

## 1A02

### 無極性溶媒中でのフェノール会合体の振動エネルギー緩和過程

(神戸大院自然科学<sup>1</sup>・神戸大分子フォト<sup>2</sup>・CREST/JST<sup>3</sup>) ○太田 薫<sup>1</sup>・富永 圭介<sup>1,2,3</sup>

[序] 赤外領域における OH や NH 伸縮振動モードの吸収スペクトルのピークの位置は水素結合の強度を鋭敏に反映する。特に溶液中では周辺環境の構造揺らぎにより、水素結合の強度は時々刻々と変化しており、スペクトルの線幅は広がっている。こういった水素結合ダイナミクスはエネルギー緩和などの振動ダイナミクスにも大きな影響を及ぼすと考えられるが、その詳細については依然、不明な点が多い。我々はこれまで時間分解赤外分光法により、フェノールと塩基分子との水素結合による会合体の OH 伸縮振動モードの振動エネルギー緩和過程の研究を行ってきた[1]。実験結果から、会合体の分子間の水素結合が強くなるほど、振動エネルギー緩和は速くなることがわかった。一方、フェノールの濃度を高くすると、単量体以外に、フェノール自身が会合した会合体に由来するバンドが見られる。本研究では、こうしたフェノールが自己会合した会合体の OH 伸縮振動モードを対象に実験を行い、フェノール会合体における振動エネルギー緩和過程と水素結合ダイナミクスについて検討した。

[実験] 赤外パルス光は自作の光パラメトリック増幅器により発生させた異なる2色の近赤外光の差周波を取ることによって得た。実験では赤外パルス光を2つに分け、一方をポンプ光、他方をプローブ光とし、過渡吸収変化を測定した。このとき、サンプルから透過したプローブ光は分光器を通すことにより、特定の波数の信号の時間変化を観測している。ポンプ光とプローブ光の偏光はマジックアングルにセットし、ポピュレーションの変化のみをモニターした。

[結果と考察] 図1に四塩化炭素中でのフェノールのOH伸縮振動モードの赤外吸収スペクトルを示す。濃度が0.15 Mの溶液では、 $3610\text{ cm}^{-1}$ 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。溶液の濃度を高くするにつれ、低波数側のバンドの強度が増大していることがわかる。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。さらに、会合体に由来するバンドは  $3350\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを持ち、 $3480\text{ cm}^{-1}$ 付近に肩が観測されている。濃度を高くするにつれ、低波数側のピークの吸光度が肩の部分に比べて大きくなっていることがわかる。メタノールなどのアルコール類

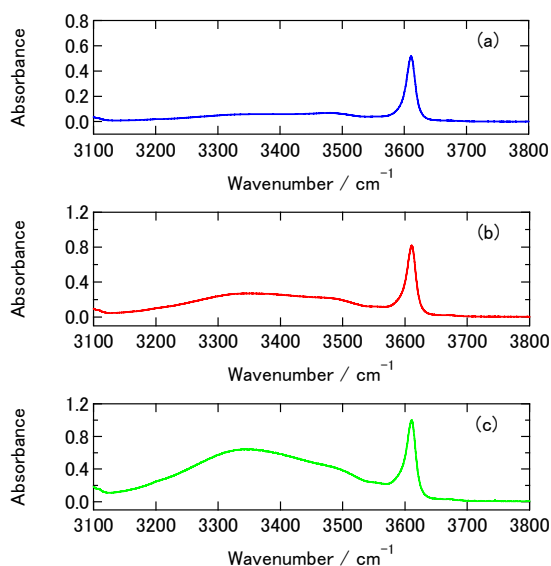


図1 四塩化炭素中のフェノールの赤外吸収スペクトル (a) 0.15 M、(b) 0.3 M、(c) 0.5 M

でも同様な振る舞いが観測されており、水素結合の様式の異なる OH 基が存在することが示唆される。これまでのアルコール類での研究を踏まえると、 $3350\text{ cm}^{-1}$  付近にピークをもつバンドは水素結合の供与体と受容体となった OH 基の伸縮振動モードに由来すると考えられる。また、 $3480\text{ cm}^{-1}$  付近の肩に相当するバンドは水素結合の供与体ではあるが、受容体ではない OH 基の伸縮振動モードに由来すると考えられる。このことから、濃度を変化させると、水素結合様式の異なる OH 基の割合が変化していることがわかる。図 2 にフェノール会合体の OH 伸縮振動バンドを励起した場合の過渡吸収信号の時間変化を示す。観測している信号は  $v=0-1$  遷移に由来するものであり、過渡吸収信号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。プローブ波数  $3521\text{ cm}^{-1}$  では、減衰の時定数は  $2.1\text{ ps}$  であるが、低波数側にいくにつれ時定数の値は小さくなり、 $3356\text{ cm}^{-1}$  では  $0.7\text{ ps}$  であった。このようにフェノールの自己会合体では、過渡吸収の時間変化に大きなプローブ波数依存性が観測された。昨年度に報告したフェノールとベンゾニトリルなどの塩基分子との会合体では、過渡吸収信号の減衰の時定数に顕著な波数依存性は観測されていない[1]。このことから、フェノールの自己会合体では、水素結合の様式が異なる OH 伸縮振動モードの励起状態からのエネルギー緩和時間が異なり、それぞれの状態間の変換速度がエネルギー緩和よりも遅いため、プローブ波数依存性が観測されると考えられる。講演では、これまでの結果と合わせて、溶液中における振動エネルギー緩和過程と水素結合ダイナミクスとの関係を議論したい。

[1] 太田、位田、富永 分子構造総合討論会 2005 (東京) 1A15

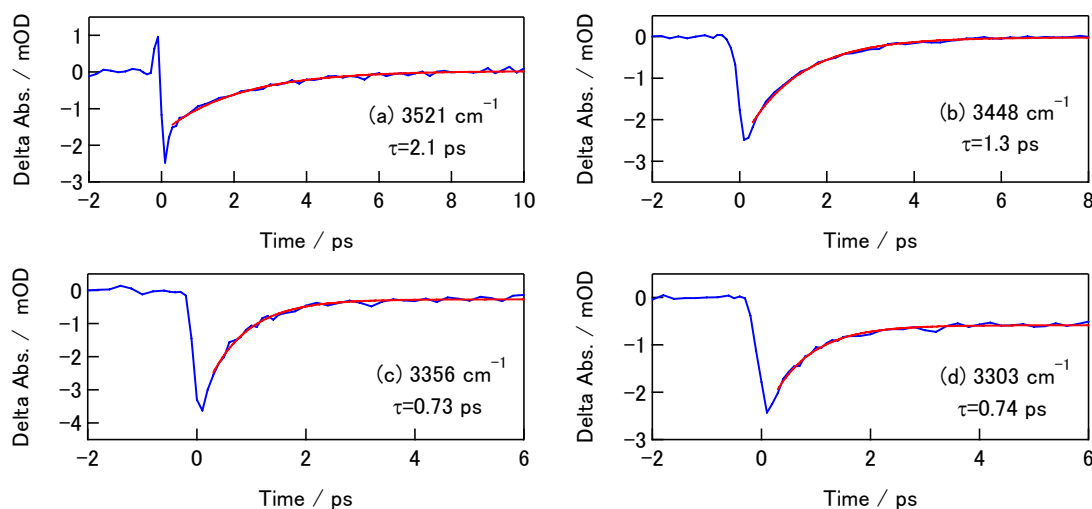


図 2 四塩化炭素中のフェノール会合体の OH 伸縮振動モードの過渡吸収信号の時間変化  
赤線は指数関数でフィットした結果を表す。