

2P148

孤立気相中における 10-ヒドロキシベンゾキノリン・溶媒和クラスターの 励起状態プロトン移動の研究

(九大院理) ○原 暁彦 迫田 憲治 関谷 博

【序論】

プロトン移動反応は、分子骨格を構成する重い原子の運動と結合した多次元的な量子現象であることが明らかにされている。よって、プロトン移動が生じる分子の分子骨格振動の知見を得ることは、プロトン移動の多次元的なダイナミクスを理解する上で極めて重要である。10-ヒドロキシベンゾキノリン (HBQ) は分子内に O-H...N 水素結合を有しており、分子内水素結合を介した励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT, 図 1) が生じることが知られている。

竹内らはフェムト秒レーザーを用いた HBQ の時間分解過渡吸収分光を行った。その結果、4ps よりも短い時間領域には、電子励起状態における核波束運動に対応するビート信号が観測された。観測されたビート信号の解析から、このビート信号には約 240, 390, 550, 690 cm^{-1} の振動数を持つ面内振動モードが関与していることが示唆された²⁾。時間領域の分光法である振動コヒーレンスの解析から得られた振動数は、周波数領域の分光法から決定される振動数と一致するはずである。

そこで、本研究では孤立状態における HBQ, HBQ・水クラスターおよび 7,8-ベンゾキノリン(BQ)の蛍光励起(FE)および分散蛍光(DF)スペクトルの測定を行い、振動モードの帰属を行うことによって、時間領域の分光法と周波数領域の分光法によって得られた実験結果を比較した。

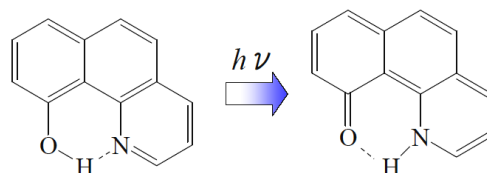


図 1 HBQ の ESIPT

【実験】

ジェット冷却された HBQ, HBQ・水クラスターおよび BQ の蛍光励起(FE)スペクトル、分散蛍光(DF)スペクトルの測定を行った。HBQ の FE スペクトルの測定には Toshiba Y-46 フィルターを用い、励起光から著しくレッドシフトした蛍光のみをモニタした。HBQ・水クラスターは、水蒸気をリザーバーから導入し、ノズルハウジング中で、HBQ と混合して生成させた。振動モードの解析には密度汎関数理論計算 (B3LYP/6-31+G**)を用いた。

【結果・考察】

孤立気相中における HBQ の FE スペクトルには、シャープな振電バンドは観測されず、ブロードな吸収が観測された。これは、孤立気相中においても HBQ の S_1 状態において非常に速い ESIPT が生じ、FE スペクトルの線幅が著しく広がったためであると考えられる。HBQ に水分子を結合させると、HBQ と水との間に形成される分子間水素結合の影響で OH...N 分子内水素結合が弱められ、ESIPT が減速されるために、HBQ・水クラスターの FE スペクトルにおいて HBQ の分子内骨格振動に帰属されるシャープな振電バンドが観測されることが期待される。しかしながら、HBQ・水クラスターが生成される条件で測定した FE スペクトルには、シャープな振電バンドが全く観測されなかった。よって、孤立気相中においても HBQ および HBQ・水クラスターでは、極めて速い ESIPT が進行するため、周波数分光を用いて S_1 状態の振電構造に関する知見を得ることは非常に困難であることが分かった。こ

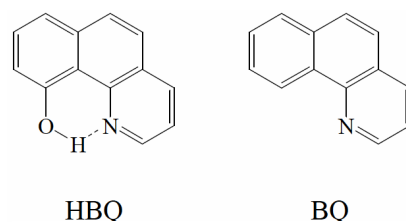


図 2 HBQ および BQ の構造式

で、竹内らによって報告されている HBQ の S_1 状態における振動モードは主に分子骨格振動であることに着目して、HBQ と同じ分子骨格構造を有する BQ (図 2) を用い、FE スペクトルの測定を行った。

