溶液・気相の両面からみた 7-アザインドール二量体の振動緩和過程

酒 井 誠

東京工業大学 資源化学研究所 横浜市緑区長津田町4259 (〒226-8503)

(2005年 3 月28日 受理)

Vibrational Energy Relaxation Process of the 7-Azaindole Dimer
in Gas Phase and Solution

Makoto SAKAI

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503

(Received March 28, 2005)

1. はじめに

1.1 研究経緯

溶液中において光励起後の振動エネルギー緩和過程での非熱平衡分布が初めて観測されて以来、化学反応ダイナミックスにおけるその役割の重要性から、様々な条件下で振動緩和現象に対する実験的アプローチが試みられている¹⁾。しかしながら、化学反応で最も重要な基底状態の振動緩和については未だ実験的データは極めて少なく全容は解明されていない。これは1)特定の振動を励起した分子を多量に生成する事の困難、2)その振動緩和先を高感度に特定する実験装置・手法の欠如、及び3)溶質分子内の振動エネルギー再分配 (IVR) と溶質-溶媒間の緩和 (振動冷却) を区別して測定する事の困難、という問題点に起因すると考えられる。このため、Dlottらが赤外光によって分子を直接振動励起して緩和先を Anti-Stokes Raman 散乱で検出したのが基底状態におけるほぼ唯一の研究例である^{2,3)}。しかしながら、彼らの研究対象は水、メタノールなど純溶媒 (あるいは混合溶液) のみに限られ、濃度の希薄な溶質分子に対しては適用されていない。また、IVR と振動冷却を明確に区別することは依然として困難のままである。従って、最も研究を必要とする溶液中の溶質分子については、基底状態での振動緩和過程について未だに何ら研究が行われていないのが現状である。

近年、筆者らは前述した振動緩和過程の研究を行う上で問題点をクリアするために以下の工夫を行った。まず、

振動励起分子の多量生成を独自の高出力ピコ秒波長可変赤外レーザーの構築により解決した^{4,5)}。次に、振動緩和過程の高感度検出を実現する手段として、溶液中においては、溶質分子の振動冷却を蛍光により高感度検出できる過渡蛍光検出赤外分光法を適用した⁶⁾。最後に、溶液では最も困難である IVR と振動冷却の区別を気相と溶液の実験を併用することで解決することを着想した。気相での実験においては、超音速ジェット法により溶質分子と特定の溶媒分子が集合した溶媒和クラスターを孤立極低温気体状態で生成できる。これは溶液の部分系に対応し、不特定多数の溶媒へエネルギー散逸する振動冷却を完全に排除できる。即ち、IVR のみを検出可能である。これに独自に開発した高感度検出法であるピコ秒時間分解イオン化検出赤外分光法を適用する事で基底状態における振動励起分子の IVR の実時間測定を実現した⁷⁾。

本稿では、溶質分子として溶液中でも気相中でも共に二量体として取り扱った研究が多数報告されている 7-アザインドール二量体⁸⁻¹⁰⁾を取り上げて、溶液及び気相で得られた実験結果を比較・検討することで明らかとなった振動緩和過程の詳細について紹介する。

1.2 溶液と気相の関係

振動緩和過程における溶液と気相の関係を図1に示す。溶液では、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) と振動冷却 (VC) の2つを考える。即ち、赤外励起によって溶質分子である 7-アザインドール二量体に与えられた振動エネルギーが、溶質分子内で等エネルギー的に IVR す

図1 振動緩和過程における溶液と気相の関係。

ると同時に、振動冷却によって、溶質から溶媒へエネルギーが散逸する。この時、IVRと振動冷却の区別は非常に困難である。一方、溶質部分のみを取り出した、気相分子クラスターは外圧からの影響を全く受けない孤立分子系であるため、クラスター内で振動エネルギーは完全に保存される。従って、気相では溶質分子である7-アザインドール二量体内のIVRのみを取り出して観測することが可能となる。これは溶液中では困難であったIVRと振動冷却の区別を実現することを意味する。このような関係のため、溶液・気相の両方で研究を行うことは振動緩和過程の全貌を知る上で極めて重要なことである。

