

サブピコ秒時間分解赤外分光法によるフェノール会合体
の振動ダイナミクス

(神戸大院自然科学¹・神戸大理²・神戸大分子フォト³・CREST/JST³) ○太田 薫¹・
位田 卓²・富永 圭介³

[序] 水素結合によって形成した分子会合体に関する研究は気相中の孤立系や溶液中などの凝縮系で盛んに行われている。特に水素結合に関与する OH や NH 伸縮振動の振動数や強度は水素結合の強さに敏感であるため、赤外分光法により分子会合体の構造や振動ダイナミクスに関して多くの情報を得ることができる。本研究では、サブピコ秒時間分解過渡吸収法を用いて、無極性溶媒中の水素結合による分子会合体の振動エネルギー緩和過程を調べた。ここでは四塩化炭素中でのフェノール会合体の OH 伸縮振動モードを対象としている。フェノールと会合体を形成する塩基としてはベンズニトリルやテトラヒドロフランなどを用いた。塩基の種類により、分子間の水素結合の強さが異なるため、水素結合が振動ダイナミクスに及ぼす影響を詳しく調べることができる。またフェノール会合体はこれまで気相中で研究の蓄積が豊富であるため、気相中と溶液中での分子会合体の振動ダイナミクスを詳細に比較することができ、分子内、分子間相互作用について多くの有用な情報が得られると期待される。

[実験] 再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力を自作の光パラメトリック増幅器により 2 つの異なる近赤外光に波長変換したあと、それらの差周波をとることによって赤外パルス光を得た。実験では赤外パルス光を 2 つに分け、一方を励起光、他方をプローブ光とし、パルス間の遅延時間を変えながら過渡吸収の時間変化を測定した。

[結果と考察] 図 1 に四塩化炭素中での赤外吸収スペクトルを示す。フェノールのみの場合、 3610 cm^{-1} 付近にピークを持つ線幅の狭いバンドと $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ の領域に幅の広いバンドが観測される。これらはそれぞれフェノールの単量体と会合体の OH 伸縮振動モードに帰属される。フェノールにベンズニトリルを加えた溶液では、単量体に帰属されるバンドのピーク強度が減少し、 3450 cm^{-1} 付近に新たなバンドが現れた。濃度依存性から、このバンドはフェノールとベンズニトリルが水素結合による

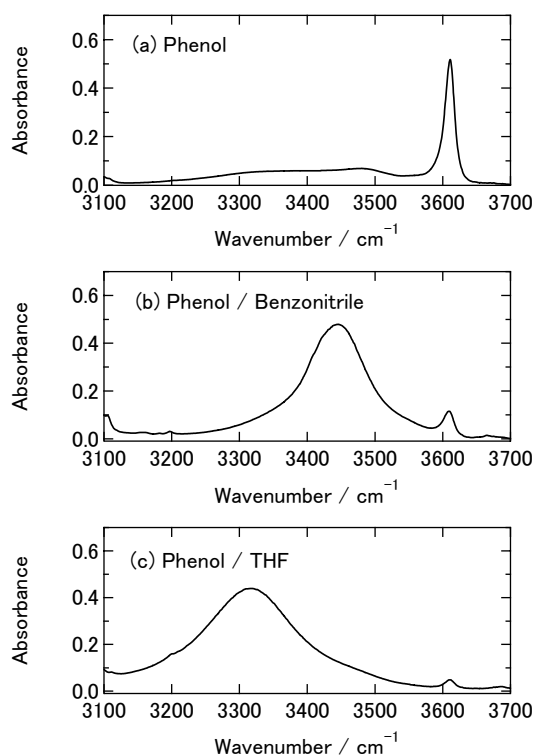


図 1 四塩化炭素中の赤外吸収スペクトル

り会合した会合体の OH 伸縮振動モードによるものであると結論した。また、塩基をテトラヒドロフラン (THF) にした場合、会合体のバンドのピークは低波数側にシフトし、ベンゾニトリルに比べて分子間の水素結合が強くなっていることがわかる。図 2 にフェノール-ベンゾニトリル会合体の OH 伸縮振動バンドを励起した場合の過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。観測している領域は $v=0-1$ 遷移によるものであり、スペクトルの時間変化は励起したポピュレーションが基底状態に戻る過程を表している。実験結果から、過渡吸収の時間変化には波数依存性が見られず、振動エネルギー緩和時間は 5 ps であることがわかった。(図 3) また、フェノール-THF 会合体では振動エネルギー緩和時間は 0.8-1 ps であった。他の塩基 (アセトン、ジエチルエーテル) を用いた実験結果から振動エネルギー緩和時間は OH 伸縮振動バンドのピーク位置と相関があった。このことから、会合体の分子間の水素結合が強くなれば強くなるほど、振動エネルギー緩和過程は速くなることがわかった。また、フェノール (C_6H_5OH) のベンゼン環の CH を CD に重水素置換したフェノール- d_5 (C_6D_5OH) を用いて、フェノール-ベンゾニトリル会合体とフェノール-THF 会合体で過渡吸収の時間変化を測定したところ、重水素置換していないものに比べて、振動エネルギー緩和時間に違いは見られなかった。気相中でのフェノール単量体のピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法による実験では、OH 伸縮振動モードを励起した後の分子内振動エネルギー再分配過程はフェノール (C_6H_5OH) で 80 ps、フェノール- d_5 (C_6D_5OH) で 14 ps で起こっていることが明らかにされ、顕著な同位体効果が観測されている。[1] また、フェノール-エチレンクラスターやフェノール-ジメチルエーテルクラスターでも重水素置換による違いは観測されているが、その違いは小さくなっている。[2] 我々の実験結果から、気相中と溶液中ではフェノール会合体の振動エネルギー緩和過程に違いがあることが示唆される。講演では、他の溶媒中での結果を含めて、溶液中における振動エネルギー緩和過程のメカニズムに関して、議論したい。

[1] Y. Yamada et al. J. Chem. Phys. 120, 7400 (2004)

[2] M. Kayano et al. J. Chem. Phys. 120, 7410 (2004)

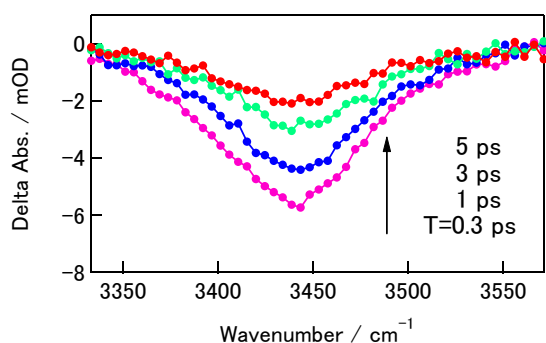


図 2 四塩化炭素中のフェノール-ベンゾニトリル会合体の過渡吸収スペクトル

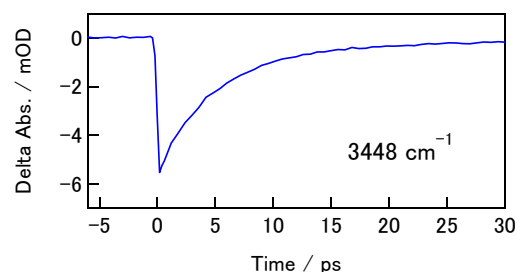


図 3 四塩化炭素中のフェノール-ベンゾニトリル会合体の過渡吸収信号の時間変化 (プローブ波数: 3448 cm^{-1})