

4P051 ピコ秒時間分解赤外・紫外ポンププローブ法による気相
 ベンジルアルコール類の OH 伸縮振動の分子内振動緩和の実時間観測
 (東北大院理^a, 広島大院理^b) 山田勇治^a, 江幡孝之^b

【序】我々はこれまでピコ秒時間分解赤外・紫外ポンププローブ法を用いて、超音速分子線中の孤立気相フェノール分子の分子内振動エネルギー再分配(IVR)のメカニズムについて詳細な研究を行ってきた。前回の分子構造討論会では[1]、フェノール単量体(C₆H₅OH)及びその重水素置換体においてOH/OD伸縮振動励起後のポピュレーションの時間変化を観測し、その解析の結果、「初期励起準位のエネルギーは、”doorway state”と呼ばれる特異的に強くカップルした準位を介して分子全体のバスモードに散逸する」という二段階の緩和モデルでIVRが進むことを明らかにした。特に、OH伸縮振動のIVRにはCHモードが大きく寄与していることもわかった。また、OH伸縮振動を励起した場合は単一指数関数的な減衰を示す統計極限であったのに対し、OD伸縮振動では、”doorway state”とのカップリングによる振動量子ビートが観測される中間ケースに属することが分かった。この緩和挙動の違いは、状態密度の異なる二段階緩和モデルで説明でき、これらのことから、フェノール分子でのIVRの統一的なメカニズムの理解が出来た。

そこで、本研究では、フェノールではすぐ近くにあった初期励起準位のOH基と、緩和の受け皿であるベンゼン環との空間的距離を、アルキル鎖により伸ばしたベンジルアルコールなどのフェニルアルコール類{Ph-(CH₂)_n-OH}のIVRメカニズムに興味を置いた。近年、DlottらのグループによってアルコールのOH伸縮振動のIVR機構が研究されており、図1に示した二つの緩和機構について議論されてきた[2]。すなわち、化学結合を介して振動緩和する”through bond transfer”であるか、あるいは振動モード間の共鳴による緩和、”vibrational cascade”、である。しかしながら、彼らの研究には、凝集相での研究では不可避である溶媒の影響という問題点が残っている。

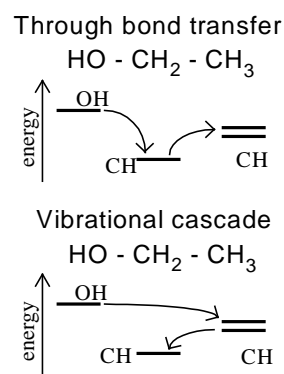


図1 2つの振動緩和機構

これに対して、溶媒効果が無い孤立気相分子を用いることにより、純粋に分子内だけの緩和過程が得られ、厳密な議論が可能となると考えられる。そこで本研究では、ピコ秒時間分解赤外・紫外ポンププローブ法を超音速分子線中のベンジルアルコール分子に適用し、アルキル鎖の延伸とOH伸縮振動のIVR過程との相関を調べ、分子内振動緩和メカニズムの解明を試みた。

【実験】様々なアルキル鎖長の孤立気相フェニルアルコール類{Ph-(CH₂)_n-OH :n=1-6}のOH伸縮振動のIVRをピコ秒時間分解赤外・紫外ポンププローブ法によって観測した。図2にエネルギー準位と励起スキームを示す。パルス幅14psの赤外パルスで超音速分子線中の孤立気相分子のOH伸縮振動準位に励起し、その後遅延時間において紫外プローブパルスを入射し、そのプローブ波長を掃引することにより過渡紫外スペクトルを観測した。紫外光による電子遷移はベンゼン環のπ-π*遷移であり、振動緩和が起き、

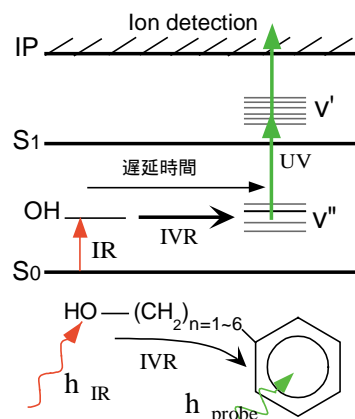


図2 励起スキームと概念図

ベンゼン環の振動状態が”hot”になる時間変化を、0-0 バンド付近に現れるブロードな $v'-v''$ 遷移を利用した共鳴二光子イオン化で観測した。また、紫外光のプロブ波長を固定し、遅延時間を変え、生成されるイオン量を測定することにより、OH 伸縮振動準位から振動緩和した準位へのポピュレーションの時間変化を得た。

