

【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、フェノールでは近距離にあった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メカニズム解明の研究を行った。最近、DlottらのグループはアルコールのOH伸縮振動のIVR機構を研究し、図1に示した二つの緩和機構について議論した[2]。考えられる機構は、(1)化学結合を介して振動緩和する”through bond transfer”、および(2)振動モード間の共鳴による緩和、”vibrational cascade”である。本研究では、彼らの研究を発展させ、空間的距離だけではなく、アルキル鎖のコンフォメーションがIVRに及ぼす影響についても注目した。そこで、アルキル鎖長を変えたフェニルアルカノール類 $\{\text{Ph}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH} : n=1-6\}$ を超音速分子線中で孤立状態で生成し、OH振動励起後のIVR速度と構造(アルキル鎖長、コンフォメーション)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。

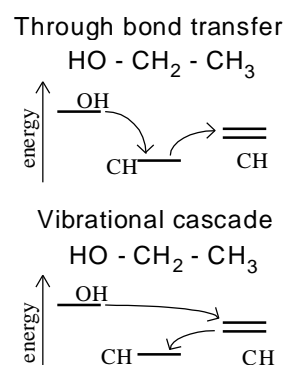


図1 2つの振動緩和機構

【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をOH伸縮振動準位に励起し、遅延時間をおいて紫外プローブパルスを入射した。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。

また、ナノ秒レーザーを用いたIR-UV二重共鳴分光法や非共鳴イオン化検出赤外分光法(NIDIR)[3]で、赤外スペクトルを測定し、コンフォメーションの決定を行った。

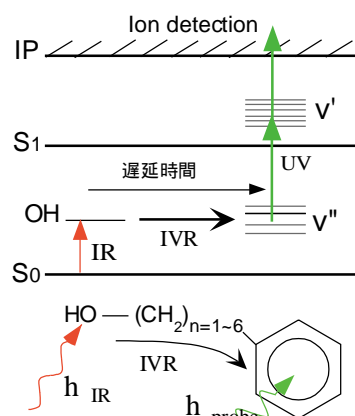


図2 励起スキームと概念図

【結果】図3に各アルキル鎖長のフェニルアルカノール類($n=1-6$)について、OH伸縮振動緩和で生成したベンゼン側の”hot”な準位(v'')の立ち上がりを $v'-v''$ 遷移でモニターしたプロファイルを示す。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 $f(t)=1-\exp(-t/\tau_{\text{IVR}})$ でコンボリューションを行った結果である。解析から得られた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 14 ps 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、ベンゼン側へのエネルギー移動が遅くなることが分かった。つまり、CH₂ 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 基から流れ出た振動エネルギーは、CH₂ 基 1 つ 1 つのモードを渡っ

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 ± 1
n=2	23 ± 2
n=3	21 ± 2
n=4	17 ± 2
n=5	24 ± 2
n=6	29 ± 3

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。しかしながら、n=4 においては、他に比べて

特異的に短い IVR 寿命(17ps)が観測された。この原因を探る為、エネルギー分解能の高いナノ秒レーザーを用いた赤外スペクトルの観測を行い、コンフォメーションについての情報を得た。

図 4 はアルキル鎖長 n=4-6 における NID 赤外スペクトルである。3660 cm⁻¹ と 3680 cm⁻¹ 付近に 2 つの OH バンドがみられ、アルキル鎖長によってこれらのバンド強度が異なる。これらは、それぞれ、gauche OH と trans OH の OH 伸縮振動に帰属される。すなわち、アルキル鎖長によって gauche OH と trans OH のコンフォメーションの比が異なることがわかった。より分解能の悪いピコ秒レーザーを用いた赤外スペクトルには(図中破線)、ブロードなバンドが一本だけ観測されていることから、ピコ秒レーザーの赤外パルスはこれら二つのバンドを分離せずに、両方の成分を同時に励起し、IVR 寿命を測定していたと考えられる。このことから、我々は、n=4 における特異的な短い寿命の原因は、gauche OH のエネルギー緩和速度が速い為であると結論した。

当日は、より詳細な解析から、コンフォメーション依存の IVR 機構について詳しく議論する。

【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).
- [3] T. Omi, H. Shitomi, N. Sekiya, K. Takazawa, M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 287 (1996).

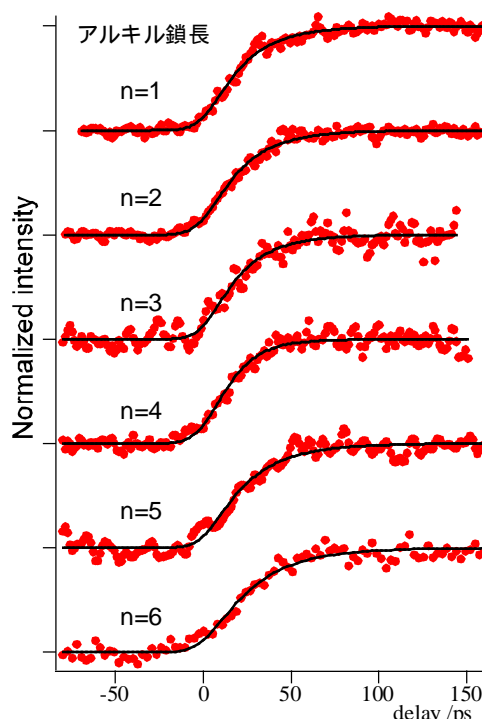


図3 各アルキル鎖長に於けるバンドの時間発展

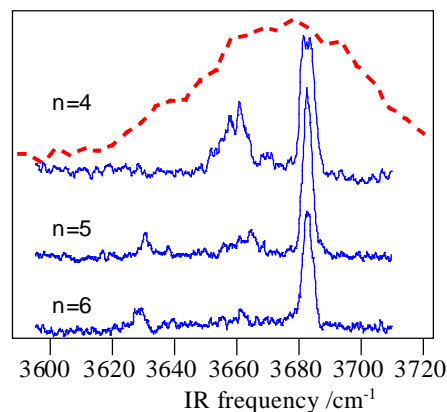


図4 NID赤外スペクトル
(破線;ピコ秒レーザーを用いた場合のn=4に対するスペクトル)