

超高速 Pump-Dump-Probe 分光による シアニン系色素励起状態における核波束運動の追跡

(理研・田原分子分光研究室) ○中村 巧、竹内佐年、田原太平

【緒言】 オレフィン骨格を有する分子の光異性化は光化学の重要な反応の一つである。特にシアニン系色素分子は高速の光異性化を起こすことが知られており、これまで超高速分光により活発に研究されてきた。その異性化ダイナミクスは結合のねじれ角に沿った定性的な一次元ポテンシャルを用いて議論され、Franck-Condon 領域に生じた核波束が障壁を感じることなくポテンシャル上を移動し、 S_1/S_0 円錐交差点を経て基底状態に失活すると考えられている[1-2]。しかし、異性化反応の構造変化は実際のところ多次元の自由度をもっているため、構造ダイナミクスの詳細やそれを決める励起状態のポテンシャル形状には不明な点が多い。これまでにフェムト秒時間分解蛍光測定法を用いたシアニン系色素 1,1'-diethyl-4,4'-cyanine(1144C) (図1) の励起状態ダイナミクスの研究が行われ、長波長側で観測

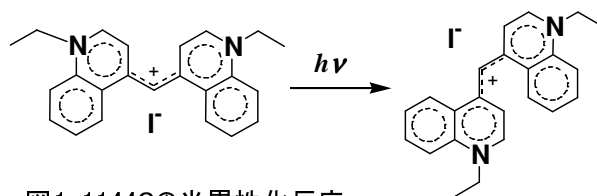


図1. 1144Cの光異性化反応.

される蛍光ほど立ち上がり成分、減衰成分の時定数がともに長くなることが報告されている。しかし、それを核波束の動きやポテンシャル形状に直接結びつけて理解するには至っていない。

今回我々は超高速ポンプ-ダンブ-プローブ分光法を用いて 1144C の光異性化反応における励起状態の核波束運動の追跡を試みた。核波束が図 2 のようにポテンシャル曲面上を移動するのならば、ダンブ光の波長を固定して励起状態の分子を脱励起した場合、脱励起の効率がダンブ光照射のタイミングに依存することが期待される。つまり、ダンブ光の光子エネルギーと励起状態の分子の平均エネルギーが一致した時刻に脱励起の効率が最大値をとると考えられるので、光励起後に分子がとるエネルギー値と時間の関係を見積もることが出来る。さらにダンブ光の波長を変えれば、ダンブ効率が最大となる時間も変化することが予想され、光励起後に分子とるエネルギーを時々刻々と追跡することが出来る。本報告ではこの仮説に基づき、ダンブ効率とダンブ・タイミングのダンブ波長依存性から 1144C の励起状態における核波束運動と励起状態のポテンシャル形状について議論する。

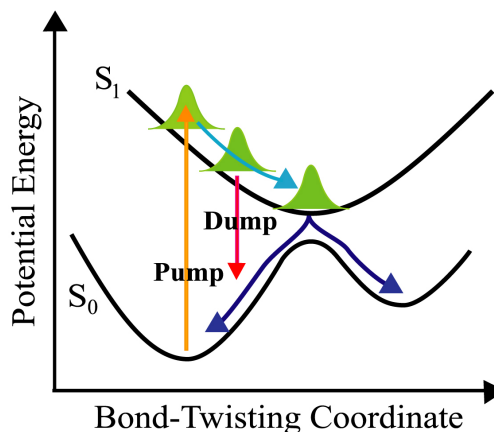


図2. 1144Cの光異性化反応の一次元ポテンシャルモデル. 1144C分子はポンプ光でFranck-Condon状態に遷移し、ダンブ光で基底状態に落とされる. Yartsev et al. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 281.

