

3B03

2 パルス励起による光異性化反応の制御と新規反応経路の開拓

(神戸大研究環*・分子フォト**) ○冬木正紀*・古田康一**・和田昭英**

【序】我々は凝縮系における新しい光化学反応の制御法の開発を行っている。今回は2パルス相関法を用いて、シアニン色素 IR125 の光異性化反応の量子収率制御と新規反応経路の開拓に成功したので、その内容を報告する。

光異性化反応は最もシンプルな化学反応のひとつであり、これまで多くの研究がなされてきた。近年、そのモデル化合物であるシアニン色素 1122C において、照射するフェムト秒パルスの時間幅を狭めるほど量子収率が増加することが報告された[1]。この結果は、従来の光異性化反応経路 $S_0(\text{trans}) \rightarrow S_1 \rightarrow S_0(\text{cis})$ に加えて、多光子励起により高次の電子励起準位 $S_n (n \geq 2)$ を経由する反応経路が存在すること、そして、照射光密度を調整することで反応の量子効率を制御できることを示唆している。本研究では、過渡吸収とホールバーニングの2パルス相関を観測することにより、シアニン色素の光異性化反応経路の解明を試みた。サンプルとしては、800nm 近傍に吸収ピークを持ち Ti:sapphire レーザーによる光励起に適した IR125 を選んだ。

【実験】再生増幅器(Coherent Japan Inc.)からの 790nm, 70fs のパルスを3本に分けて、一本を水セルに導入し、白色光パルスを発生させる。白色パルスはプローブパルスとして使用し、残り2本の近赤外パルスを「励起パルスペア」とした。光異性体の過渡吸収を2本の励起パルスのサンプル到達遅延時間の差(インターバル)の関数として計測する。インターバルへの依存性が光異性化反応のダイナミクスを反映する。本実験ではインターバルは 1ps 以下であるのに対して、励起パルスペアに対するプローブ光のサンプル到達遅延時間は 1ns 以上である。市販の IR125 (Exciton) をメタノールに溶かして $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ とし、熱効果を抑えるために厚さ約 0.3mm のジェット状にしてパルスを照射した。

【結果と考察】図1に通常のポンプ=プローブ実験により得た IR125 の透過光強度変化スペクトルを示す。784nm 付近の増大と 866nm 付近の減少が各々ホールバーニングすなわち trans 体の減少と cis 体による過渡吸収を表している。また、スペクトルのポンプ=プローブ遅延時間依存性から光異性化反応の特徴的時間が 3ns 以下であることが分かる。

図2にはホールバーニングと過渡吸収のポンプ=ポンプインターバル依存性すなわち2パルス相関を示している。ポンプ=プローブ遅延時間は 5.1ns である。インターバルの減少に伴う明

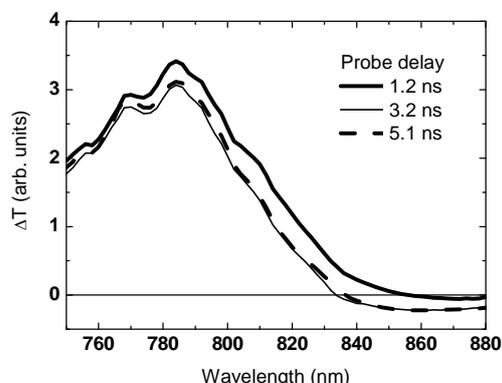


図1. 透過光強度変化スペクトル。

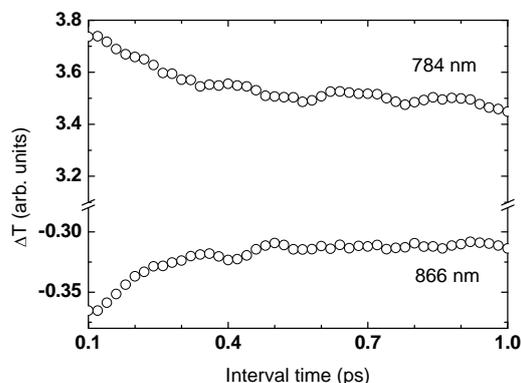


図2. 透過光強度変化のインターバル依存性。

らかな信号変化はダイナミクスに多光子過程が含まれていることを示唆している。図 3 には、図 2 を基に定量化した trans 体と cis 体の密度変化を表しており、実線は単一の指数関数と定量成分の和への回帰曲線を表している。定量成分は一光子過程を含む従来の反応経路に対応している。一方、指数関数は多光子過程を含む反応経路に対応している。ホールバーニングと過渡吸収の指数関数の特徴的時間が共に約 0.2ps であることは、trans 体の減少を引き起こした多光子励起が cis 体の増加を引き起こす光異性化反応経路の一部に合致することを示唆している。

図 4 は光異性化の量子効率のインターバル依存性を示している。インターバル減少に伴う量子効率の増加はインターバルの調整による量子効率の制御に成功したことを意味している。なお、量子効率の増加は trans 体減少と cis 体増加に対する多光子過程の寄与の定量的違い (図 3) を反映しており、従来の反応経路に比べて多光子過程を含む新しい反応経路の方が、電子励起後の反応効率が高いことを示唆している。

この新しい反応経路に関与する光子数を明らかにするために計測した 2 パルス相関の結果を図 5 に示す。強度を固定した励起パルス 1 (励起パルスペアの片方) に対する励起パルス 2 の強度の低下に伴い、トレースの対称性が崩れている。また、注目している指数関数成分の左右対称性も崩れており、正の遅延時間領域における指数関数の大きさに対する負の遅延時間領域における指数関数の大きさの比が低下していることが分かる。負の遅延時間領域では、励起パルス 2 がパルス 1 よりも先にサンプルに到達する。これらのことを考え合わせると、励起パルスペアの内、先にサンプルに到達するパルスにより 2 光子励起が起こった後に第 2 の励起パルスで 1 光子励起が起こり、緩和過程を経て cis 体が生成される反応経路を指数関数成分は表していることと結論付けられる。また、2 光子励起後の中間状態の寿命が約 0.2ps であることも明らかになった。今後はインターバルを ps から ns 領域に拡張して、より中間状態の寿命の長い他の反応経路の解明と制御を行う予定である。