図 3 に BQ の FE スペクトルを示す。以前の研究では、FE スペクトルの測定から、BQ の 0-0 バンドは 29226cm^{-1} であると帰属されている²⁾。しかしながら、このバンドは BQ・水クラスター由来のものであることが分かった。水を取り除いた BQ の FE スペクトルの測定から、 29408cm^{-1} のバンドを 0-0 バンドに帰属した。また、 31000cm^{-1} より高波数側に振電バンドは観測されなかった。竹内らの実験結果との比較のため、HBQ および BQ に対して理論計算を行った。その結果、振動コヒーレンスの解析から得られた HBQ の 4 つの振動モードと類似した骨格振動を持つ BQ の振動モードの振動数として、236, 412, 559, 719cm^{-1} が得られた。FE スペクトル中には、392, 407, 666, 703cm^{-1} の波数をもつ振電バンドが観測された(図 3)。FE スペクトルに観測されている 392cm^{-1} および 666cm^{-1} のバンドをそれぞれ計算によって得られた $412, 719\text{cm}^{-1}$ の振動モードに帰属した。しかしながら、計算によって得られた 236cm^{-1} および 559cm^{-1} の振動モードに対応する振電バンドは観測されなかった。ここで、BQ の 236cm^{-1} および 559cm^{-1} の振動モードに対応する HBQ の振動モードは、電子励起に伴って O-H...N 分子内水素結合が強められることによって引き起こされる分子骨格の変位を含んでいる。よって、BQ では分子内水素結合が存在しないために、 236cm^{-1} および 559cm^{-1} の振動モードのフランカー-コンドン因子が十分な大きさを持たないことから、BQ の FE スペクトルには現れないと考えられる。

以上の結果から、HBQ と同じ分子骨格を有する BQ の FE スペクトルを解析することによって、竹内らによって行われた振動コヒーレンスの結果と矛盾しない結果が得られた。本研究の結果は、 S_1 状態の非常に速い反応による振電バンドの線幅の著しい広がりのために、周波数領域の分光法によって振電バンドが分離して観測されない場合に、極短パルスによる振動コヒーレンス分光法を適用することにより振電準位に関する情報を得ることが出来ることを示唆している。

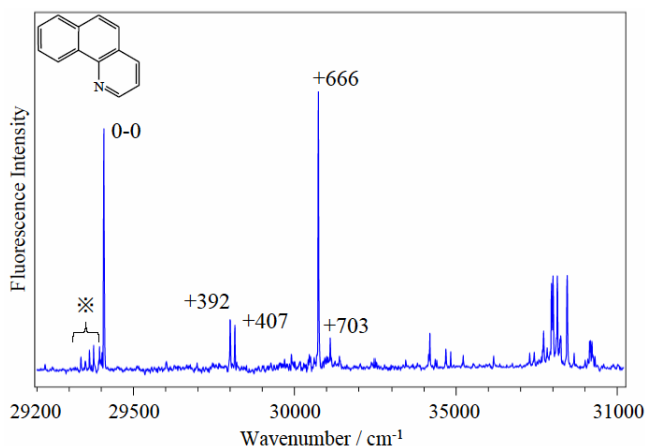


図 3 BQ の FE スペクトル

図中の※印は水クラスターを表している

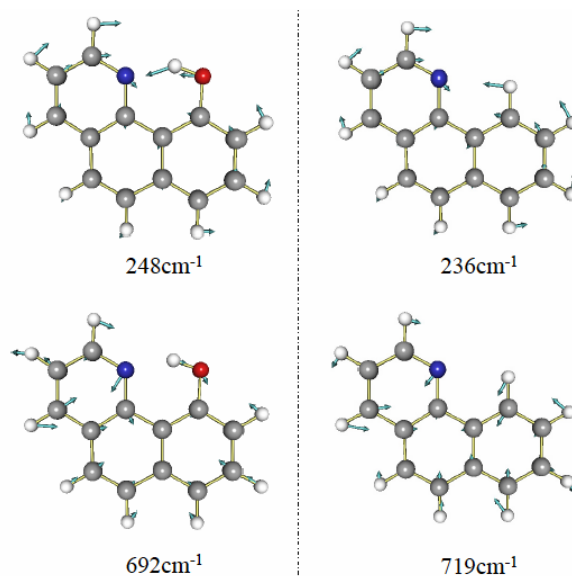


図 4 HBQ(左)とBQ(右)の振動モード

1) 竹内, 田原 分子構造総合討論会 2002 3A11

2) J. Prochorow, I. Deperasińska, Y. Stepanenko, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 239, (2004)