2D14 溶液・気相の両面から見た7-アザインドールの振動緩和過程 ~種々の溶媒による共鳴効果の検証

(東工大資源研) 〇大森 努, 酒井 誠, 藤井正明

【序】 気相クラスターは限られた数の分子の相互作用を詳細に研究することができる理想的な系であるため、 溶質分子まわりの局所系ととらえることで溶液に対する分子論的アプローチができると考えられてきた。しかし、これまで気相クラスターと溶液における分子の状態を共通の系かつ類似した測定法で比較する試みはほとんど行われなかったため、互いの共通点について議論が曖昧なまま取り残されている。

前回、我々のグループでは7-アザインドール (7-AzI)の二量体に対して独自のピコ秒時間分解赤外分光を適用し、気相クラスターの測定から等エネルギー的に起きる分子内振動再分配 (IVR)を、また溶液の実験から溶媒へのエネルギー移動すなわち振動冷却(VC)を実時間測定した。これにより7AzI二量体のIVRが<1 ps, 1-3 ps, 30-70 ps の少なくとも3段階による振動緩和過程であること、四塩化炭素溶液中での振動冷却が20 psの寿命で起きていることを 量体の技

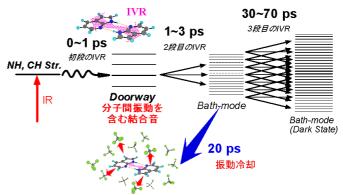


図1 四塩化炭素溶液中における 7-アザインドールニ 量体の振動緩和過程のモデル

明らかにした。溶液と気相とで赤外スペクトルから得られた構造は極めて類似していることから、溶液中でも気相クラスターと同様のIVR過程が起こっていると考えられる。すると振動冷却は2段目のIVRと3段目のIVRの間に起きていることになる(図1)。このことは、赤外励起した直後のCHおよびNH伸縮振動は溶媒への振動冷却効率が低いが、IVRで生じる低振動数の結合音からは容易にエネルギーを溶媒に渡すということを示唆する。

こうした振動冷却過程は、溶質溶媒間の振動モードの共鳴効果が現れたものとして考えることができる。前回の測定に用いた四塩化炭素は低振動数の分子内振動しか持たず、CHおよびNH伸縮振動と直接共鳴することはできない。そのため7-AzIのIVRが進行して、励起されたCH/NH伸縮振動が低振動数の振動モードに転換され、四塩化炭素の振動数と近接することで、共鳴的にエネルギー移動が加速されると解釈できる。では溶媒分子に高振動数の振動モードが存在して、この振動数が溶質分子で直接赤外励起する振動モードの振動数と同じ場合には、共鳴効果が現れて振動冷却速度は劇的に速くなるのだろうか?溶液中での振動緩和過程については非常に多くの研究があるが、実際の測定結果を溶質と溶媒との振動モードの共鳴効果に着目して議論した例はそれほど多くない。しかし一方で、理論的な取り扱いでは共鳴効果は欠かせない概念であり、どのよう

な系でどの程度共鳴効果の影響があるかは、現実的に 検証されなくてはならない。今回は特にCH伸縮振動の 共鳴効果について検討するために、通常の溶媒と重水 素化した溶媒とで溶液中の7-AzIの振動緩和過程について議論し、振動緩和過程のモデルの妥当性と共鳴効 果について考察する。