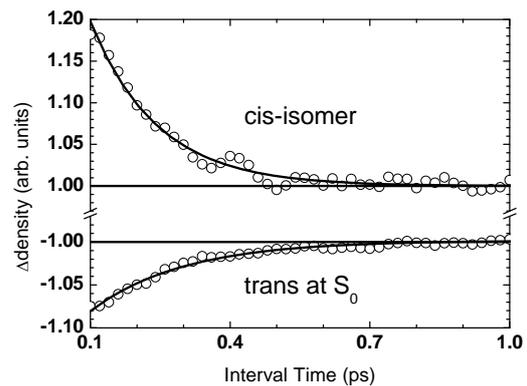


図 3. 光異性体密度のインターバル依存性。実線は一次の指数関数と定量成分の和への回帰曲線を表す。指数関数の減衰時間は共に 0.2ps である。

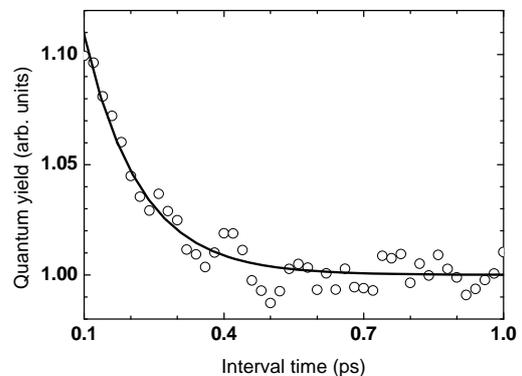


図 4. 量子効率のインターバル依存性。実線は目安のための回帰曲線である。

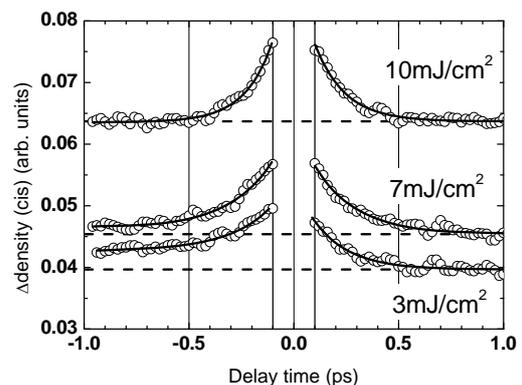


図 5. 2 パルス相関トレース。励起パルス 1 の強度は 10mJ/cm² である。励起パルス 2 の強度を図中に示す。

[1] Dietzek, B. et al., Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 258301.

3B04

光カー効果分光法による溶液中における 安息香酸二量体の低振動モードの観測

(神戸大院理¹, イーストアングリア大², 千葉大院融合³, 神戸大分子フォト⁴)

○山口小百合¹, Kamila Mazur², Ismael A. Heisler², 城田秀明³, 富永圭介^{1,4}, Stephen R. Meech²

【序】 水素結合の結合エネルギーは1 kcal/molから40 kcal/mol程度であり、共有結合よりは小さく、ファン・デル・ワールス力よりは大きい。このように中間的な結合力を持つため、水素結合は生体高分子である核酸やタンパク質の構造維持や機能発現、また様々な化学反応において非常に重要な役割を果たしている。水素結合の振動モードは200 cm⁻¹以下の低振動数領域に存在する。そのため、水素結合の性質をより明確に理解するためには、振動分光法による低振動モードの直接観測が不可欠である。その手法として、主に光カー効果(optical Kerr effect: OKE)分光法やテラヘルツ時間領域分光法(terahertz-time domain spectroscopy: THz-TDS)があげられる。OKE分光法では分子の分極率変化を観測するためラマン活性、THz-TDSでは双極子遷移を観測するため赤外活性の低振動モードの直接観測が可能である。

溶液中における水素結合性錯体は水素結合系の簡単なモデル系として扱われているが、その低振動モードの直接観測例は非常に少ない。THz-TDSではFedorらが無極性溶媒中における7-アザインドール錯体などの水素結合モードの観測を報告しているが、OKE分光法では水溶液中

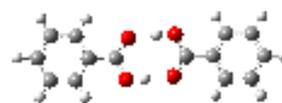


図1. BA 二量体

における溶質-溶媒間の水素結合モードの観測のみである。¹⁻³ そこで本研究では、無極性溶媒中で2本の水素結合を持つ環状二量体を形成する安息香酸(図1)を対象として、光ヘテロダイン検出光カー効果(optically heterodyne-detected optical Kerr effect: OHD-OKE)分光法によりラマン活性低振動モードの直接観測を行った。観測された低振動モードの同定に加え、これまでに同系を用いてTHz-TDSにより低振動モードを直接観測した結果や、中赤外ポンプ-プローブ分光法により間接的に低振動モードを観測した結果との比較について議論する。中赤外ポンプ-プローブ分光法は、高振動モードと非調和結合している低振動モードを間接的に観測することができ、上にあげた2つの分光法とは異なる低振動モードの観測が可能な新たな手法と言える。この詳細については第2回分子科学討論会で発表した。⁴

【実験】 溶質として安息香酸(BA)及びその重水素体(BA-d_{OH}, BA-d₅)、メチルベンゾエート(MB)、溶媒としてクロロホルムを用いた。濃度は、溶質からの信号を最大限に得るためにクロロホルム中におけるBAの溶解度を考慮して1 Mとした。この濃度ではBAは主に環状二量体、MBは単量体として存在している。試料は石英セルに注入する際、0.22 μmのフィルターを通すことで散乱の原因となる微粒子を除去した。OHD-OKEの装置では、自作のチタンサファイアレーザーにより発生させた時間幅約40 fsの800 nmの光を用いて、ポンプ光により試料内に誘起された分極率変化をヘテロダイン検出することで時間領域の信号を得た。測定実験は291 ± 1 Kで行った。

【結果と考察】 図2aとbはそれぞれ異なる時間領域におけるOHD-OKE信号であり、赤が溶媒であるクロロホルム、青がBAのクロロホルム溶液の信号である。溶媒、溶液ともにT=0付近における電子応答によるライズの後に、分子内振動に起因する数ピコ秒の振動減衰成分、回転緩和に起因する

寿命の長い成分が観測された。溶媒と溶液の信号では明らかに差があり、溶質である BA からの寄与が信号に現れていることが分かる。これらの時間領域の信号は、指数関数を含む関数によるフィットを行うことで緩和時間を得ることができるが、溶媒の回転緩和成分を無視できないため詳細な議論は行わない。

時間領域の OHD-OKE 信号をフーリエ変換することで、図 2c のラマンスペクトルが得られた。橙色のスペクトルは、溶媒のスペクトルの S/N 比を向上させるために、時間領域の信号にガウス関数を窓関数として掛け合わせた後にフーリエ変換したものである。260 cm^{-1} 、370 cm^{-1} のバンドは溶媒の分子内振動モードであり、全スペクトルは 260 cm^{-1} のバンドで規格化した。規格化した溶液のスペクトルから溶媒のスペクトルを差し引いた差スペクトルが図 2d である。0 cm^{-1} 付近の立ち上がりは回転緩和成分によるものである。100 cm^{-1} 以下のブロードなバンドは、芳香環を持つ分子で常に観測されるバンドであり、芳香環のライブレーションに帰属されている。⁵ しかし、BA のように水素結合を持つ分子では、同じ領域に水素結合モードが観測されると考えられる。密度汎関数法による量子化学計算結果から、62.9 cm^{-1} と 71.5 cm^{-1} に水素結合モードである $\tau(\text{Ph-COOH})$ モード、187.2 cm^{-1} に分子内振動モードである $\delta(\text{Ph-COOH})$ モードが存在することが分かった。差スペクトルに明らかに $\delta(\text{Ph-COOH})$ モードが観測されていることから、 $\tau(\text{Ph-COOH})$ モードも 100 cm^{-1} 以下のブロードなバンド内に観測されていると考えられる。これを検証するために、BA の OH 基を CH_3 基に置換した MB を用いて比較を行った。MB は分子間水素結合を形成しないため、BA のライブレーションバンドを見積もることができる。発表ではこれらの詳細及び、重水素化した BA との比較、THz-TDS や中赤外ポンプ-

