

タングステンカルボニル錯体 $W(CO)_{6-n}(X)_n$ の振動ダイナミクス

(東大院理) ○伴野 元洋, 佐藤 伸, 岩田 耕一, 濱口 宏夫

【序】化学反応は、反応物質のおかれた環境によって左右される。ゆえに、溶液中において分子のおかれた環境を探ることは、化学反応を議論する際にきわめて重要な意味を持つ。本研究では、対象とした振動と共鳴する赤外パルスをポンプ光とプローブ光の両方に用いた時間分解分光法によって振動エネルギー緩和過程を観測し、その緩和時間から分子の環境についての知見を得ることを目指した。振動エネルギー緩和速度がどのように分子の環境を反映するかを議論する際、具体的にどのようなエネルギー移動を経て緩和が進行するかの情報が重要である。これまで溶液中のタングステンヘキサカルボニル($W(CO)_6$)分子の三重縮重 CO 伸縮モードの振動エネルギー緩和過程を観測し、励起された振動エネルギーの縮重モード間の移動について興味深い知見を得た。本研究では、 $W(CO)_6$ 分子の配位子を置換し、分子の対称性を低下させた分子 $W(CO)_{6-n}(X)_n$ を用いることで、分子内振動エネルギー移動過程に関する、より詳細な知見を得ることを目的とした。ここでは、 $W(CO)_5(CS)$ を対象とした実験で新たに得られた結果と、 $W(CO)_6$ を用いた実験で過去に得られた結果とを比較する。

【実験】再生増幅した Ti:sapphire レーザーの出力 (800 nm, 700 mW, 1 kHz) を光パラメトリック増幅器に導入し、波長の異なる二つの近赤外光を発生させた。この二つの近赤外光の差周波 (2000 cm^{-1} , 4 mW, FWHM 140 fs) を $AgGaS_2$ 結晶によって発生させ、その出力を二つに分割し、それぞれをポンプ光、プローブ光として用いた。試料として $W(CO)_6$ 分子の CO 基一つを CS 基に置換して得た $W(CO)_5(CS)$ 分子¹ のヘプタン溶液 (2 mM) を用いた。

【結果・考察】図 1 に、 $W(CO)_5(CS)$ 、 $W(CO)_6$ のヘプタン溶液中での赤外吸収スペクトルを示す。 $W(CO)_6$ では赤外活性のある三重縮重 CO 伸縮モード (T_{1u}) が 1983 cm^{-1} に観測されたが、配位子を置換したことで三つの CO 伸縮モードが 1988 , 2006 , 2096 cm^{-1} に観測された。これらのバンドは低波数側のものから順に対称種 E, A_1 , A_1 にそれぞれ帰属される。図中で * 印を付けた 1983 cm^{-1} のバンドは未反応の $W(CO)_6$ が分離できずに残ったものである。図 1 に、時間分解分光において用いた赤外パルスのスペクトルを点線で示す。本実験では、主に 1988 ,

