

## 論文の内容の要旨

論文題目:

Vibrational dynamics and solute-solvent interaction in solution  
studied by ultrafast time-resolved infrared spectroscopy

超高速時間分解赤外分光法による

溶液中の振動ダイナミクスと溶質・溶媒間相互作用の研究

氏名: 伴野 元洋

### 1. 序

自然界・工業分野において、多くの化学反応は溶液中で進行する。溶液中では、溶質分子は溶媒分子と絶えず互いに作用しており、化学反応のメカニズムやダイナミクスはその溶質・溶媒間相互作用によって大きく影響される。したがって、溶質・溶媒間相互作用に関する知見を得ることは、溶液中の化学反応の議論や制御を行う際、非常に重要である。

振動励起された分子は、励起された振動モードから同分子内の他の運動自由度や周辺に存在する分子へのエネルギー移動によって基底状態に緩和する。このように進行する振動エネルギー緩和(VER)過程は、励起された振動モードと他の振動モードとの非調和カップリングや溶媒分子からの揺動による影響を大きく受けるため、励起された振動子、ひいては振動励起された分子の微視的な環境を鋭敏に反映する指標となる。本研究では、VER過程をサブピコ秒の時間分解能を持つ超高速赤外分光法を用いて観測し、観測された緩和過程をプローブとして溶液中の溶質・溶媒分子間相互作用に関する知見を得ることを目的とした。

### 2. 実験装置

チタンサファイア再生増幅器(800 nm, ~100 fs, 1 kHz)の出力を光パラメトリック増幅器(OPA)に導入し、シグナル光・アイドラー光と呼ばれる二つの近赤外光を得た。これらの近赤外光を同軸に AgGaS<sub>2</sub> 結晶に入射させ、中赤外領域(400-4000 cm<sup>-1</sup>)で波数可変な差周波を発生させた。

得られた中赤外光の出力を二つに分割し、一方をポンプ光、他方をプローブ光として時間分解赤外分光に用いた。試料の振動モードと共鳴するポンプ光を試料に照射すると、振動基底状態( $\nu = 0$ )にある分子の一部は振動励起状態( $\nu = 1$ )に遷移する。生じた振動状態の占位数分布の変化によっ

て、定常赤外吸収バンド( $\nu = 1 \leftarrow 0$ の遷移に対応)の褪色と振動励起された分子による過渡吸収( $\nu = 2 \leftarrow 1$ の遷移に対応)が観測される。これらの信号の経時変化を、ポンプ光照射から時間遅延をつけて試料を透過させたプローブ光によって検出する。時間遅延に伴う褪色の回復と過渡吸収の減衰が VER 過程に対応する。

### 3. 結果と考察

#### 【 $n$ -アルカン中のタングステンヘキサカルボニルの振動ダイナミクス】

金属カルボニル錯体の CO 伸縮振動モードは、 $2000 \text{ cm}^{-1}$  付近に赤外活性の強い吸収を示す。時間分解赤外分光を  $n$ -アルカン中のタングステンカルボニル錯体に応用し、VER 過程を観測した。

タングステンヘキサカルボニル( $\text{W}(\text{CO})_6$ )の三重縮重非対称( $T_{1u}$ )CO 伸縮モードの VER 過程を、直鎖アルカン溶媒中で観測した。得られた振動エネルギー緩和時間( $T_1$ )のアルカン溶媒の鎖長への依存性を図 1 に示す。図 1 で見られるように、 $T_1$  は炭素数 10 のデカン中で最小値  $124 \text{ ps}$  を示し、炭素数が 10 から増えた時も減った時も値が大きくなる「V 字型」の鎖長依存性を示した。粘度や誘電率などのアルカン溶媒の巨視的な物性は鎖長に対して単調な依存性を示すため、このような特異な依存性を説明できない。観測された  $T_1$  の V 字型依存性は、溶媒の巨視的な物性で説明されない溶質・溶媒間の微視的な相互作用を反映していると考えられる。

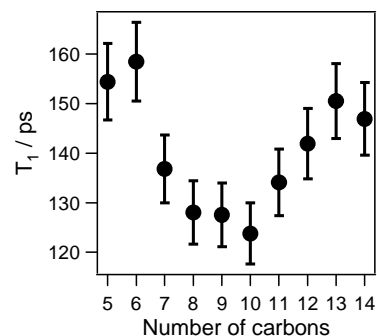


図 1.  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $T_{1u}$  CO 伸縮振動緩和時間( $T_1$ )の溶媒アルカン鎖長依存性

#### 【二成分混合溶媒中での $\text{W}(\text{CO})_6$ の VER 過程】

V 字型依存性の由来を見出すため、二成分混合溶媒中での  $T_{1u}$  CO 伸縮モードの  $T_1$  を測定した。溶媒として、三種のアルカン( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $n = 6, 10, 14$ )のうちの一つとシクロヘキサンの混合溶媒を用い、二成分の混合比を変化させつつ  $T_1$  の測定を行った。縦軸に  $T_1$  の逆数( $T_1^{-1}$ )、横軸に混合体積比をとってプロットしたものを図 2 に示す。ヘキサン—シクロヘキサンおよびテトラデカン—シクロヘキサン混合溶媒では、 $T_1^{-1}$  は混合体積比に対して線形の依存性を示した一方、デカン—シク