プローブ分光法により得られた低振動モードとの比較について議論を行う。

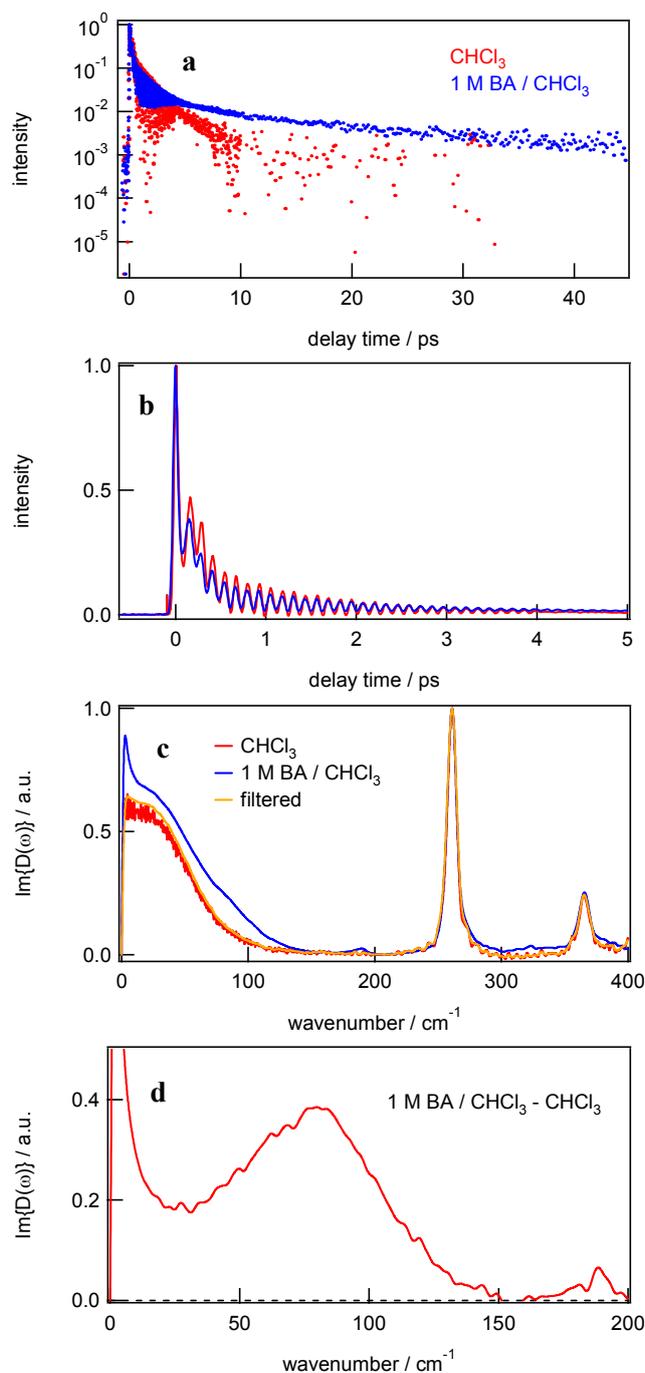


図 2. 異なる時間領域における溶媒 (赤) 及び溶液 (青) の OHD-OKE 信号(a,b)と、それらをフーリエ変換して得られたラマンスペクトル(c)及び溶液と溶媒の差スペクトル(d)。

【参考文献】 1) Fedor, A. M.; Korter, T. M. *Chem Phys Lett* **2006**, *429*, 405. 2) Chang, Y. J.; Castner, E. W. *J Chem Phys* **1993**, *99*, 113. 3) Shirota, H.; Ushiyama, H. *J Phys Chem B* **2008**, *112*, 13542. 4) 山口小百合, 伴野元洋, 太田薫, 富永圭介, 林友将, 第2回分子科学討論会, **2007**, 1D06. 5) Smith, N. A.; Meech, S. R. *J Phys Chem A* **2000**, *104*, 4223.

Quantitative Characterization of the Wavepacket Motion in Cyanine Photoisomerization by Ultrafast Pump-Dump-Probe Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, ASI, RIKEN)

○Zhengrong Wei, Takumi Nakamura, Satoshi Takeuchi, Tahei Tahara

【Introduction】

Ultrafast reactions are often associated with unrestricted continuous nuclear motions on an ultrashort time scale. The dynamics of such reactions can be described more suitably by motions of a nuclear wavepacket on a relevant potential energy surface (PES), rather than a kinetic population model with a constant rate. Although the wavepacket motion provides an intuitive picture of the dynamics of ultrafast reactions, in reality, we only have very limited knowledge on how the wavepacket evolves on the PES. In order to unveil the nature of ultrafast reactions, it is highly desirable to experimentally “visualize” the wavepacket motion over the whole PES. In this presentation, we show our pump-dump-probe spectroscopic study of the excited-state wavepacket motion in ultrafast photoisomerization of a cyanine dye molecule.

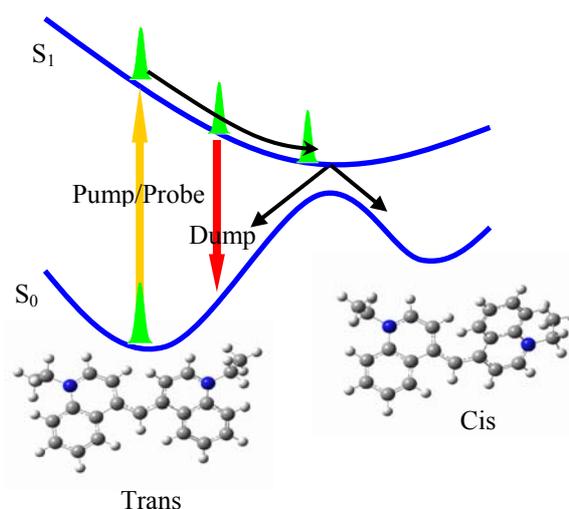


Fig. 1 Schematic illustration of the wavepacket motion on the S_1 PES monitored by pump-dump-probe experiments.

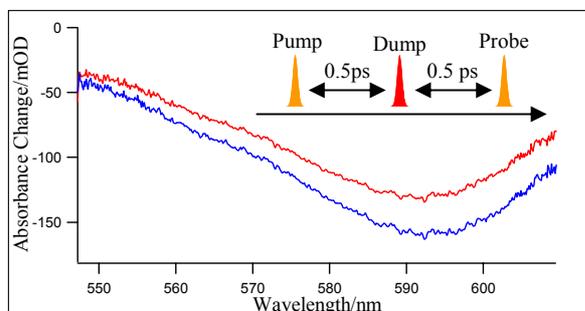


Fig. 2 The transient absorption spectra at 1 ps with and without the dump pulse (1 mM solution in ethylene glycol, pump/probe: 580 nm, dump: 950 nm).

【Results and discussion】

The cyanine dye (1144-C), which we selected, is well-known as a prototypical system showing ultrafast photoisomerization in a barrierless manner [1]. As shown in Figure 1, a wavepacket is created on the Franck-Condon region of the S_1 PES upon photoexcitation. Then, the wavepacket starts to migrate toward the energy minimum of S_1

PES, where the S_1 and S_0 PES get closer to each other. Reaching the minimum point, the wavepacket is transferred to the ground state by internal conversion, producing a cis-form or a trans-form. In Figure 2, the blue curve shows an ordinary pump-probe absorption spectrum of 1144-C at 1ps delay, which was dominated by the ground-state bleaching. To examine the wavepacket motion on the S_1 PES, we introduced a dump pulse (950 nm) that spectrally overlaps the $S_1 \rightarrow S_0$ stimulated emission band. As shown with red curve in Figure 2, the bleaching signal was decreased, indicating that a substantial fraction of the S_1 molecules was driven back to the ground state through the stimulated emission transition by the dump pulse. We defined the dump efficiency as:

$$\text{dump efficiency} = 1 - \frac{\Delta \text{abs}(\text{dump} - \text{on})}{\Delta \text{abs}(\text{dump} - \text{off})},$$

and evaluated it at 15 ps after the dump pulse to eliminate the influence of dump induced additional processes. The dump efficiency is plotted as a function of the pump-dump delay in Figure 3b.