【結果】図 3 にベンジルアルコール単量体 ($\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$) の OH 伸縮振動 (3650cm^{-1}) を励起した後、異なった遅延時間で測定した過渡紫外スペクトルを示す。遅延時間を遅らせるに従い、0-0 バンド (37527cm^{-1}) の裾に、振動緩和した準位からの $v'-v''$ 遷移に相当するブロードなバンドが単調に増加する。これはフェノール単量体の場合と同様な結果であり、このタイムスケールで IVR が起きていることを意味している。

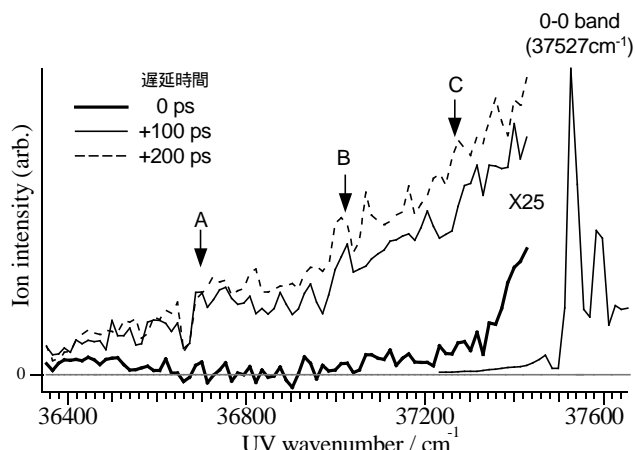


図 3 ベンジルアルコールに於ける OH 伸縮振動励起後の各遅延時間の過渡紫外スペクトル

これらのブロードなバンドの時間発展を詳細に調べるため、図中の矢印で示された A (36700cm^{-1})、B (37030cm^{-1})、C (37275cm^{-1}) にプロブ波長を固定して信号強度の時間変化を測定した。得られた時間発展を図 4 に示す。図から判るように、A、B、C 各点は、一様に立ち上がり、その後一定となっている。この時間発展を単一指数関数でコンボリューションを行った結果を、図中の実線で示した。その結果、どのプロブ波長においても単一指数関数の立ち上がりの寿命は 21ps であり、ベンジルアルコールの OH 伸縮振動の IVR 寿命が 21ps であることが分かった。

我々はすでにフェノール単量体の OH 振動の IVR 寿命が 14ps であることを報告しており、今回の結果から OH 基とベンゼン環の間にアルキル基が入ると、IVR が遅くなることが分かった。つまり、 CH_2 基による空間的な距離はこの緩和メカニズムに少なからず影響を与えていることが結論される。当日は、他のアルキル鎖における OH 伸縮振動の IVR 寿命についても同様な報告を行い、分子鎖の長さや緩和速度の相関関係を求め、これらの分子での振動緩和機構が、先に示した”through bond transfer”か”vibrational cascade”のどちらかであるかについて議論する予定である。

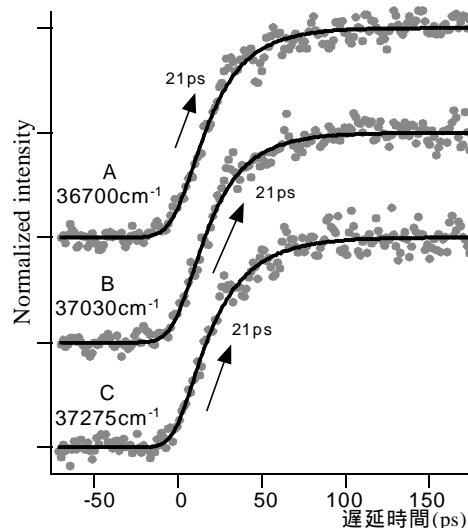


図 4 各プロブ波長に於ける時間発展

【参考文献】

- [1] 山田, 江幡, 三上, 分子構造討論会, 2Cp03 (2003) 京都.
- [2] Z. Wang, A. Pakoulev, and D.D. Dlott, *Science* **296** 2201 (2002).