

# 1F3b

## アルキル鎖で結ばれた発色団の間の振動エネルギー 移動メカニズムの解明

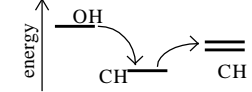
(東北大院理<sup>1)</sup>, 広島大院理<sup>2)</sup>)

山田勇治<sup>1)</sup>, 三上直彦<sup>1)</sup>, 江幡孝之<sup>2)</sup>

【序】分子内振動エネルギー再分配 (IVR) は化学反応などのダイナミクスに於いて重要な役割を担い、そのため多くの研究がなされてきた。近年、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、化学結合を介して振動緩和する”through bond transfer”であるか、あるいは振動モード間の共鳴による緩和、”vibrational cascade”、であるかの議論がなされている(図1)。しかしながら、凝集相での研究では不可避である溶媒の影響という問題点が残っている。そこで本研究では、ピコ秒時間分解赤外・紫外ポンブプローブ法を溶媒効果が無い孤立気相分子フェニルアルカノール類 {Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH} に適用し、OH伸縮振動のIVR過程とアルキル鎖の延伸との相関を調べ、分子内振動緩和メカニズムの解明を試みた。

【実験】フェニルアルカノール類 {Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH : n=1-6} のOH伸縮振動のIVRをピコ秒時間分解赤外・紫外ポンブプローブ法によって観測した(図2)。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、その後遅延時間において紫外プローブパルスを入射し、0-0バンド付近に現れるブロードなv'-v''遷移を利用した共鳴二光子イオン化で、振動緩和後のベンゼン環の振動状態が”hot”になる時間変化を観測した。

Through bond transfer  
HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>



Vibrational cascade  
HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

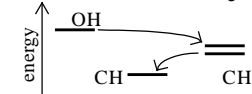


図1 2つの振動緩和機構

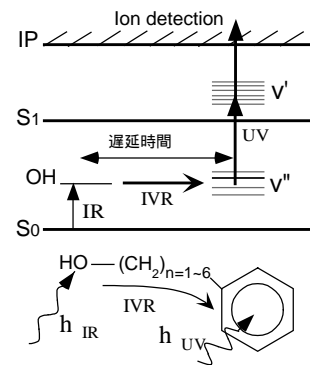


図2 励起スキームと概念図

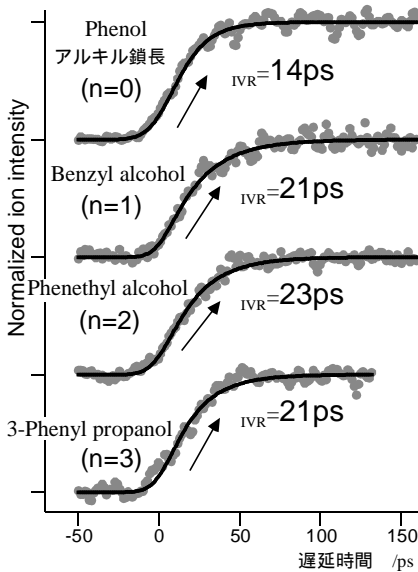


図3 各分子に於けるバンド強度の時間発展

【結果】図3に各アルキル鎖長でのOH伸縮振動励起後のv'-v''遷移バンド強度の時間発展と単一指数関数でコンボリューションを行った結果(実線)を示す。その結果、OH基とベンゼン環の間にアルキル基が入ると、IVRが1.5倍も遅くなることが分かり、CH<sub>2</sub>基による空間的な距離がこの緩和メカニズムに影響を与えていると考えられる。つまり、OH伸縮振動エネルギーは、アルキル基を最初のパスとして、それを經由してベンゼン環周りの振動モードへ流れる”through bond transfer”であると結論される。しかしながら、更にアルキル鎖を伸ばしても大きな変化が見られない。これは、CH<sub>2</sub>基同士のモード間で強い共鳴があり、アルキル鎖全体で一つのパスとして働いているため、振動緩和の速さにそれ程影響を与えないと考えられる。

(参考文献) [2] Z. Wang, A. Pakoulev, and D.D. Dlott, *Science* **296** 2201 (2002).