2. 実験方法

振動緩和過程の観測には、CHあるいはNH伸縮振動を赤外光で直接励起し、振動緩和に伴う時間発展を観測するのが最適である。しかし、溶液・気相共に濃度の希薄な溶質分子を検出するためには、高感度な分光法の適用（あるいは開発）が必要不可欠であった。そこで、本研究を行うにあたり、溶液では過渡蛍光検出赤外分光法、気相ではイオン化検出赤外分光法を適用し、ピコ秒時間分解測定に応用した^{6,7)}。

2.1 過渡蛍光検出赤外分光法

過渡蛍光検出赤外分光法（図2(a)）は、掃引可能な波長可変赤外レーザーを用いている事以外はKaiser, Laubereauらが開発したIR-UV二重共鳴法と原理は同一である¹¹⁾。まず、赤外光によって分子を振動励起する。次に、 S_1 状態にわずかに届かない紫外光を用いて、振動励起分子のみを選択的に電子励起する。赤外プラス紫外に

図2 (a)過渡蛍光検出赤外分光法、(b)イオン化検出赤外分光法の原理図。いずれもピコ秒時間分解分光に応用することで振動緩和過程の実時間測定が可能。

よって生じる S_1 状態からの蛍光を検出しながら、赤外光を波長掃引する事によって赤外スペクトルを得ることができる。この分光法はゼロ・バックグラウンド法であり、振動励起分子を吸収係数の大きな電子遷移と蛍光で検出するため、吸収係数の小さな赤外吸収を極めて高感度に検出できる。この分光法では、蛍光強度を赤外光と紫外光の遅延時間の関数として測定することにより、振動励起分子が減少していく様子、即ち、振動冷却を実時間で観測可能である⁶⁾。

2.2 イオン化検出赤外分光法

気相での実験には、イオン化検出赤外 (NID-IR) 分光 (図 2(b)) を適用した。NID-IR 分光法は溶液の過渡蛍光検出赤外分光法と原理が類似しており、 S_1 状態からの蛍光検出のかわりに、非共鳴 2 光子イオン化を用いることによって、振動励起分子のみを選択的にイオン化して検出するものである。イオン化検出は極めて感度が高く、またゼロ・バックグラウンドの検出法であるため、試料濃度が希薄な超音速ジェットに対しても適用可能である。この分光法では、IVR によってイオン化効率に変化が生じると、時間発展が観測されるのが特徴である⁷⁾。イオン化効率変化と時間発展についての議論は後述する。

2.3 レーザーシステム

図 3 に、ピコ秒 IR-UV 二重共鳴分光装置を示す。詳細は既報^{4,5)}に譲るが、赤外発生法として、チタンサファイア再生増幅器出力と光パラメトリック発生器 (OPG) のアイドラー光の倍波との差周波発生方式を採用することで、 $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ という幅広い赤外領域において波長可変レーザーでありながら従来の装置よりも 1 桁強い約 $100 \mu\text{J/pulse}$ の高出力なピコ秒赤外レーザー光を得た。これにより、溶液中の希薄な溶質分子を対象とする実験のみならず、試料濃度が極めて希薄な気相においてもピコ秒時間分解赤外スペクトルの測定が可能となった⁴⁻⁷⁾。検出系まで含めた装置の時間分解能はおおよそ 3 ps、エネルギー分解能は 15 cm^{-1} 程度である。

3. 振動緩和過程の実時間測定

3.1 振動冷却の観測

溶液中での 7-アザインドール二量体の振動冷却の観測には、7-アザインドール二量体だけに起こる励起状態ダブルプロトン移動反応⁸⁻¹⁰⁾によって生じる互変異性体の S_1 状態からの可視発光をモニターして測定した。これにより、溶液中においても 7-アザインドール二量体のみを選択的に検出することが可能となる。また、紫外光は、7-アザインドール二量体の吸収帯よりわずかに長波長である 324 nm を用いた。この場合、7-アザインドール二量体に与えた 3000 cm^{-1} の振動エネルギーが溶媒へ全て散逸した時、即ち、振動冷却が完了した時に蛍光が完全に消失すると考えられる。