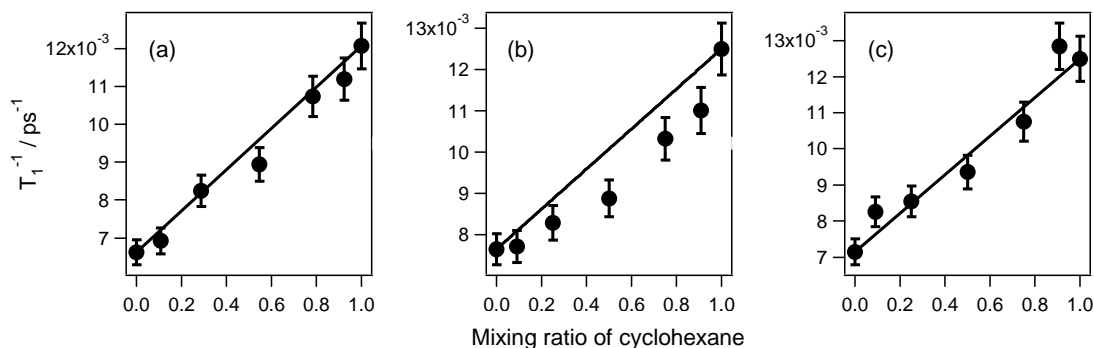


図 2. 混合溶媒中の VER 速度定数( $T_1^{-1}$ )のシクロヘキサン混合比依存性

(a) ヘキサン—シクロヘキサン, (b) デカン—シクロヘキサン, (c) テトラデカン—シクロヘキサン混合溶媒  
混合比 0 は純アルカン, 混合比 1 は純シクロヘキサンを表す

ロヘキサン混合溶媒では  $T_1^{-1}$  は線形依存性よりも小さい値を示した。この結果は、デカンの VER 過程への影響が他の溶媒よりも大きいことを示している。このような大きな影響はデカンに特有であり、ヘキサンやテトラデカンには観測されなかったことから、デカンの鎖長が  $W(CO)_6$  と相互作用するのに最も適していることを示していると考えられる。デカンの鎖長は、球対称な  $W(CO)_6$  の半円周長とほぼ等しいことから、 $W(CO)_6$  の二つの CO 配位子とデカンの両端のメチル基が効率良く特異的に相互作用することができると考えられる。前節で示した  $T_1$  の V 字型鎖長依存性も、デカンと  $W(CO)_6$  とのメチル—CO 相互作用が最も強く、鎖長が変化するにしたがって徐々に弱くなっていくと考えることで説明できる。

### 【タングステンカルボニル錯体の配位子変換による VER 過程への影響】

VER 過程における分子内振動エネルギー再分配(IVR)の寄与に関する知見を得るため、 $W(CO)_6$  の配位子を交換して得た錯体  $W(CO)_5(CH_3CN)$  の縮重非対称(*E*) CO 伸縮モードの VER 過程を、 $W(CO)_6$  の時と同様に直鎖アルカン溶媒の炭素鎖長を変えつつ観測した。縦軸に  $T_1$ 、横軸に溶媒の炭素鎖数をとってプロットした結果を図 3 に示す。 $W(CO)_6$  の配位子の一つを  $CH_3CN$  に交換したことによって、 $T_1$  の値が 120~160 ps から 80 ps に減少した。この結果は、振動モード数の少ない CO 配位子からモード数の多い  $CH_3CN$  配位子に変換したことで、分子内の振動状態密度が増し、CO 配位子に局在した振動エネルギーが効率良く周辺に移動できるようになったことを示唆する。また、 $W(CO)_6$  で見られた  $T_1$  の炭素鎖長依存性(図 1)は、 $W(CO)_5(CH_3CN)$  では観測されなかった。この結果は、 $CH_3CN$  配位子への分子内エネルギー移動が、CO 伸縮モードの VER 過程において支配的であることを示している。

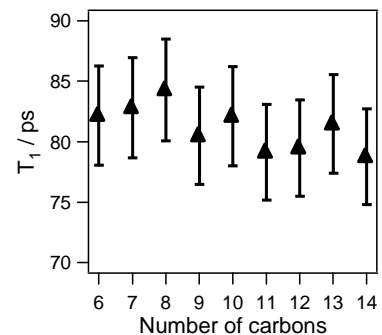


図 3.  $W(CO)_5(CH_3CN)$ , *E* CO 伸縮振動緩和時間の溶媒アルカン鎖長依存性

### 【水溶液中の酢酸の振動ダイナミクス】

カルボニル基中の酸素原子は二つの非共有電子対を持ち、プロトン性溶媒中では溶媒分子と水素結合を形成する。水素結合のエネルギーは、一般的な分子間相互作用であるファンデルワールス力のおよそ 10 倍以上であるため、プロトン性溶媒中でのカルボニル化合物の環境に大きく寄与していると考えられる。本項では、カルボニル基—プロトン性溶媒間の水素結合相互作用に関する知見を得るため、重水中にて酢酸 CO 二重結合伸縮モードの VER 過程を観測した。