Interestingly, the dump efficiency does not grow up instantaneously but shows a ~ 330 fs rise time. This result clearly

indicates that the wavepacket needs this finite time to reach the potential region, where the S_1 - S_0 energy difference matches the photon energy of the dump pulse at 950 nm. We also changed the dump wavelength to fully track the wavepacket motion, and obtained the rise time of ~ 100 fs and ~ 390 fs for the 690 nm and 1200 nm dump wavelengths, respectively. In other words, the rise time gets longer for smaller dump photon energy. This is a clear experimental manifestation of the continuous wavepacket motion along the reaction coordinate. The dump efficiency also showed a long tail, which suggests a considerable broadening of the wavepacket itself. Thus, the present experiment provides quantitative characterization of the wavepacket motion as well as excited state PES.

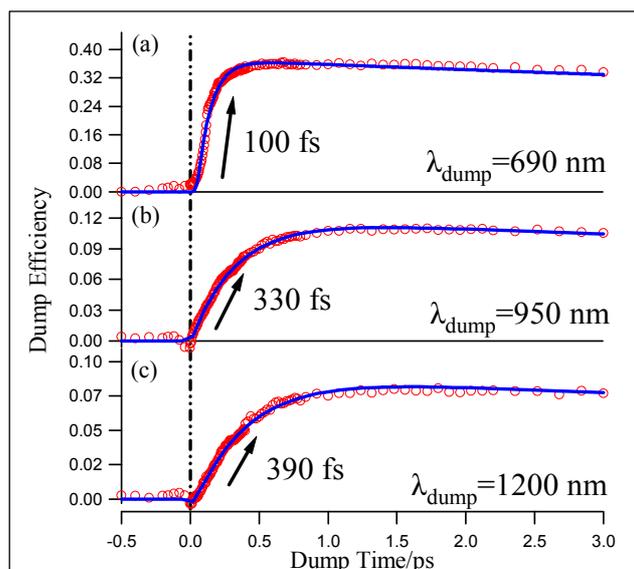


Fig. 3 Dump efficiency as a function of the dump time for the dump wavelengths of (a) 690 nm, (b) 950 nm and (c) 1200 nm.

【References】

- [1]. E. Åkesson, H. Bergström, V. Sundström, T. Gillbro, Chem. Phys. Lett. **126**, 385 (1986).

(京大¹, 理研², JST³, 中国科学院⁴) ○鈴木俊法^{1,3}、SHEN Huan⁴、鈴木喜一^{1,3}、
倉橋直也¹、関口健太郎^{1,3}、西澤潔²、堀尾琢哉^{1,3}

化学反応機構の解明には、反応を駆動する高速な電子状態変化を観測することが必須である。これまで、超高速光電子分光によって、孤立分子・クラスター・固体表面の反応に関する電子ダイナミクスがかつてない精密さで明らかにされてきた。しかし、物質変換の主たる現場であり、生命科学に重要な溶液化学に超高速光電子分光を適用した例はなかった。これは、揮発性液体を真空中に導入し、かつ溶液内部を電子分光で観測することの技術的難しさのためである。今回、我々はこのような実験に初めて成功し、溶液内の超高速電子状態変化を追跡する新しい方法論を確立した。

我々の興味は、極性溶媒中での電子状態ダイナミクス、特に生命科学に必須な水溶液中の化学反応である。本研究では、その最も基本的なモデル系として、ヨウ素原子負イオンから水への電荷移動(charge transfer to solvent: CTTS)を研究対象とする。なぜなら、原子が溶質であるため、溶媒和殻内部での構造変化(分子が溶質である場合の構造変化)を無視し、電子状態変化と溶媒和動力学のカップリングを描き出せるからである。

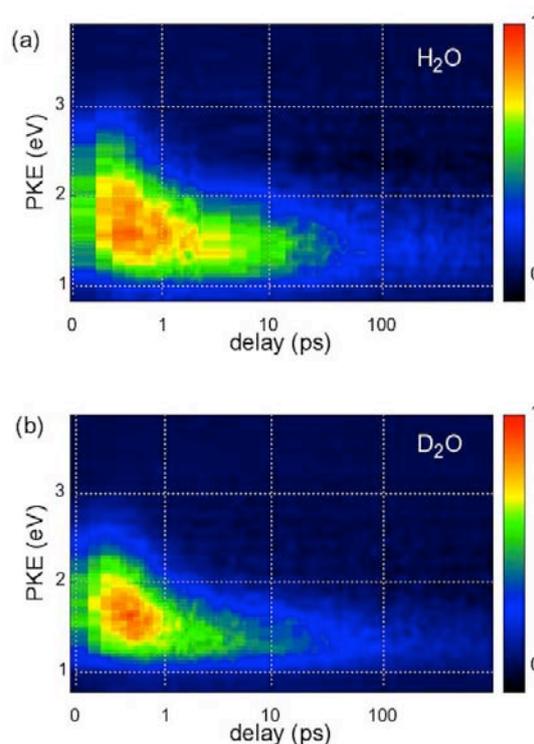
実験では、内径 25 ミクロンの熔融石英のキャピラリーから試料(0.14 M NaI水溶液)を Reynolds 数 500 程度で真空中に射出した。液体は滑らかな流れ(層流)となり、これに下流 1mm においてフェムト秒 pump (243 or 226 nm) および probe(260 or 274 nm)光を照射した。液体表面からの分子揮発による温度低下は 1mm 下流で 10 度以内であり、試料は室温の液体とみなせる。レーザーの繰り返し周波数は 1kHz で、pump および probe 光のパルスエネルギーは数十から数百ナノジュールとした。このエネルギーでは、液体から放出される光電子は空間電荷などの影響を受けない。時間分解能は 300fs 程度であった。光電子の運動エネルギーは 3eV 以下とし、これは水のバンドギャップ (6.9 eV) 以下であるため電子的非弾性散乱が抑制され、液体内部で発生した電子の観測が可能となる。

水溶液中の I⁻を紫外域のフェムト秒パルスで CTTS バンドと呼ばれる吸収帯に励起すると、中性ヨウ素原子と水和電子が弱く結合した中間体を経由して電子が脱離し、水和電子と中性ヨウ素原子となる。この過程をリアルタイムに観測するために、遅延時間を変えながら紫外フェムト秒パルス(260-270 nm)で電子を脱離・放出させ、液体表面から真空中に射出される光電子の信号強度やエネルギー分布を観測した。実験の結果、光電子強度ならびに光電子エネルギー分布の明瞭な時間変化が観測された(図参照)。変化の時定数は 243nm 励起の場合、0.2, 0.8, 20ps であり、過去に過渡吸収分光で決定された時定数と良い一致を示した。さらに、我々は光電子エネルギー分布の時間発展をフィットすることで、過渡吸収分光では得られていない中間体からの電子とヨウ素の geminate recombination の収率をも求めた。