図 4(a) に四塩化炭素溶液中の 7-アザインドール二量体のピコ秒時間分解過渡蛍光検出赤外スペクトルを示す。紫外光が赤外光よりも先に入射する遅延時間 = -3 ps では信号は全く観測されないが、赤外と紫外を同時に入射した 0 ps では、 3000 cm^{-1} 領域にバンドが明瞭に観測された。これらは、溶質分子である 7-アザインドール二量体の赤外スペクトルに相当し、その振動数から、CH 伸縮振動と水素結合によってレッドシフトした NH 伸縮振動に帰属される。これらのバンドは遅延時間を大きくすると強度が減少することがわかる。赤外光を 3135 cm^{-1} に固定して測定した蛍光強度の時間依存性を図 4(b) に示す。解析すると蛍光強度は単一指数関数的に減衰していくことがわかる。この減衰は、振動冷却による 7-アザインドール二量体から溶媒へのエネルギー散逸に由来し、その減衰時間はおおよそ 20 ps であった。赤外光の波長を他のバンドに合わせて同様の時間依存測定を行ったところ、いずれも単一指数関数的な減衰を示し、振動モードによる特異性は見い出されなかった。また、本測定法では振動冷却を明瞭に捉えるが、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) については情報が得られず、溶液のみのアプローチの問題点を示していると考えられる。

図3 ピコ秒 IR-UV 二重共鳴分光装置。(a)は溶液、(b)は気相の実験に用いた検出系の概図。

図4 7-アザインドール二量体の(a)ピコ秒時間分解過渡蛍光検出赤外スペクトル(溶媒: 四塩化炭素, 濃度: $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$). (b) 3135 cm^{-1} バンド強度の時間依存性.

3.2 IVR の観測

溶質分子を取り出した気相分子クラスターでの実験について述べる. 気相の実験条件下である衝突のない超音速ジェット中ではエネルギーが散逸できないので IVR だけを観測できる. 図 5(b)-(c) に遅延時間 = 1.5 ps および 11 ps のピコ秒時間分解 NID-IR スペクトルを示す. どちらのスペクトルも, 赤外レーザーの波長が 3000 cm^{-1} 付近に達したときイオン量が急激に増大し, 振動遷移がイオン量として測定されている事がわかる. また, 比較のために蛍光 IR-Dip 分光法(測定原理は Ref. 5, 10などを参照)で測定した S_0 状態の赤外吸収スペクトルを(a)に示す. 赤外吸収スペクトルと遅延時間 = 11 ps の NID-IR スペクトルは振動構造が類似しており, NID-IR スペクトルが赤外吸収を反映していることがわかる. しかし, 一見してわかるように, 遅延時間 = 1.5 ps と 11 ps の2つのスペクトルは同じ NID-IR にもかかわらず, スペクトルパターンが劇的に異なっている. 即ち, わずか 10 ps の短い時間の間に著しい時間発展があり, しかも著しい振動モード依存性がある

図5 7-アザインドール二量体の(a)蛍光 IR-Dip スペクトル. これは S_0 状態の赤外吸収に相当する. (b)-(c) ピコ秒時間分解 NID-IR スペクトル. 遅延時間はそれぞれ 1.5 ps と 11 ps である. (d) 3172 cm^{-1} および 3039 cm^{-1} バンド強度の時間依存性. 立ち上がりの差 ($\Delta t \sim 1 \text{ ps}$) と二次指数関数的な減衰(速い減衰: 1~3 ps, 遅い減衰: 30~70 ps)の3段階の IVR が観測されている.