【実験】 二台の非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を用いてフェムト秒ポンプ-ダンブ-プローブ信号測定を行った。一台のNOPAで発生させたパルスをポンプ光とプローブ光として用い(570 nm, 17 fs)、もう一台

の NOPA で発生させたパルスをダンプ光として用いた (950 nm, 26 fs)。パルスエネルギーはそれぞれ、ポンプ光 3.0 μJ 、ダンプ光 2.0 μJ 、プローブ光 0.3 nJ とした。また、ポンプ-プローブの自己相関の半値幅は 30 fs、ダンプ-ポンプとダンプ-プローブの相互相関の半値幅はともに 50 fs であった。パルススキャン方法は、ポンプ光とダンプ光の時間間隔 (ΔT) を固定し、プローブ光をスキャンさせた。溶質はエチレングリコールに溶解させ (1.5 mM)、溶液は試料の劣化を防ぐため液膜厚 50 μm のジェットを用いてフローさせた。

【結果】 ダンプ光を照射した場合と照射しない場合における退色の回復由来のポンプ-プローブ信号を図 3 に示した。ダンプ光を $\Delta T = 1\text{ps}$ に固定して照射した場合、明らかな退色の回復が観測された。これはダンプ光による脱励起のために励起状態の分子の一部が基底状態に戻ったことを意味している。脱励起は誘導放出を利用していることから、1144C は可視領域に吸収を持つにもかかわらずダンプ波長 (950 nm) においても誘導放出遷移を示すことが分かった。これは、1144C の励起状態に生じた核波束は図 2 のモデルのように低エネルギー側に移動していることを示唆している。

次にダンプ効率のダンプ・タイミング依存性を調べるために、ダンプ光照射のタイミングを変えてポンプ-ダンプ-プローブ信号の測定を行った。ダンプ効率は式 1 により計算した。

$$\text{Dumping Efficiency} = 1 - \frac{\text{Pump-Probe Signal (Dump on)}}{\text{Pump-Probe Signal (Dump off)}} \quad (1)$$

図 4 にダンプ効率のダンプ・タイミング依存性を示す。ダンプ光照射直後に効率が最大となることを観測し、その値はダンプ光照射のタイミングにより異なることがわかった。この結果は、1144C の励起状態の核波束が円錐交差に向かって連続的に移動し続けていることを示唆していると考えられる。また、図 4 から $\Delta T = 1\text{ps}$ のときに最もダンプ効率が高くなるので、励起状態の分子の平均エネルギーは光励起後約 1 ps にダンプ光の光子エネルギー (10500 cm^{-1}) と等しくなると考えられる。従って、この実験結果は核波束が Franck-Condon 領域からポテンシャル上を移動し、約 1 ps にエネルギー値 10500 cm^{-1} をとり、その後より低いエネルギー状態へと移ってゆく様子を表していると解釈した。

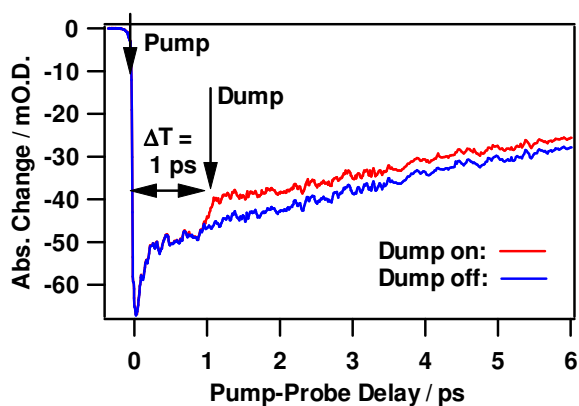


図3. エチレングリコール溶液中における1144Cの退色の回復由来の信号。ダンプ光の波長: 950 nm。青はダンプ光を照射しない場合、赤はダンプ光をポンプ光照射後1psに照射した場合の信号。

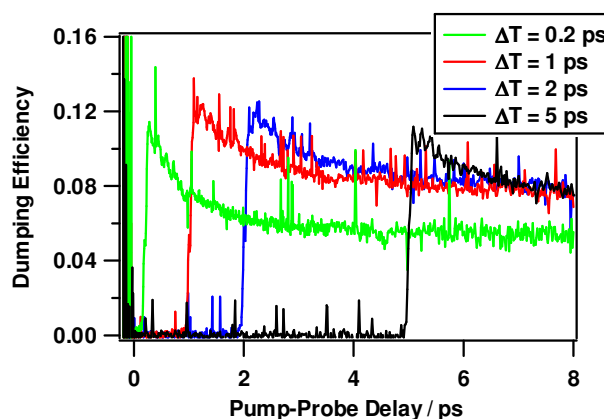


図4. エチレングリコール溶液中における1144Cのダンプ効率のダンプ・タイミング依存性。ダンプ光波長: 950 nm。ΔTはポンプ光とダンプ光の時間間隔を意味する。

- [1] Dietzek et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 4520.
 [2] Yartsev et al. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 281.