その結果、CTTS 反応は二つの中間体を経て進行することが明確になった。最初の中間体は、光励起後 0.2ps 以内に生成する接触対(contact pair)状態で、一つの水和殻の中に電子とヨウ素原子が隣り合わせに囲まれている。この中間体は約 0.8ps で水と電子とヨウ素原子が弱い引力で錯合した溶媒分離(solvent-separated)状態になる。解析の結果、接触対状態は溶媒和分離状態よりも 1 桁も大きな geminate recombination の反応速度を持ち、しかもこの過程に水の重水素化は効かないことがわかった。一方、溶媒分離状態からの geminate recombination には重水素化による同位体効果が認められた。以上の結果は、溶媒分離状態において水と電子と原子の間にある水分子が再結合の障壁となることを明確に示す結果である。

また、この手法によってクラスター科学の分野で長年論争となってきた水と電子の垂直電子束縛エネルギーを 3.27eV(H₂O), 3.20eV(D₂O)と決定した。さらに研究を発展させ、メタノール、エタノール中での溶媒和電子の電子束縛エネルギーも 3.1eV と決定した。溶媒和電子のモデルとして連続誘電体中の球形キャビティを仮定すると、これらの束縛エネルギーはキャビティ半径 0.3nm に対応する。Kevan が電子スピンエコー(ESEEM)で推測し、Schkrob らが量子化学計算によりより詳細に議論した水と電子の構造は、電子分布の中心から再近接の H 原子までの距離が約 0.22nm であり我々の結果と矛盾が無い。

今後、光電子分光の特徴である、一重項・三重項などのスピン多重度に縛られない電子状態の検出や吸収スペクトル未知の化学種の検出によって、種々の溶液化学の反応機構解明を行うことが期待される。また、先端的溶液反応理論・計算との比較が待たれる。



226 nm 励起+260 nm イオン化による光電子エネルギー分布の 2 次元マップ(NaI 0.14M). 横軸は対数で

1. Y. Tang et al., Chem. Phys. Lett. 494, 111 (2010).
2. Y. Tang et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 3653 (2010).
3. H. Shen et al., Chemistry Letters, 39, 668 (2010).
4. Y. Suzuki et al., submitted (2010).

3B07

Spectroscopy, Fluorescence and OLED

N. Periasamy
Tata Institute of Fundamental Research
Homi Bhabha Road, Mumbai-400005, INDIA

Time resolved fluorescence emission spectra are routinely obtained by several methods. TRANES spectra are constructed by normalizing these spectra for equal area. The physical significance of TRANES spectra in fluorescence spectroscopy is that these spectra are the equivalent of time resolved absorption spectra in chemical kinetics. Oscillator strength and extinction coefficient in absorption spectroscopy are equivalent to the quantum yield and fractional quantum yield in fluorescence spectroscopy. Therefore, interpretation of TRANES spectra follows the same rules of interpretation of absorption spectra. Thus, an 'isoemissive point' in TRANES spectra (Figure 1) is the equivalent of 'isosbestic point' in kinetic spectrophotometry. That is, the chemical or physical kinetics involves two and only two species at all time. Rules for the interpretation of TRANES spectra where no isoemissive point is observed will be explained.

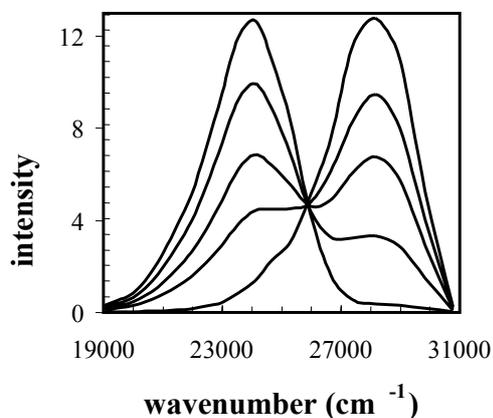


Figure 1: TRANES spectra with an isoemissive point

Anomalous results in spectroscopy have provided important insights. We shall give two examples of anomalous fluorescence. (i) Decrease of fluorescence lifetime of a dye molecule with increase in temperature is commonly observed and easily explained in terms of the temperature dependence of non-radiative process. Figure 2 (Left) shows an example of increase in fluorescence lifetime of STQ dye in a mixed solvent of methanol and dichloromethane at

higher temperature. This anomalous result was explained to be due to an ultrafast process in the excited state in which the solvent composition around the fluorophore is altered. (ii) Fluorescence properties of Tris(8-hydroxyquinolato) Al(III), Alq₃ is anomalous in ethanol at low temperatures. For example, Figure 2 (Right) shows the blue shift of the emission peak as the solution is cooled and warmed between 300 and 80 K. The origin of this anomaly is not fully explained yet.

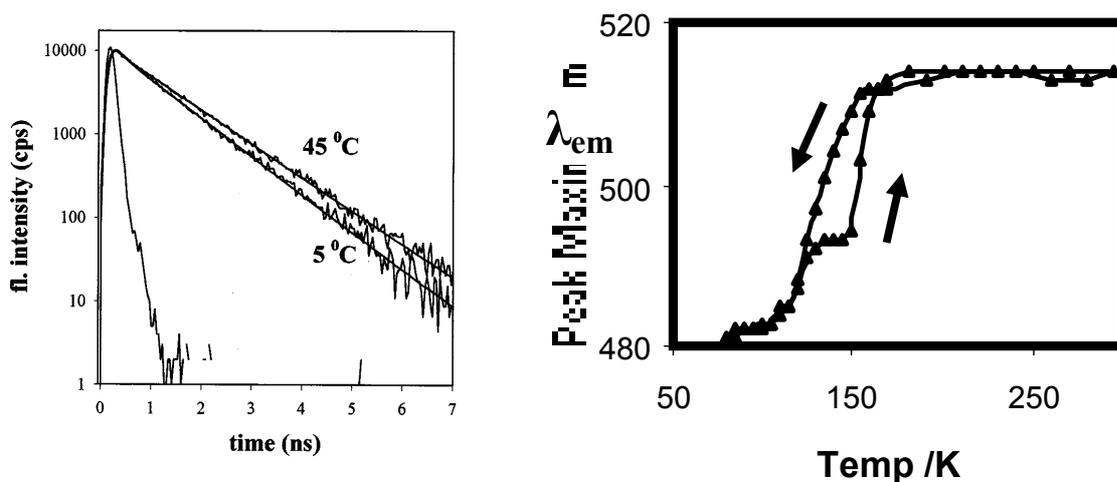


Figure 2: (Left) Fluorescence decays of STQ in mixed solvent. (Right) Temperature dependence of fluorescence emission peak of Alq₃ in ethanol

An example of formation of a new luminescent molecular species in OLED will be described.

References

1. Heterogeneity of Fluorescence determined by the method of area normalized time-resolved emission spectroscopy.
N. Periasamy, *Methods in Enzymology* 450 (2008) 21-35.
2. TRANES Analysis of the Fluorescence of Nile Red in Organized Molecular Assemblies Confirms Emission from Two Species
A.S.R. Koti and N. Periasamy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 113 (2001) 157.
3. Solvent Exchange in Excited state relaxation in Mixed Solvents
A. S. R. Koti and N. Periasamy
J. Fluorescence, 10 (2000) 177-184.
4. Anomalous Fluorescence in Supercooled Organic Liquids: Correlation with Glass/Phase Transition
V. V. N. Ravi Kishore and N. Periasamy, *Current Science*, 82 (2002) 1449-1452.