るのは明白である. 気相クラスターの研究では振動余剰エネルギーによる解離過程を考慮に入れる必要があるが, 7-アザインドール二量体の場合, 理論計算から解離エネルギーはおおよそ 6000 cm^{-1} と見積もられる¹²⁾. 従って, この時間発展は, 解離過程を含まない純粋なクラスター内の IVR によるものと結論できる. さらに, 赤外レーザーの波長を各バンドに固定し, 強度の遅延時間依存性を測定したところ, いずれのバンドも短時間で大きく強度を増し, さらに2次指数関数的な減衰を示した. 図 5(d) に 3172 cm^{-1} および 3039 cm^{-1} のバンドの時間依存性を示す. 各バンドの減衰時間はいずれも速い減衰が 1~3 ps, 遅い減衰は 30~70 ps であった. また, 強度の立ち上がり時間にも明瞭な違いが観測された(図 5(d)). 即ち, 図 5(b)-(c) で見られる劇的な赤外スペクトル変化に対応して, 3172 cm^{-1} のバンドのみ立ち上がり時間が速いことが確認でき, この時間差は他のバンドに対しておよそ 1 ps 程度で

あった．この立ち上がり時間の違いは，結論からいえば，分子間振動を含む準位へエネルギーが流れ込む速さに振動モード依存性があることを示している．

4. 考 察

4.1 イオン化効率変化と時間発展

前述の IVR の時間発展を解釈するにあたり，緩和後のイオン化効率の変化に関する考察を行う必要がある．気相での実験は， S_0 状態における振動励起状態である $v=1$ からカチオン (D_0) 状態の IP_0 付近への遷移，即ち， $\Delta v = -1$ のイオン化を前提にしている．通常，単量体や二量体でも CH や NH などの骨格部位では S_0 状態からカチオン状態への構造変化が小さいことが予想される．このとき，フランク・コンドン因子 (FC) を考えると構造変化が小さい場合， $\Delta v = -1$ のイオン化は効率が極めて低いと考えられる．一方，芳香族二量体では分子間においては， S_0 状態からカチオン状態への構造変化が非常に大きいことが知られている¹³⁻¹⁵⁾．例えば，ベンゼン二量体の場合，T 型から平行型へと劇的に変化する．このような配向変化は，分子間振動の座標に沿って始状態 (S_0 状態) と終状態 (カチオン状態) のポテンシャルの極小点が大きく異なっていることを意味する (図 6 参照)．この場合，イオン化のフランク・コンドン因子は，いろいろな準位に対して値を持つので IP_0 付近へのイオン化でもかなりの効率が期待される．即ち，分子間振動を含む準位からは効率よくイオン化される¹⁶⁾．従って，気相実験に用いた NID-IR 分光法でイオン化光の波長を IP_0 付近にイオン化する様に設定した場合，赤外励起された CH や NH 伸

縮振動から IVR により分子間振動を含む準位へ転換すると効率よくイオン化されるため，イオン量が増大すると考えられる．一方，さらに IVR が進行すると，振動エネルギーは低振動数のモードを数多く含む量子数の大きな準位へと転換される．この準位には高次の分子間振動も含まれるが，量子数の大きな準位から IP_0 付近へのイオン化は量子数変化が大きくなりすぎて逆にフランク・コンドン因子が小さくなるため，イオン量も減少すると考えられる．以上の解釈に基づいて，次節で 7-アザインドール二量体の IVR および振動緩和過程をまとめる．