【実験】今回の実験では、ヘキサンおよびヘキサン・d₁₄ 中の7-AzIの振動緩和過程を過渡蛍光検出赤外分 光法(図2)により調べた。過渡蛍光検出赤外分光法

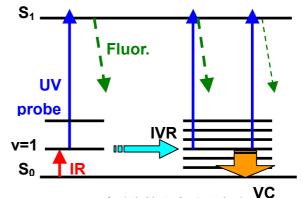


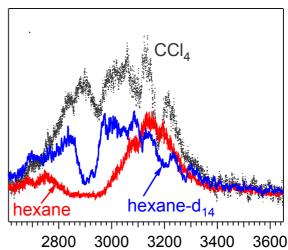
図2 過渡蛍光検出赤外分光法

は、赤外光により振動励起された分子のみをプローブ光(紫外・可視光)により選択的に電子状態に励起し、そこから発する蛍光を検出することで、赤外吸収を高感度に観測することができる手法である。この目的のためにプローブ光は、単独では電子状態の吸収帯に届かない波長の光を用いる。この分光法をピコ秒レーザーシステムに適用し、赤外光に対するプローブ光の遅延時間を変化させることで、振動状態のポピュレーション変化などの情報を蛍光量の強度変化として得ることができる。測定に用いた赤外光は2700-3950nmの範囲で波長掃引し、プローブ光は324nmを用いた。レーザーシステムと出力の詳細は既報の通りである[2]。

【結果と考察】 7-Azl の二量体では、電子状態励起後にダブルプロトン移動反応を経て生成するtautomer からの 490nm 付近の蛍光が観測される。単量体は紫外域の蛍光を発するため、この観測では二量体を選択的に観測していることになる。

ヘキサンおよびヘキサン-d14 溶液中で測定された 7-Azl の赤外スペクトル(遅延時間 1.5 ps)を図 3 に示 す。比較のため四塩化炭素溶液の結果も含めた。 7-Azl の赤外スペクトルは NH 伸縮および CH 伸縮の バンドが混在するブロードなスペクトルとして観測された。 ヘキサン溶液中では溶媒の吸収が重なる赤外波長に おいて信号はみられない。赤外スペクトルの時間変化 についても測定したところ、ほとんどその形を変化させな いまま減衰した。すなわち、緩和時間は赤外波長にほ とんど依存しなかった。信号強度の時間変化の一例 (3155cm⁻¹)を図4に示す。この信号強度の減衰寿 命はヘキサンで 16.9 ps、ヘキサン-d₁₄で 15.8 ps であ り、溶媒の重水素化による緩和時間の違いはほとんど 現れていないことがわかった。すなわちヘキサンと 7-Azl とでは CH 伸縮振動という共通の振動数をもつモード が存在し、共鳴効果が現れる十分条件はあるけれど も、このことだけでは必ずしも振動緩和過程に大きな 影響を与えていないことがわかる。

この測定結果より、励起した CH 伸縮振動は、溶 媒が同じ振動数のモードをもっていても共鳴効果は小 さいため振動エネルギーは緩和せず、強く共鳴効果が 現れる低振動数のモードへエネルギー再分配した後に、



2800 3000 3200 3400 3600 Wavenumber / cm⁻¹

図3 7-アザインドールのヘキサン、ヘキサン $-d_{14}$ 、四塩化炭素溶液の過渡蛍光検出赤外 スペクトル(t = 1.5 ps)

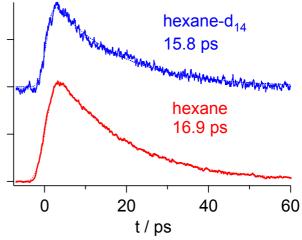


図4 7-アザインドールのヘキサン、ヘキサン- d_{14} 溶液での信号強度の時間変化(3155cm $^{-1}$)

溶媒側へエネルギーが移動しているということがわかった。前回、四塩化炭素とクロロホルムの測定結果の比較 [2]からも同様のことが示唆されたが、重水素化溶媒を使うことでこの結果がさらにはっきりと裏付けられた。

当日はこの他に 7Azl のアセトン、アセトニトリル溶液の測定結果についても議論する。

[1] 酒井 誠、石内俊一、藤井正明、分子構造総合討論会 2003 口頭発表 2B05 [2] M. Sakai, S. Ishiuchi, and M. Fujii, Eur. Phys. J. D 20, 399-402 (2002)