

## 1P036

### *p*-ターフェニルのフェムト秒時間分解分光法で観測した 余剰エネルギー散逸過程とその機構

(東大院理<sup>1</sup>・学習院大院理<sup>2</sup>) ○川手千枝子<sup>1</sup>, 岩田耕一<sup>2</sup>, 濱口宏夫<sup>1</sup>

#### 【序】

ポンプ・プローブ時間分解分光法により電子励起状態の分子の挙動を観測する際、ポンプ光の波長は基底状態の分子の吸収に合わせて決定される。しかし通常、分子の紫外可視領域の吸収は広い波長領域で起こる。紫外可視領域の吸収が、基底振動状態から励起状態の基底振動状態への遷移である 0-0 遷移のみでなく、振動励起状態への遷移も含むからである。よって、0-0 遷移に必要なだけのエネルギーより大きなエネルギーを与えて電子励起し、その後の励起分子の状態変化を観測することが可能となる。そのように余剰エネルギーを加えた後の分子の挙動を知る取り組みとして、電子状態とある特定の振動モードを同時に励起してその後起こる分子内の他の振動モードへのエネルギー移動の過程を観測する試みや、溶質分子から溶媒分子への分子間のエネルギー移動過程を追跡する試みがなされている。本研究では、余剰エネルギーの大きさを変えながら *p*-ターフェニルを光励起し、その際の過渡吸収スペクトルの変化を観測した。*p*-ターフェニルの紫外可視領域の過渡吸収スペクトルは電子遷移によるものとしては非常に幅が狭い。したがって、ピーク位置を指標として用いることで、紫外可視吸収のスペクトルからも比較的簡単に分子の状態を評価することができる。この観測により、余剰エネルギーが励起分子の状態を変化させ、その後それが分子から失われる過程について知見を得ることを目指した。

#### 【実験・装置】

デカン中での *p*-ターフェニルの時間分解吸収スペクトルを観測した。測定には、当研究室で製作したフェムト秒時間分解紫外可視吸収分光計を用いた。Ti:Sapphire レーザー (800 nm, 1 kHz) の光を OPA によって波長変換し、その 4 倍波を用いて試料を光励起した。元のレーザー光の一部を CaF<sub>2</sub> 板に集

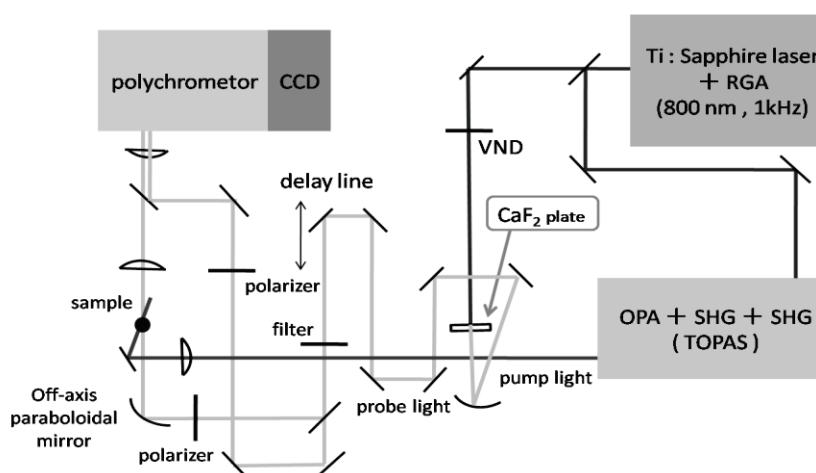


図1 フェムト秒時間分解紫外可視吸収分光計

光させることで得た白色光をプローブ光として用いて吸収スペクトルを得た。*p*-ターフェニルの 0-0 遷移に相当する 300 nm と、ほぼ吸収極大に相当する 270 nm での励起を行った。この2つの比較によって、過渡吸収スペクトル変化の励起波長による依存性を調べた。