4.2 7-アザインドール二量体の振動緩和過程

図 6 に 7-アザインドール二量体の振動緩和過程のスキーム図を示す．7-アザインドール二量体の振動緩和過程においては，まず，CH あるいは NH 伸縮振動を振動励起した後，低次の分子間振動を含む準位に速やかに IVR する．このとき，イオン化効率が大きくなり，バンド強度が増大する．これが，強度の立ち上がりに相当する．このとき，CH と NH の分子間振動との相互作用の大きさの違いが立ち上がり時間 ($\Delta t \sim 1$ ps) に影響を与える．7-アザインドール二量体の構造から，分子間の内側にある NH が外側の CH よりも相互作用が強いことは容易に推測でき，NH の方が CH よりも速く分子間振動を含む準位へエネルギーを流し込むのが妥当であると考えている．また，時間変化はさらに 2 段階 (速い減衰：1~3 ps，遅い減衰：30~70 ps) の減衰が観測されたことから，この IVR は段階的緩和モデル (Tier Model) により表すことが適切である¹⁷⁾．即ち，7-アザインドール二量体の様に大きな分子であっても統計極限的な IVR ではなく特定の熱浴

図 6 7-アザインドール二量体の振動緩和過程のスキーム図． 3000 cm^{-1} の振動エネルギーは IVR が進行して低振動に転換してから振動冷却する．

モードと相互作用し多段階的に緩和していることを示している。この door-way 的な準位には高次の分子間振動も含まれるが、量子数の大きな準位からはイオン化効率が落ちるので、この時点で強度も著しく減少するものと考えられる。

最後に、気相と溶液の実験結果を比較する。IVR を引き起こす原因は主に振動モード間の非調和相互作用と考えられる。気相の場合は対象とする分子・クラスターの分子内振動間の非調和性だけを考えればよいが、溶液の場合、溶媒の存在により溶質分子内の非調和性がどの程度変化するかは議論の分かれるところであろう。本研究で取り扱った 7-アザインドール二量体の場合、最も強い分子間相互作用を行う NH 基は二量体生成に伴いふさがれており、無極性溶媒である四塩化炭素との相互作用はあまり大きくないと考えても差し支えないであろう。そこで、ここでは溶媒分子の存在により溶質分子 (7-アザインドール二量体) の非調和性はほとんど変化しないものとして考えることにする。実際、溶媒による影響は気相と溶液でのスペクトルの違いとして現れるはずであるが、7-アザインドール二量体の溶液における赤外スペクトル (たとえば図 4(a) 中の 6 ps のスペクトル) と気相における赤外吸収スペクトル (図 5(a)) を比べると、常温と極低温という温度の違いがあるにもかかわらず、両者の赤外スペクトルは極めて類似している。これは、2 つの水素結合で強く結ばれた 7-アザインドール二量体が気相と溶液では殆ど同じ構造を取っていること示していることに他ならず、溶液においても溶媒から受ける影響が小さいと考えても差し支えないであろう。以上を考慮に入れて、IVR と振動冷却の時定数に着目する。まず、IVR で観測された熱浴への遅い緩和時間 30~70 ps は、溶液中で観測された振動冷却: 20 ps よりもかなり遅いことが分かる。これは、溶液中では IVR が完全に終了するよりも前に振動冷却が既に起きていることを示唆する。一方、立ち上がり (0-1 ps) や速い減衰 (1-3 ps) に相当する IVR は振動冷却の 20 ps よりもかなり速い。このことは、NH あるいは CH 伸縮振動から振動エネルギーが直接溶媒へ受け渡されるのではなく、IVR が進行して 3000 cm^{-1} の振動エネルギーがある程度低振動に転換してから溶媒へエネルギー移動していることを示している。

5. まとめと今後の展望

溶液中における振動緩和過程は、溶質分子内の緩和である IVR と溶質-溶媒間の緩和である振動冷却が競合しながら進行するため極めて複雑な現象である。従って、緩和過程の一部を取り出すなどの何らかの工夫をして、振動緩和現象を簡便な系として取り扱わないと解釈は難しい。本稿では、気相と溶液の実験を併用することによって IVR と振動冷却の区別が可能であることを示し、気相で得られた