3B09

ピコ秒 UV 光源と超短パルス NOPA の同期による電子励起状態分子の実時間振動分光
(電通大¹, ICORP², 台湾交通大³, 阪大⁴)

○小林 孝嘉^{1,2,3,4}, 寺本 高啓^{1,2}, Du Juan^{1,2}, Liu Jun^{1,2}

【序】

これまで我々の研究グループでは可視・近赤外域の超短パルス光源として NOPA(Non-collinear optical parametric amplifier)を開発し、その後この方式で世界最短パルスの記録を塗り替え続けてきた[1,2]。それと同時に広帯域超高感度マルチチャンネルロックインアンプを開発して超高速分光で世界のトップを切ってきた。この装置を用いた振動実時間分光法は、時間分解ラマンや赤外分光法に比して、①振動位相情報を得ることが可能②振動周期と同程度の速さで変化する振動を追跡可能。③従って反応過程において、遷移状態を含む反応経路上の分子構造の変化に伴う分子振動周波数の連続的変化を測定可能という特徴を持つ。実際バクテリオロドプシンの光異性化、オキシヘモグロビンの光解離に伴う分子構造変化を連続的に実時間測定し、また多くの新現象の発見を行った[3,4]。

本研究ではその発展としてさまざまな電子励起状態にある分子の実時間振動分光を行うことを目指している。この目標を達成するため本研究では電子遷移用紫外ピコ秒ポンプ光および振電励起用可視超短パルスポンプ光、電子緩和・振動動力学プローブ用可視パルス光による電子・振電ダブルポンプ・プローブの実験系の構築を行った。測定対象としては定常吸収スペクトルで可視領域に吸収がなく紫外領域に吸収があり、3重項-3重項吸収スペクトルにおいて可視領域に吸収がある Chrysenes 分子を選んだ。

【実験】

実験配置の概略を図 1 に示す。光源としては、分子振動を励振せずに電子遷移を起こすためのピコ秒パルスレーザーと電子・振電ポンプ・プローブ用の超短パルスレーザー (NOPA) (520-760nm, 7fs, 1kHz) を用意した。これらは Phase-Lock-Loop 回路で同期しており、Timing jitter は<700fs で、相対遅延時間は 1ms まで 13.6ns ステップで変えることができる。

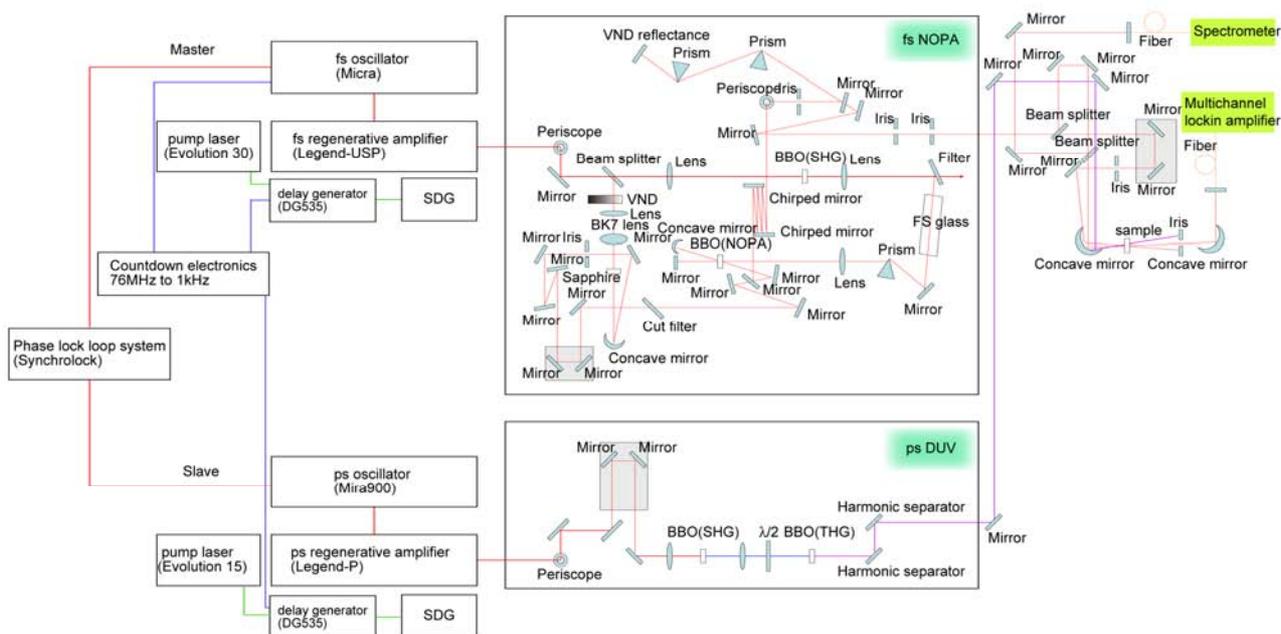


図 1. 実験配置概略図

信号検出には独自に開発した 128 チャンネルロックインアンプによるタンデムダブルロックイン検波法を行った。ダブルロックイン検波の概念を図 2 に示す。電子励起用ピコ秒レーザーおよび振電励起用 NOPA パルスのそれぞれに対し、異なる周波数の光チョッパーで変調をかける (図 2(a))。第一段目のロックインアンプで検波される信号は NOPA パルスのみ由来する成分に加え、ピコ秒パルス由来する成分も含まれる。その出力に対し、ピコ秒パルスの変調周波数でロックイン検波を行うことにより、NOPA パルスとピコ秒パルスの両方由来する信号成分を抽出することが可能となる。

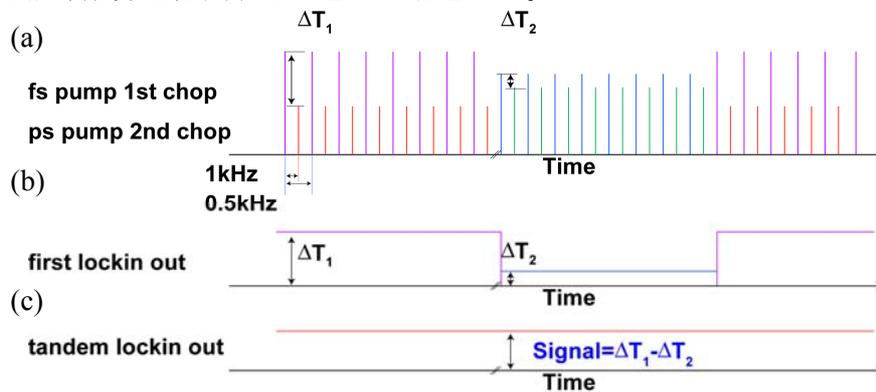


図 2. タンデムダブルロックイン検波法の概念図
 (a) ロックインに入力されるパルス列
 (b) 第一段目のロックインの出力
 (c) タンデムダブルロックインの出力

【結果および考察】

図 3 に Chrysenes 分子の定常状態吸収スペクトル(黒線)、深紫外波長領域ピコ秒レーザー(紫線)、可視領域 NOPA スペクトル(青線)を示す。ピコ秒レーザー、NOPA パルスをそれぞれポンプ・プローブパルスとして用い、遅延時間 100ns において T_1 - T_n 遷移由来する吸光度変化スペクトル ($\Delta A(\omega, t)$) の観測に成功した (図 3: 赤線)。この状態に NOPA 励起レーザーを導入して最低 3 重項励起状態にある Chrysenes 分子の超高速実時間分光を行った (図 4)。