観測された VER 過程は、異なる時定数で進行する複数の成分を含んでいた。この実験結果を解釈するため、以下の式

$$\Delta A(\omega, t) = a(\omega) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b(\omega) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + c(\omega) \quad (1)$$

を用いて、グローバルフィッティング解析を行った。ここで、 $\Delta A(\omega, t)$  は波数  $\omega$ 、遅延時間  $t$  での吸光度変化、 $a(\omega)$ 、 $b(\omega)$  はそれぞれ時定数  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  で減衰する成分のスペクトル、 $c(\omega)$  は観測した時間領域で減衰しない成分を示す。その結果、時定数  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  はそれぞれ 450 fs, 980 fs, 対応するスペ

クトル成分  $a(\omega)$ ,  $b(\omega)$  は図4に示したように求められた。この結果は、重水溶液中でカルボニル基周辺の環境が異なる二種の分子種が存在し、それら間の交換が VER 速度に比べて遅いことを示している。観測された二つの成分の帰属を行うため、密度汎関数法による量子化学計算 (Gaussian03, B3LYP/6-311+G(d,p)) を用いて、最適な酢酸・重水の溶媒和構造と基準振動数を求めた。その結果、信号が低波数側に観測された成分  $a(\omega)$  をカルボニル基の酸素が二つの溶媒分子と水素結合した錯体(1:2 錯体)、高波数側に観測された成分  $b(\omega)$  を酸素が一つの溶媒分子と水素結合した錯体(1:1 錯体)と結論付けた。1:2 錯体の VER 過程は 1:1 錯体よりも速く進行するという結果が得られたが、これは、水素結合を介した数十~数百  $\text{cm}^{-1}$  の振動数を持つ分子間振動モードによる振動状態密度の増加に起因すると考えられる。

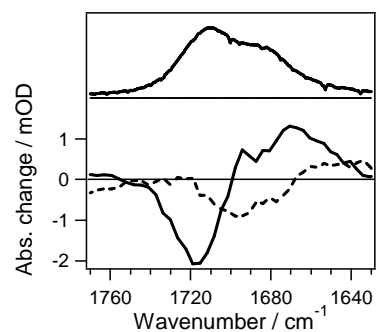


図4. 酢酸 CO 伸縮振動の VER 過程を含む二成分のスペクトル 450 fs の成分  $a(\omega)$  (点線) と 980 fs の成分  $b(\omega)$  (実線) 上段は定常赤外吸収スペクトル

### 【メタノール中の酢酸メチルの振動ダイナミクスと溶質・溶媒水素結合錯体】

酢酸メチル(MA)の CO 伸縮振動は、メタノール中で図5中段のような複雑なバンド形を示す。メタノール中での MA の溶媒和構造について知見を得るため、CO 二重結合伸縮モードの VER 過程を観測した。酢酸/重水系と同様に VER 過程は異なる時定数で進行する二つの成分を含んでいたため、(1)式を用いたグローバルフィッティング解析を行った。その結果、時定数  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  はそれぞれ 1.3, 4.0 ps, 対応するスペクトル成分  $a(\omega)$ ,  $b(\omega)$  は図5下段のように求められた。高波数側に観測された成分  $b(\omega)$  の褪色のピークは、定常赤外吸収バンドの最も高波数側のピークと同波数に観測された。同時に、非プロトン性溶媒である四塩化炭素中の MA のスペクトル(図5上段)の吸収ピーク波数と同じであったことから、この成分を、水素結合を形成していない MA 単量体に帰属した。一方、低波数側に観測された成分  $a(\omega)$  の褪色のピークは、定常赤外吸収バンドの低波数側のピークと同波数に観測された。密度汎関数法による基準振動数計算を行った結果、この成分は MA とメタノールの 1:1 錯体に帰属できた。以上の結果より、メタノール中で MA は主に MA 単量体かメタノールとの 1:1 錯体として存在するという知見を得た。

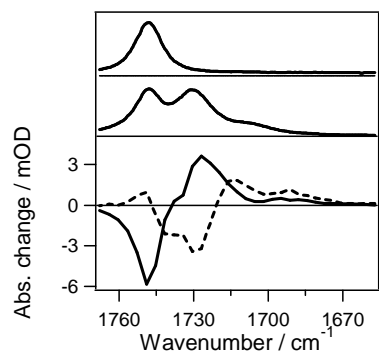


図5. MA CO 伸縮振動の VER 過程を含む二成分のスペクトル 1.3 ps の成分  $a(\omega)$  (点線) と 4.0 ps の成分  $b(\omega)$  (実線) 上段は四塩化炭素中、中段はメタノール中の MA の定常赤外吸収スペクトル

## 4. 結論

本研究により、溶液中の分子の VER 過程は、溶質と溶媒との相互作用や溶媒和構造を鋭敏に反映する指標として非常に有用であることが示された。今後、VER 過程と分子環境との関係がさらに詳細に研究されていくと思われるが、その場面において、本研究で得られた知見が有効に活用されていくことが期待される。