IVR の情報を溶液中の振動緩和現象にフィードバックして包括的に振動緩和過程の解釈を行った。この結果、7-アザインドール二量体のような大きな分子系でも IVR と振動冷却を明瞭に切り離して議論できた。多段階で進行する IVR の途中から振動冷却が起きることが明らかとなったが、これは単なる偶然ではなく振動冷却のメカニズムと深く関わっている可能性がある。つまり、CH や NH 伸縮振動といった高い振動数の振動エネルギーを四塩化炭素の様な低振動数の分子振動しか有しない溶媒が一気に受け取る効率は低く、IVR により低振動数の振動モードに転換することで振動冷却が加速されたのではないだろうか？

今後、種々の溶媒による振動冷却の変化やさらには理論的な考察により IVR と振動冷却の関係が明らかになるものと期待される。いずれにせよ、溶液と気相の実験を併用する振動緩和研究の手法は、他の分子系でも有用であろう。従って、この手法を多くの分子系に適用し、反応初期過程として根本的重要性を持つ振動緩和の一般的メカニズムを明らかにしていきたい。

謝辞

ここで紹介した研究は、岡崎国立共同研究機構 (現: 自然科学研究機構) 分子科学研究所に助手として在職時に行われたものである。在職時に多大なる御協力と議論をして頂きました分子科学研究所の藤井正明教授 (現: 東京工業大学資源化学研究所教授)、石内俊一博士 (現: 東京工業大学資源化学研究所助手)、佐伯盛久博士、渡邊武史博士、大森努博士、分子制御レーザー開発センターの山中孝弥氏、上田正氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 岡本裕巳: 分光研究 **47**, 209 (1998).
- 2) J. C. Deak, L. K. Iwali, and D. D. Dlott: Opt. Lett. **22**, 1796 (1997).
- 3) D. D. Dlott: Chem. Phys. **266**, 149 (2001).
- 4) S. Ishiuchi, M. Sakai, K. Daigoku, T. Ueda, T. Yamanaka, K. Hashimoto, and M. Fujii: Chem. Phys. Lett. **347**, 87 (2001).
- 5) M. Sakai, T. Ueda, T. Yamanaka, and M. Fujii: Bull. Chem. Soc. Jpn. **76**, 509 (2003).
- 6) M. Sakai and M. Fujii: Chem. Phys. Lett. **396**, 298 (2004).
- 7) M. Sakai, S. Ishiuchi, and M. Fujii: Eur. Phys. J. D **20**, 399 (2002).
- 8) K. Fuke and K. Kaya: J. Phys. Chem. **93**, 614 (1989).
- 9) S. Takeuchi and T. Tahara: J. Phys. Chem. A **102**, 7740 (1998).
- 10) H. Yokoyama, H. Watanabe, T. Omi, S. Ishiuchi, and M. Fujii: J. Phys. Chem. A **105**, 9366 (2001); **106**(E), 854 (2001).
- 11) A. Seilmeier, W. Kaiser, A. Laubereau, and S. F. Fischer: Chem. Phys. Lett. **58**, 225 (1978).
- 12) H. Watanabe (private communication).
- 13) K. Ohashi and N. Nishi: J. Chem. Phys. **95**, 4002 (1991).

- 14) K. Ohashi and N. Nishi: J. Phys. Chem. **96**, 2931 (1992).
- 15) T. Hirata, H. Ikeda, and H. Saigusa: J. Phys. Chem. A **103**, 1014 (1999).
- 16) ここで言う分子間振動とは、孤立分子クラスターである7-アザインドール二量体内での7-アザインドール分子と7-アザインドール分子との間の振動であり、クラスター内の振動に含まれる。溶液中での溶質-溶媒分子間の振動(いわゆるフォノンモード)とは異なる。
- 17) P. J. Robinson and K. A. Holbrook: *Unimolecular Reactions*, (Wiley, New York, 1971).

PROFILE

酒井 誠 東京工業大学資源化学研究所分光化学
部門 助手 博士(理学)

〔略歴〕1998年早稲田大学理工学部博士後期課程
退学, 1999年博士(理学)取得, 1997年早稲田
大学理工学部化学科助手, 1998年岡崎国立共同
研究機構分子科学研究所助手, 2003年5月より
現職。

〔専門〕分子分光学, 超高速分光