

溶液中 S_1 ペリレンにおける振動緩和速度の溶媒依存性(北大院・工¹, 神戸大・分子フォト², 阪大・ナノ機構³)○木場 隆之¹, 秋本 誠志², 笠嶋 辰也³, 佐藤 信一郎¹

【序】 溶液中における光励起分子の振動緩和過程の研究は、光化学反応制御や溶液構造・ダイナミクスとの関連において非常に重要な研究課題である。溶液中の多原子分子の振動緩和過程では、分子内振動再分配(IVR)と分子間振動エネルギー移動(VET)とが時間的に重なり、両者が競合する領域を持った複雑な過程である。

近年、溶液中での振動緩和過程の研究において、IVR にはサブピコ秒のタイムスケールで起こる fast IVR と、ピコ秒領域の slow IVR の 2 つが存在することが見出されている。この slow IVR は VET とタイムスケールが接近しており、溶質-溶媒間の弾性的な相互作用により影響を受ける solvent-assisted IVR(SA-IVR)であると考えられている^{1,2}。

本研究では、この SA-IVR について、溶媒のどのような性質が影響を与えているか詳細を明らかにするため、ペリレンのフェムト秒からピコ秒領域における余剰振動エネルギー緩和過程に対する溶媒効果について調べた。

【実験】 チタン-サファイアレーザーの第二高調波(386 nm)を用いて、ペリレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収の $0 \rightarrow 2$ 遷移(振動余剰エネルギー、約 2900 cm^{-1})を励起し、蛍光アップコンバージョン法により蛍光減衰曲線を測定した。溶媒は鎖長の異なる直鎖アルカン系 5 種類を用いた。蛍光減衰曲線は、定常光蛍光スペクトルの各振動バンドのピーク波長 4 点(Figure 1)で測定を行った。すべて室温で、偏光はマジックアングルで測定した。

【結果・考察】 蛍光アップコンバージョン法により測定された蛍光減衰曲線の測定例を Figure 2 に示す。蛍光減衰曲線の挙動(立ち上がり・減衰)が各観測波長において異なっている。これらはすでに報告したケトン系溶媒中における測定結果と同じ挙動であり、 S_1 の高振動準位からの振動緩和過程が反映されているものである²。蛍光減衰曲線を多成分解析によりよりフィッティングを行ったところ、フェムト~ピコ秒領域では 3 成分($\tau_1 = 50 \sim 100 \text{ fs}$, $\tau_2 = 0.6 \sim 0.8 \text{ ps}$,

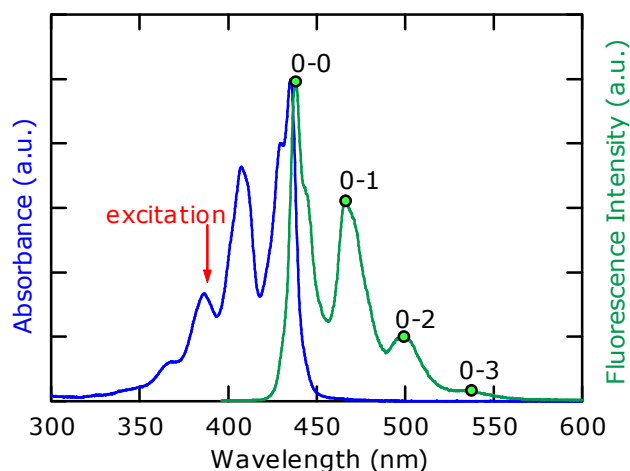


Figure 1. Steady-state absorption (blue line) and fluorescence (green line) spectra of perylene in *n*-octane. An arrow indicates the excitation wavelength.

$\tau_3 = 2 \sim 6$ ps)が得られた。サブピコ秒領域の時定数 τ_2 に関しては溶媒依存変化は顕著に観測されず、純粋な IVR であると帰属した。また数ピコ秒の時定数 τ_3 は顕著な溶媒依存変化を示したため、 τ_3 について SA-IVR であると帰属した。