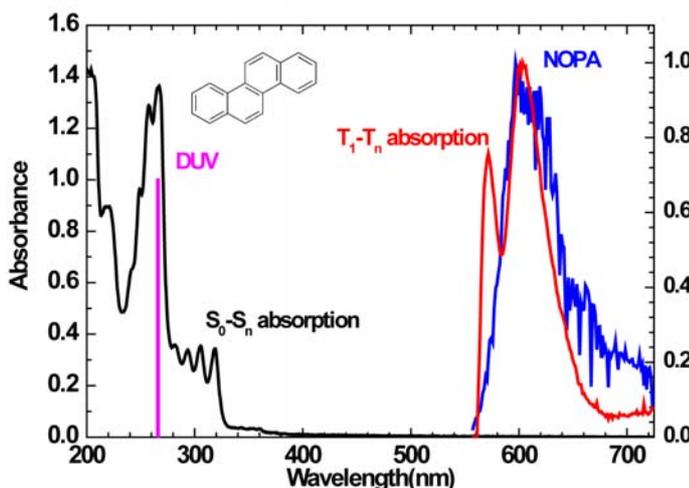


図 3. Chrysenes 分子の定常吸収スペクトル(黒線)、ピコ秒レーザースペクトル(紫線)、NOPA スペクトル(青線)、 T_1 - T_n 吸収スペクトル(赤線)。内挿図は Chrysenes 分子の分子構造式

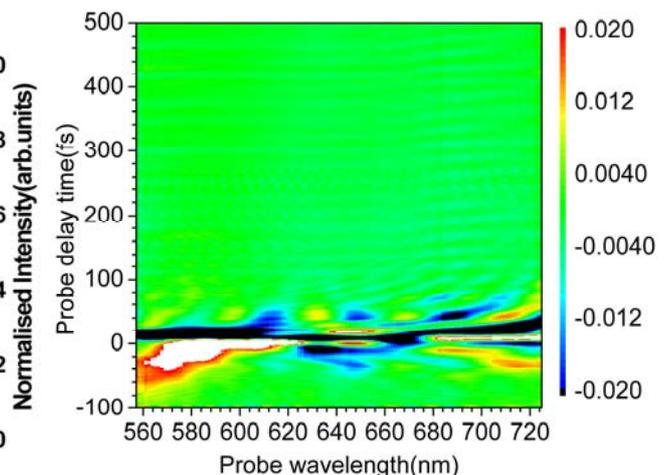


図 4. 最低 3 重項励起状態 Chrysenes 分子の吸光度変化 ($\Delta A(\omega, t)$) 実時間追跡スペクトル

[1] A. Shirakawa, I. Sakane, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **23**, 1292 (1998).
 [2] A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **27**, 306 (2002)
 [3] T. Kobayashi, T. Saito and H. Ohtani, *Nature* **414**, 531 (2001)
 [4] T. Saito and T. Kobayashi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9436 (2002)

時間分解赤外分光によるアセトフェノンの最低 $n\pi^*$ 及び $\pi\pi^*$ 励起三重項状態の観測とエンタルピー差の決定(台湾交通大学応化[†]、東大院理[‡]) ○藪本宗士[†]、重藤真介[†]、濱口宏夫^{†,‡}

【序】芳香族カルボニル化合物の光物理・光化学過程は、置換基や溶媒によって大きく変化することが知られている。このような光物理・光化学における多様性を理解する為には、過程に参与する互いに近接した低エネルギー励起状態の順序や電子配置等を知ることが必要不可欠である。例えば、芳香族カルボニル化合物の光還元反応速度は T_1 状態の電子配置によって決まると考えられてきた。しかし、実際には反応性が小さいとされる $\pi\pi^*$ 型を T_1 状態として持つ化合物の中でも反応速度には幅があり、この部分的な反応性を説明するには反応性の高い $n\pi^*$ 型 T_2 状態の関与を考える必要がある。しかし、 T_2 、 T_3 状態をリン光励起分光などの従来の分光手法で観測することはしばしば困難であり、多くの化合物において T_2 、 T_3 状態のエネルギーは未だに決定されていないのが現状である。我々はこれまでの研究において、時間分解赤外分光が低エネルギー励起三重項状態の観測に有効である可能性を示した[1]。本研究では、時間分解赤外分光法をアセトフェノン及びその 4'-置換体(CF_3 -、 CH_3 -、 CH_3O -)、2-アセトナフトンの励起三重項状態の観測に応用した。そして、溶液中における $n\pi^*$ 及び $\pi\pi^*$ 状態の順序及びエンタルピー差を明らかにしたので報告する。

【実験】12000—2000 cm^{-1} の波数領域の過渡近赤外スペクトルを、分散型分光器と AC 結合信号増幅を特徴とする高感度ナノ秒時間分解赤外分光装置を用いて測定した。ナノ秒 Q-スイッチ Nd:YAG レーザ励起パルス色素レーザーの第 2 高調波 (325 nm; ~10 ns; 60 μJ ; 500 Hz) による光励起によって引き起こされる試料の赤外吸光度変化を、タングステン-ハロゲンランプを光源とするプローブ光で観測した。プローブ光は分散型モノクロメータにより単色化された後、InSb 赤外検出器により検出した。検出信号は AC 結合後に増幅し、コンピュータ上に搭載された高速デジタルタイザを用いてデータ化した。装置の時間分解能は ~50 ns、吸光度差 $\Delta Abs.$ の検出下限は $\sim 10^{-6}$ である。

試料溶液は濃度を 50 mM とし、測定を通して Ar ガス飽和により酸素を除去した。温度依存性の測定では試料溶液の液溜めに油浴を施し、試料温度はフローセル部でモニターした。温度の制御精度は ± 0.5 °C である。

【結果と考察】時間分解近赤外スペクトルの一例として、4'- CH_3O -アセトフェノン/ベンゼン溶液の結果を図 1 に示す。光励起後、約 3500 cm^{-1} にピークを持つバンド(低波数バンド)と、12000 cm^{-1} 以上にピークを持つバンド(高波数バンド)が装置の時間分解能以内に立ち上がった。これら高波数、低波数バンドは共に同調して減衰した。これらのバンドは、ベンゾフェノンの時間分解近赤外スペクトルにおいて観測されたバンド[1]と同様に、励起三重項状態間の電子遷移に帰属される。アセトフェノン、及びその 4'- CH_3 -置換体においても同様に低波数、高波数バンドが励起直後に立ち上がり同調して減衰したが、両バンドの強度比は置換基により異なっていた。一方、4'- CF_3 -アセトフェノンではほぼ低波数バンドのみが観測され、他方、2-アセトナフトンでは高波数バンドのみが観測された。低波数、高波数バンド間の強度比及び光還元反応速度の間には良い相関が認められた。即ち、反応性の高い化合物ほど低波数バンドの相対強度が大きいことがわかった。我々はこれらの結果を説明するために低波数バンドを $n\pi^*$ 状態からの遷移($n\pi^*$ 遷移)、高波数バンドを $\pi\pi^*$ 状態から

の遷移($\pi\pi^*$ 遷移)に帰属した。そして、 $n\pi^*$ 遷移と $\pi\pi^*$ 遷移が同時に観測されたアセトフェノン及びその4'-CH₃-、4'-CH₃O-置換体において、 $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 状態間に熱的平衡が成り立っていると仮定した。