## 【結果】

図2に、*p*-ターフェニルの過渡吸収スペクトルを示す。17850 cm<sup>-1</sup> (560 nm)付近に中心を持つ鋭い吸収帯がみられ、さらに高波数側にも構造をもった吸収が表れている。300 nm 励起の条件では遅延時間を変化させてもスペクトルの形状の変化は見られなかった。しかし270 nm 励起では、励起後数十 ps の時間領域で、ピーク位置はブルーシフトを示した。また、バンド幅は時間経過によって狭くなった。270 nm 励起での、17850 cm<sup>-1</sup>付近に中心を持つ吸収バンドのピーク位置とバンド幅の時間変化を図3、4にそれぞれ示す。ピーク位置とバンド幅の変化の時定数はそれぞれ 10.52±0.13 ps, 12.87±1.13 ps であり、ほぼ一致している。このことから、これらの変化は同じ要因によるものと思われる。

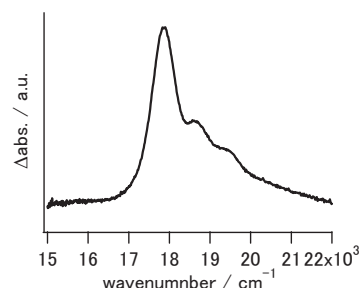


図2 過渡吸収スペクトル

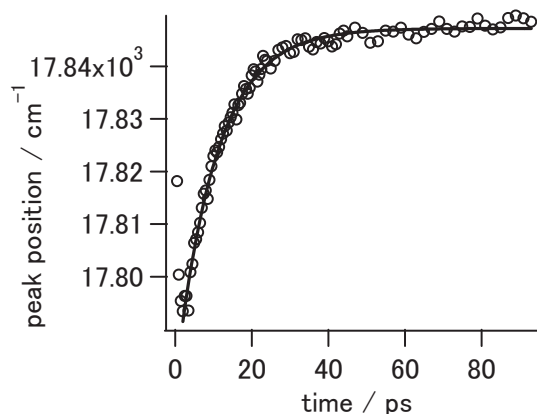


図3 ピーク位置の変化

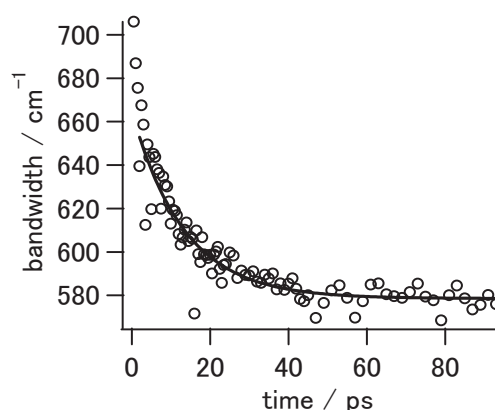


図4 バンド幅の変化

## 【考察】

270 nm での励起では、300 nm での励起時に比較し、分子には 3700 cm<sup>-1</sup>の余剰エネルギーが与えられている。270 nm 励起での測定によって起こったピーク位置のブルーシフトとバンド幅の減少は、励起分子に与えたこの余剰エネルギーに由来するものと考えられる。これらは、以前より示されている余剰エネルギーの散逸過程についての以下のような考えによって説明が可能である[1]。与えられた余剰エネルギーは、まず励起された溶質分子の振動モードへと分配される。その後、励起後約 3 ps 以内にその余剰エネルギーは溶質分子の周りの溶媒分子へと伝えられ、溶質分子の周囲の温度が上昇した環境が作り出される。ここまでの過程は速く起こるため、今回の測定結果には現れていない。さらに、それから約 10 ps ほどの時間をかけて、今度は分子近傍の溶媒分子から他の溶媒分子へとその熱が拡散し、溶質分子の温度は室温へと戻る。ピーク位置とバンド幅の変化は、この溶質分子の冷却過程での温度変化を反映したものであると考えられる。この考えが正しいことを確かめるために、今後、溶液の温度変化に伴うスペクトルのピーク位置、バンド幅の変化を測定する予定である。

[1] H.Hamaguchi, K.Iwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 887 (2002).