Figure 3 に SA-IVR に対応する時定数 τ_3 の鎖長依存変化を示す。Figure 3 より、*n*-hexane(C₆)と *n*-heptane(C₇)の間に落ち込みがあるものの、全体としては鎖長が長くなるにつれて振動緩和速度が遅くなっていく傾向が見られた。Fermi の黄金側に則って考えた場合、鎖長が伸びると振動状態密度は加速度的に増加するので、緩和速度が速くなる事が期待される。単純な Fermi 則の予測と逆の傾向は、ケトン系溶媒中でも同様に観測されている²。我々はこの原因が階層的な V-V カップリングにより説明可能であることを示した。このことから直鎖アルカン系における SA-IVR においても、励起した準位と熱浴との間の低次の V-V 共鳴カップリングが支配的であることが推測される。また、アルカン系溶媒の炭素数 6~7 間での緩和速度の落ち込みに関しては、ケトン系溶媒での炭素数 8~9 間での変化と同様に、溶質分子周囲の溶媒和構造の変化が緩和速度に影響しているものと考えられる。

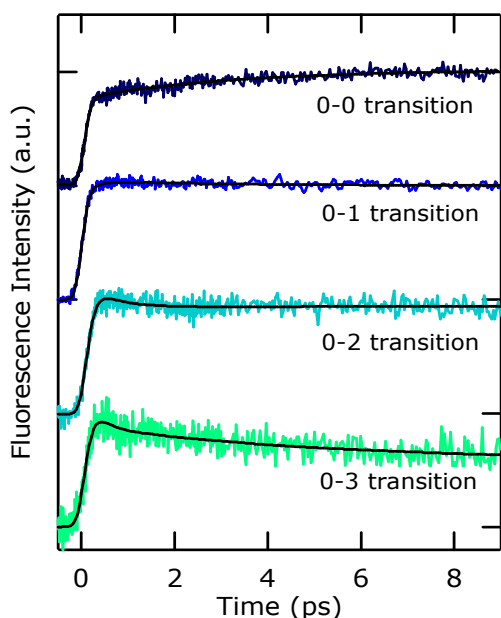


Figure 2. Fluorescence time profiles measured with a femtosecond fluorescence up-conversion method for perylene in *n*-octane. Observed transitions are indicated in the figure. Each fluorescence transient was deconvoluted with an instrumental response function of 200 fs fwhm, and then fitted to a sum of exponential terms, $\sum A_i \exp(-t/\tau_i)$, with independent amplitude, A_i , and lifetime, τ_i .

講演では、各溶媒中における蛍光減衰曲線の Franck-Condon 解析^{3,4}の結果を交えて、振動準位を特定した緩和ダイナミクスの溶媒依存変化、直鎖アルカン系とケトン系での緩和速度の差異について議論する。

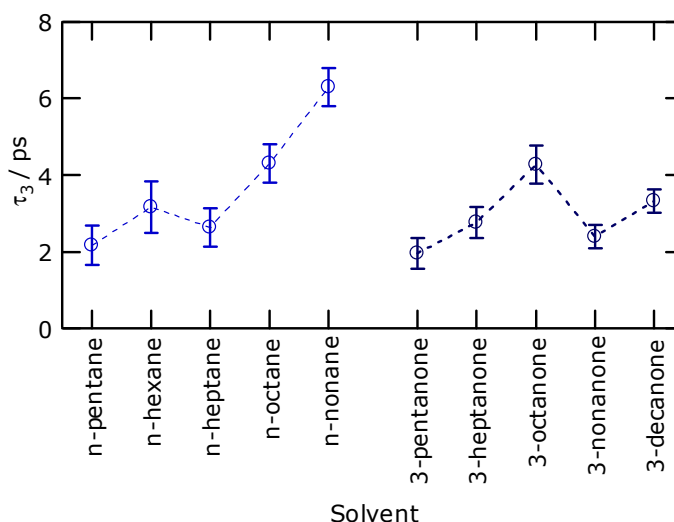


Figure 3. Solvent dependence of the lifetime for the slow IVR component (τ_3) of perylene in *n*-alkanes and ketones^[2].

【参考文献】

- [1] R. von Benten, O. Link, B. Abel, D. Schwarzer, *J. Phys. Chem. A* **108**, 363 (2004).
- [2] T. Kiba, S. Sato, S. Akimoto, T. Kasajima, I. Yamazaki, *J. Photochem. Photobiol. A*, **178**, 201 (2006).
- [3] T. Kasajima, S. Akimoto, S. Sato, I. Yamazaki, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3268-3275 (2004).
- [4] T. Kasajima, S. Akimoto, S. Sato, I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 227-232 (2003).