

## 架橋芳香族化合物の solvent-assisted IVR に関する過渡回折格子法を用いた研究

(京大院理\*, 京大国際融合創造セ\*\*) 藤原洋規\*, 木村佳文\*\*, 寺嶋正秀\*

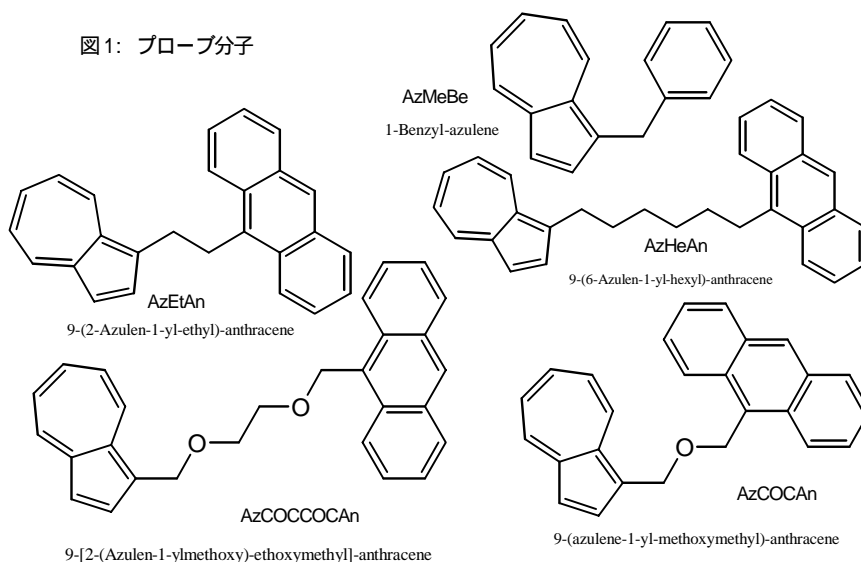
**【序】** 振動エネルギー緩和(VER)は、一般的な素反応と同じ時間スケールで進行するので、化学全般にとって重要である。溶液中の VER の研究では、これまで振動励起された溶質分子のエネルギー減衰が多数観測されてきたが、溶質から散逸したエネルギーによる溶媒の熱化過程を観測した例は比較的少ない。過渡回折格子(TG)法は溶媒の並進温度変化を測定するため、分子間 V-T 過程と分子間 V-R/V-V 過程に続く溶媒分子内 R-T/V-T 過程が競合するダイナミクスが観測される。我々はこれまでに、TG 法を用いて溶液中のアズレン分子を  $S_1$  状態へ電子励起し、時定数 1ps 以下の内部変換で生成する  $S_0$  高振動励起状態の緩和を観測し、既に報告されているホットバンドの過渡吸収法による観測結果と比較することで、熱平衡状態で並進分配されるエネルギー  $Q_T$  と分子間 V-V 過程を経由して散逸するエネルギーの内熱平衡状態に比べて余剰エネルギー  $Q_V^E$ 、溶媒の VER 時定数  $\tau_s$  の関係  $\tau_s Q_V^E / Q_T$  を見積もった[1] この系の初期振動状態は、励起モードの選択性が低く比較的高エネルギーであるため、エネルギー散逸が起こる時間スケールでは分子内振動エネルギーは擬似統計分布を保ち、余剰エネルギー  $\langle \Delta E \rangle$  の時間変化は単一指数関数で表される。これに対し、分子内振動エネルギー再分配過程(sa-IVR)が分子外散逸過程と同じ時間スケールで進行する系においては、 $\langle \Delta E \rangle$  のダイナミクスはモード毎の緩和効率の違い等が反映された構造をもつ。このような  $\langle \Delta E \rangle$  を溶質側から観測するためには各振動モードのエネルギーの絶対値を測定しなくてはならないが、溶媒側からの観測では  $Q$  の相対的な時間変化さえ分かればよいので、後者のアプローチが有利である。アズレンと芳香族環がアルキル鎖で架橋された化合物のアズレン基を前述の方法で局所的に振動励起し、すると sa-IVR と分子外へのエネルギー散逸が並行して進むことが知られている[2]。そこで我々は、同じ系を TG 法で測定し、 $\langle \Delta E \rangle$  のダイナミクスを溶媒側から観測した。