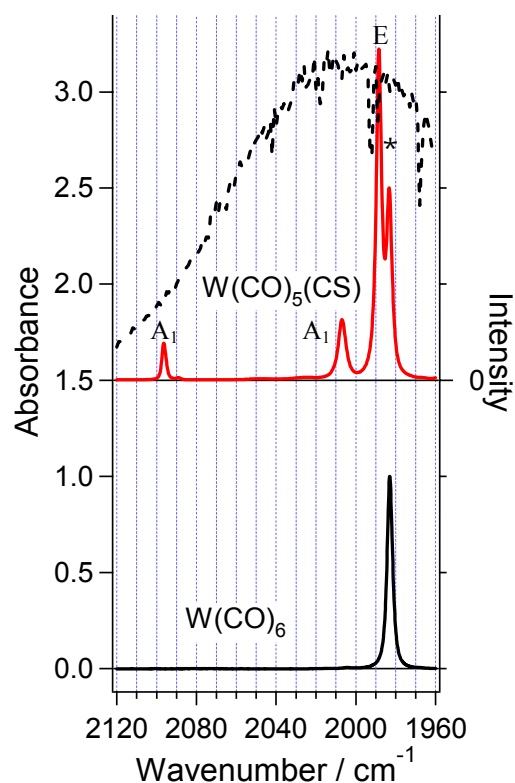


図 1. $W(CO)_5(CS)$, $W(CO)_6$ の赤外吸収スペクトル

2006 cm^{-1} のバンドを同時に励起し、それらのバンドの褪色と回復を観測した。1988 cm^{-1} で観測された褪色と回復を図 2 に示す。1988 cm^{-1} の 2006 cm^{-1} の褪色の時間変化は、ともに三つの指数関数を足し合わせた関数によってよく再現された。それらの時定数と、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 三重縮重 CO 伸縮モードで観測された時定数²を表 1 に示す。三つの時定数は小さいものから順に τ_1 , τ_2 , τ_3 とした。それぞれの褪色の回復において、時定数 τ_1 , τ_2 で進行する成分は、ポンプ光とプローブ光の偏光を互いに平行にした時と互いに垂直にした時とで挙動が異なった。この結果は、これら二つの過程は、遷移双極子モーメントの回転を伴って進行することを意味する。褪色の異方性の遅延時間依存性を図 3 に示す。信号の異方性は表 1 の二つの時定数 τ_1 , τ_2 で減衰する指数関数の足し合わせでよく再現された。遅い減衰成分の時定数 τ_2 は 8 ps で $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$ 中の二つのバンドに共通しているので、この時定数は溶液中での溶質分子の回転緩和時間と帰属した。 $\text{W}(\text{CO})_6$ では時定数 τ_2 は 4.7 ps と $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$ と比較して小さい値であった。溶液中の分子の回転が、一つの CO を CS に置換することでこれほど大きく異なるとは考えにくい。したがって、この結果から、 $\text{W}(\text{CO})_6$ の縮重した三つの CO 伸縮モード間での分子内エネルギー移動と溶液中の分子の回転とが同時に起こり、異方性の緩和が速くなっていることを示していると考えられる。1988 cm^{-1} の褪色の、時定数 τ_1 で減衰する成分は、分子内における速い振動エネルギー移動に由来するものであると考えられる。2006 cm^{-1} のバンドの速い回復成分の振幅は 1988 cm^{-1} のものに比べて小さく、現段階で確定的な議論はできない。

1) B. D. Dombek and R. J. Angelici, *Inorganic Chem.*, **15**(1976) 1089.

2) 伴野元洋、佐藤伸、岩田耕一、瀨口宏夫、色川勝己、能丸圭司、黒田晴雄 分子構造総合討論会 2003 4Pp050 京都

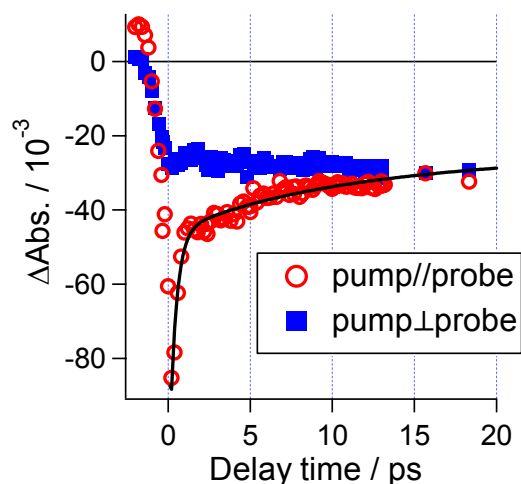


図 2. $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$ の 1988 cm^{-1} の褪色と回復

表 1. 各バンドの振動エネルギー緩和の時定数

	1988 cm^{-1} $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$	2006 cm^{-1} $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$	1983 cm^{-1} $\text{W}(\text{CO})_6$
τ_1 / ps	0.4 ± 0.2	0.7 ± 0.4	0.7 ± 0.4
τ_2 / ps	7.6 ± 1.1	8.3 ± 1.2	4.7 ± 0.7
τ_3 / ps	152 ± 8	130 ± 15	138 ± 7

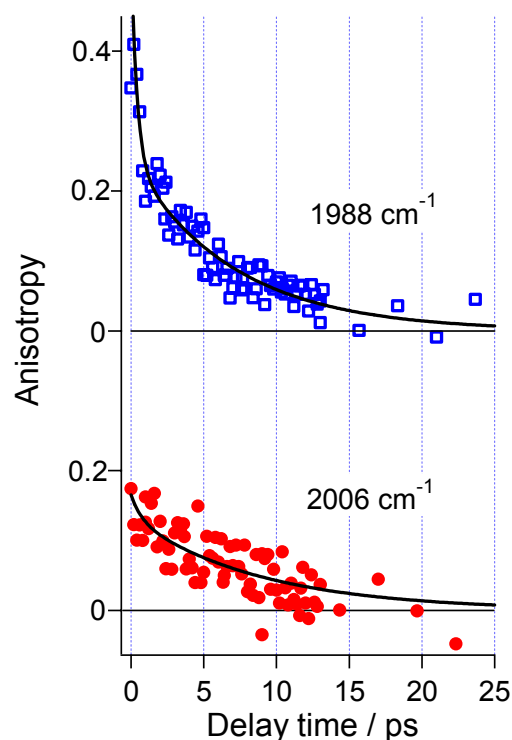


図 3. $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$ の褪色信号の異方性