

【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。その結果、OH伸縮振動のIVRには、ベンゼン環のCHモードが大きく影響することがわかってきた[1]。

そこで、本研究では、フェノールではすぐ近くにあったOH基と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フェニルアルカノール類 $\{\text{Ph}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}\}$ のIVRメカニズムに興味を置いた。最近、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、図1に示した二つの緩和機構について議論がなされた[2]。すなわち、(1)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(2)振動モード間の共鳴による緩和、”vibrational cascade”、である。彼らは振動緩和が(1)の過程で進むと結論したが、凝集相での研究では溶媒の影響が不可避である。

そこで、溶媒効果が無い孤立気相分子を用い、純粋に分子内だけの振動緩和過程の研究を目的とした。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フェニルアルカノール類に適用し、OH伸縮振動のIVR速度とアルキル鎖長との相関を調べ、分子内振動緩和メカニズムの解明を試みた。

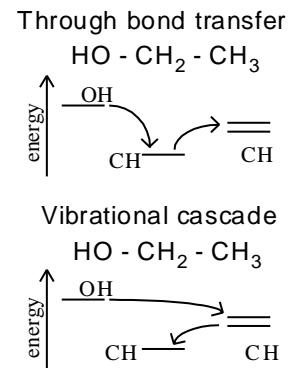


図1 2つの振動緩和機構

【実験】様々なアルキル鎖長の孤立気相フェニルアルカノール類 $\{\text{Ph}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH} : n=1-6\}$ 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12ps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、遅延時間において紫外プローブパルスを入射した。プローブ波長を掃引し、ベンゼン側を発色団とした過渡紫外スペクトルを観測した。振動緩和によりベンゼン環側の振動状態が”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 $\pi\pi^*(v'-v'')$ 遷移を利用した共鳴二光子イオン化で観測した。また、プローブ波長を固定し、遅延時間を変え、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観測した。

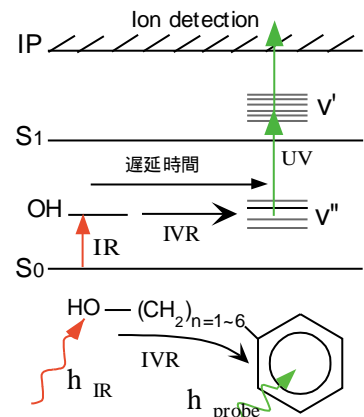


図2 励起スキームと概念図

【結果】図3にベンジルアルコール単量体 $\{\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH}\}$ のOH伸縮振動 $(3650\text{cm}^{-1})$ 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。遅延時間とともに、0-0バンド $(37527\text{cm}^{-1})$ の裾にブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは、振動緩和で生成したベンゼン側の”hot”な準位 $(v'')$ からの $v'-v''$ 遷移に帰属される。この結果はフェノールと

同様に、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。

このブロードなバンドの時間発展から IVR 寿命が求まり、各アルキル鎖長のフェニルアルコール類( $n=1-6$ )においても、同様にプローブ波長をブロードバンドに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、一様に立ち上がり、その後一定となっている。

図中の実線は、得られた信号強度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である。立ち上がりの時定数はどの分子においてもプローブ波長依存性は示さなかった。解析から求められた IVR 寿命を表 1 にまとめた。

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[1]、今回得られた結果から OH 基とベンゼン環の間にアルキル基が入ることにより、IVR が遅くなることが分かった。つまり、 $\text{CH}_2$  基による空間的な距離は IVR に影響を与えており、緩和メカニズムが”through bond transfer”であると結論される。しかしながら、さらに分子鎖を伸ばしても大きな変化が見られないことから、OH 基から流れ出した振動エネルギーは、 $\text{CH}_2$  基 1 つ 1 つのモードを

表 1 各分子の IVR 寿命

アルキル鎖長	IVR 寿命 (ps)
n=0	14
n=1	$21 \pm 1$
n=2	$23 \pm 2$
n=3	$21 \pm 2$
n=4	$17 \pm 2$
n=5	$24 \pm 2$
n=6	$29 \pm 3$

渡って行くのではなく、アルキル鎖全体が共鳴的に動くようなモードを介して、ベンゼン環へエネルギーを流すと解釈できる。

当日は、これらの IVR 寿命と構造との関係から、より詳細な議論を行う予定である。例えば、 $n=4$  における特異的な短い IVR 寿命(17ps)の原因を探るため、分子内水素結合などの影響による構造変化を、赤外スペクトルや電子スペクトルなどの結果から議論する。

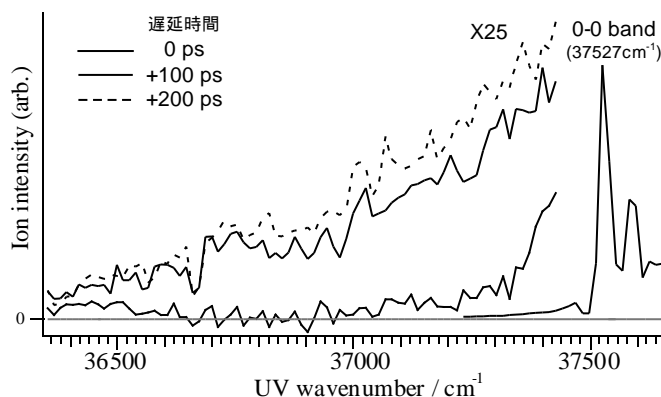


図 3 ベンジルアルコールに於ける OH 伸縮振動励起後の各遅延時間の過渡紫外スペクトル

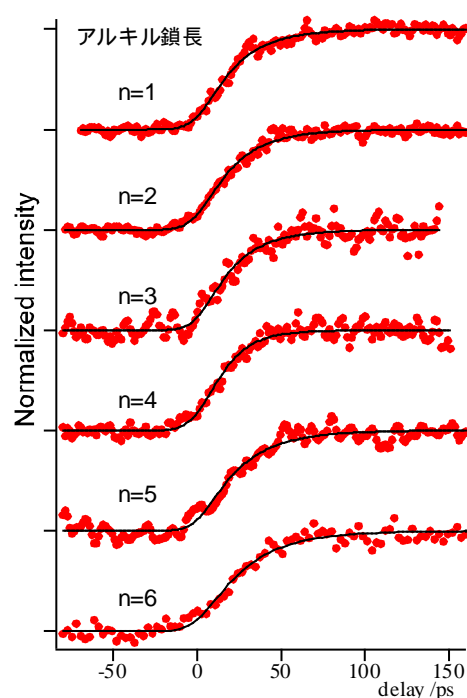


図 4 各アルキル鎖長に於けるバンドの時間発展

## 【参考文献】

- [1] Y. Yamada, N. Mikami, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.* **121**, 11530 (2004).  
 [2] Z. Wang, A. Pakoulev, and D.D. Klott, *Science* **296** 2201 (2002).