**【実験】** TG 法では、試料に入射した 2 本のポンプ光が生成する干渉縞によって溶質分子を励起する。励起分子濃度は格子状の空間濃度分布を持つことから、励起分子の何らかのダイナミクスが透過率や屈折率時間変化を引き起こすと、回折格子として働いてブラック条件を

満たす角度で入射されたプローブ光を回折し、その強度が時間変化する。VER では溶媒の並進温度の上昇による密度変化が屈折率変化の主要因であることが知られている(TG 音響信号)。セットアップは、既に報告したアズレン溶液の実験とほぼ同様である[1]。即ち、Er ドープのファイバーレーザーと再生増幅装置(Clark, CPA-2001)より発生する波長 778nm, パルス幅 200fs のレーザーパルス光を光源として、自家製のノンリニア OPA によって波長 570nm, パルス幅 300fs のシグナル光を発生させ、ポンプ光として利用した。今回時間分解能を向上させるため交差角は  $60^\circ$  と大きくとった。プローブ光にはレーザーの基本波をそのまま使い、ディレイステージで遅延時間を設けた後、ブラック条件を満たす角度で試料に入射した。回折光の検出には光電子増倍管を用いた。積算は、約 15,000 パルスの平均を取った。

プローブ分子は、アズレン及び 5 種類の架橋アズレン-アレン化合物(図 1)である。以下、架橋化合物の表記には図中の略記を用いる。アズレンは市販品特級(ナカライテスク)を 2 回昇華生成した。架橋アズレン-アレン化合物の内、AzEtAn 以外

図 1: プローブ分子



は D.Schwarzer らより提供されたものを精製せずに用いた。AzEtAn は、合成したものをカラムクロマトグラフで 2 回精製した。溶媒には 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane(CFC-113)とアセトニトリルを用いた。両者とも市販品(それぞれ Fluka, 99.7%及びナカライテスク、スペクトル級)を精製せずに用いた。

**【結果・解析】** 図 2 に典型的な測定結果を示した。測定結果に対して理論式  $I_{TG}(t)$  を非線形最小自乗法でフィットし、溶媒並進温度上昇の時定数  $\tau_{temp}$  を求めた(表 1)。<sup>[1,3]</sup> 熱化過程が時定数  $\tau_i$ 、強度比  $f_i$  の複数の成分からなる場合( $Q = Q \sum_i (f_i/\tau_i) \exp(-t/\tau_i)$ )、 $\tau_{temp}$  は  $f_i$  で重み付けした  $\tau_i$  の平均値( $\tau_{temp} = \sum_i f_i \tau_i$ )となることが分かっている。

$$I_{TG}(t) \propto |\delta\rho(t)|^2$$

$$\delta\rho(t) \propto \frac{1}{(k_{th} - d_a)^2 + \omega_0^2} \left[ \exp(-k_{th}t) + \left\{ \frac{k_{th} - d_a}{\omega_0} \sin \omega_0 t - \cos \omega_0 t \right\} \exp(-d_a t) \right] - \frac{1}{(1/\tau_{temp} - d_a)^2 + \omega_0^2} \left[ \exp(-t/\tau_{temp}) + \left\{ \frac{1/\tau_{temp} - d_a}{\omega_0} \sin \omega_0 t - \cos \omega_0 t \right\} \exp(-d_a t) \right]$$

