和過程