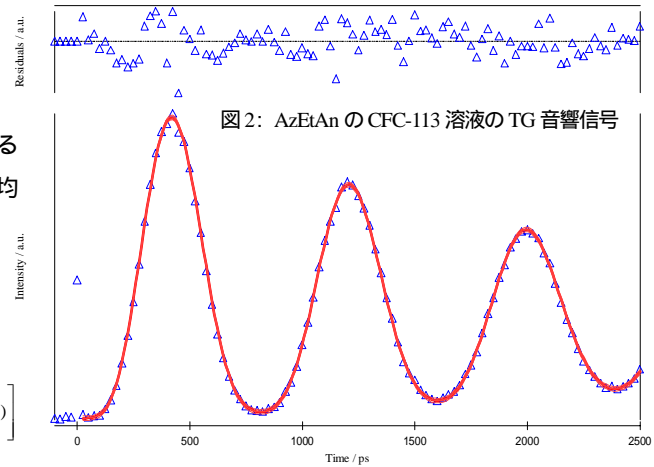


図 2: AzEtAn の CFC-113 溶液の TG 音響信号

**【考察・課題】** TG 法による時定数  $\tau_{temp}$  と振動励起分子の分子外へのエネルギー散逸過程の時定数  $\tau_{VER}$  の間には、前述の記号を用いて  $\tau_{temp} = \tau_{VER} + \tau_s Q_V^E/Q_T$  の関係があることが知られている。D.Schwarzer らは、架橋アズレン-アレン化合物の CFC-113 及び超臨界 Xe 溶液中における VER ダイナミクスをホットバンド過渡吸収によって測定した<sup>[2]</sup>。信号は 3 成分で、速い成分から順に基準振動の時間発展、分子内振動エネルギー再分配過程(sa-IVR)、分子外へのエネルギー散逸過程( $\tau_{CET}$ , 表 1)と帰属された。CFC-113 中においてアズレンと  $\tau_{CET}$  が報告されている AzMeBe、AzEtAn を比較すると、 $\tau_{CET}$  は全て 20ps 程度だが、 $\tau_{temp}$  はアズレンが約 40ps であるのに対し 2 つの架橋化合物は 30ps と著しく速くなっている。ここで、CFC-113 の  $\tau_s Q_V^E/Q_T$  がアズレンと架橋化合物で一定であると仮定すると、AzMeBe と AzEtAn の  $\tau_{VER}$  がそれぞれ 9, 12ps と  $\tau_{CET}$  より著しく速いことになるだけでなく、AzHeAn や AzCOCCOCAn ではほとんど 0ps となってしまうことから、現実的でない。一方、CFC113 中において AzMeBe と AzEtAn の  $\tau_{CET}$  が  $\tau_{VER}$  と等しいと仮定すると、両者の  $\tau_s Q_V^E/Q_T$  は共に 9ps になり一致する。 $\tau_s$  と  $Q_T$  はプローブ分子に依存しないことから、 $Q_V^E$  が 2 架橋化合物ではアズレンの 1/2 程度になると説明できる。架橋されることによって低振動数モードが増えるため、分子間 V-T/R 過程によるエネルギー散逸が相対的に増加することは妥当であろう。

CFC-113 における架橋からのエネルギー散逸は無視できるであろうか？架橋からのエネルギー散逸がないと仮定すれば、 $\tau_{VER}$  は鎖長に依存しないはずである。そこで、 $\tau_{CET}$  が報告されていない AzHeAn 及び AzCOCCOCAn においても、 $\tau_{CET}$  がアズレンや残りの 2 架橋化合物と同様 20ps 程度であると仮定すると、両者の  $Q_V^E$  はほぼ 0ps となってしまう現実的でない。従って、CFC-113 中においても架橋原子からの分子間エネルギー移動は無視できないと結論できる。これは、D.Schwarzer らの過渡吸収法による溶質側からの観測結果を覆すものである。今後は、定量的な議論を行うため、内部自由度を持たないキセノンを溶媒として架橋アズレン-アントラセンの VER ダイナミクスを観測する予定である。

**【謝辞】** D. Schwarzer 博士(ゲッチンゲン大学)にはプローブ分子用のサンプルを提供していただいた。この場を借りてお礼を申し上げる。また本研究を支援していただいている科学研究費(No.1650010)に謝意を表す。

表 1: CFC-113 溶液の解析結果

Proble Molecule	$\tau_{temp}$ / ps	$\tau_c$ / ps
Azulene	42 ± 1	22 ± 2 <sup>[2]</sup>
AzMeBe	29 ± 1	20 ± 2 <sup>[2]</sup>
AzEtAn	32 ± 1	23 ± 2 <sup>[2]</sup>
AzHeAn	19 ± 2	-
AzCOCCAn	33 ± 3	-
AzCOCCOCAn	22 ± 2	-

<sup>1</sup> Y. Kimura *et al.* J. Chem. Phys. 123 054513 (2005)

<sup>2</sup> D. Schwarzer *et al.* J. Phys. Chem. A 106 8019 (2002); J. Chem. Phys. 121 1754 (2004)

<sup>3</sup> Y. Kimura, M. Fukuda, O. Kajimoto, and M. Terazima, "Study on the vibrational energy relaxation of p-nitroaniline, N,N-dimethyl-p-nitroaniline and azulene by the transient grating method" (to be submitted)