$n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 状態間の熱的平衡の存在を確認するために、アセトフェノン及びその4'-CH₃-、4'-CH₃O-置換体の α,α,α -トリフルオロトルエン溶液について、高波数、低波数バンドの強度比の温度依存性を測定した(図2)。4'-CH₃O-アセトフェノンのバンド強度比は顕著な温度依存性を示した(図2(a))。この結果は T_1 、 T_2 状態が実際に熱平衡にあることを強く支持するものである。また、温度の上昇とともに低波数バンドの相対強度が大きくなったことは、我々の仮説に従えば、温度上昇に伴い $\pi\pi^*$ T_1 状態から $n\pi^*$ T_2 状態へと平衡がシフトしたことを意味し、これは4'-CH₃O-アセトフェノンの T_1 状態が $\pi\pi^*$ 型であるとする従来の知見と無矛盾である。バンド強度比の温度の逆数に対する対数プロットの最小二乗法フィッティングの結果から、4'-CH₃O-アセトフェノンの $\pi\pi^*$ T_1 、 $n\pi^*$ T_2 状態間のエンタルピー差は 2.9 ± 0.6 kJ Mol⁻¹と求められた。我々の知る限り、溶液中におけるこれら化合物のエンタルピー差が実験的に求められた例は他になく、本結果は時間分解赤外分光法が低エネルギー励起三重項状態の観測、特にエネルギーの決定に非常に有効であることを示唆するものである。一方、4'-CH₃-アセトフェノン(図2(b))では4'-CH₃O-置換体と同様に、温度上昇に伴った低波数バンドの相対強度の増大が認められたが、その程度は小さく、 $\pi\pi^*$ T_1 、 $n\pi^*$ T_2 状態間のエンタルピー差は 1.2 ± 1.2 kJ mol⁻¹と求められた。また、アセトフェノン(図2(c))では顕著なバンド強度比の温度依存性は認められず、これは $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$ 状態間のエンタルピー差が非常に小さいことを示している。置換基をCH₃O-からCH₃-、H-と変えるのに伴い $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$ 状態間のエンタルピー差が減少した本研究結果は、置換基効果により $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$ 状態のエネルギー準位が反転するとする従来の描像ともよく一致している。

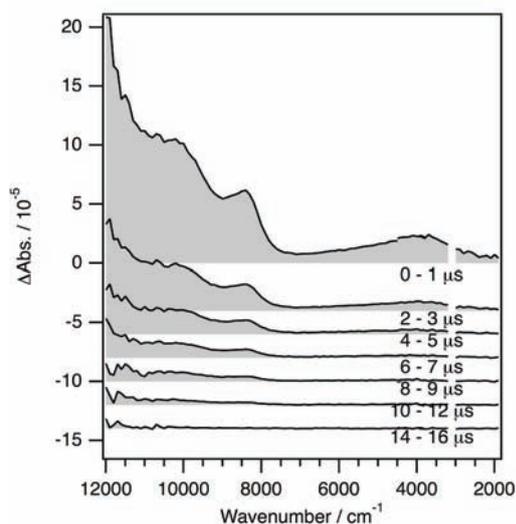


図1. 4'-CH₃O-アセトフェノン/ベンゼン溶液の時間分解近赤外スペクトル。

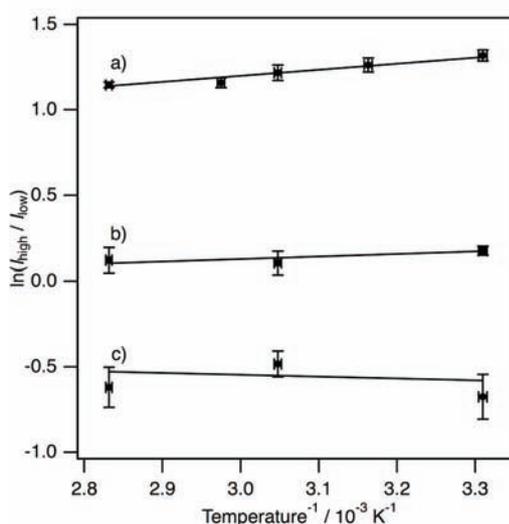


図2. バンド強度比 ($\ln(I_{\text{high}}/I_{\text{low}})$) vs. 温度の逆数プロット ($1/T$): 4'-CH₃O-アセトフェノン (a), 4'-CH₃-アセトフェノン (b) and アセトフェノン (c).

【参考文献】

- [1] S. Yabumoto, S. Sato, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **416** (2005) 100-103.

3B11

ピコ秒時間分解ラマン分光法による *p*-ターフェニルの光誘起構造変化と 振動緩和ダイナミクス

(東大院理*、学習院大理**) ○吉田匡佑*・川手千枝子*・岩田耕一**・濱口宏夫*

【序】 *p*-ターフェニル分子は3つのベンゼン環が単結合によりパラ位で繋がった構造をもつ(図1)。これまでの理論的および実験的研究から、電子基底(S_0)状態では3つのベンゼン環が同一平面上にない

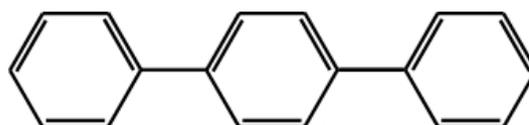


図1 *p*-ターフェニルの分子構造

ねじれ構造をとること、また、最低励起一重項(S_1)状態では全てのベンゼン環が同一平面上にある平面構造が安定構造であることが提唱されている。従って、光励起されると、ねじれ型の構造を保ったまま S_0 状態から S_1 状態へと遷移し、 S_1 状態で安定な平面型への構造変化が起こる。この構造変化は非常に速く起こることが予想されるが、これを直接観測したという報告は無い。

我々の研究室では、フェムト秒時間分解紫外可視吸収分光法を用いて *p*-ターフェニルの光励起ダイナミクスに関する研究を行ってきた[1]。*p*-ターフェニルの時間分解吸収スペクトルには、吸収ピークのシフトを伴う時間変化が見られた。時間分解スペクトルの特異値分解(SVD)解析を行い、このスペクトル変化は3つの過渡種が関連するダイナミクスを仮定することで説明できることが分かった。光励起直後、分子種Aが生成し、0.5 ps程度の時間で分子種Bへと変化する。その後、分子種Bは10 ps程度の時間で減衰し、平面構造をもつ S_1 状態になる。分子種A、Bの吸収スペクトルの特徴などから、分子種Aはねじれ構造をもった S_1 状態、分子種Bは振動励起状態にある平面型の S_1 状態であると帰属した。本研究では、これらの帰属を更に検証するために、ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いて、*p*-ターフェニルの光励起ダイナミクスを調べた。既にストークスラマンを観測した結果は報告したが[2]、今回はアンチストークス側を測定した結果について報告する。アンチストークスラマンのバンド強度は振動励起準位の分布を反映する。従って、得られた時間分解アンチストークスラマンスペクトルから、光励起直後の *p*-ターフェニルの振動ダイナミクスについて検討することができる。

【実験】 ピコ秒時間分解ラマン分光計の光源は、再生増幅、およびマルチパス増幅されたモード同期チタンサファイアレーザーの出力を励起光とした二台の光パラメトリック増幅器(OPA)からなる。一方のOPA(800 nm励起)の出力の第四高調波をポンプ光として用い、もう一方のOPA(400 nm励起)の出力をラマンプローブ光として用いた。一組の回折格子対を用いた挟帯域フィルターにより、プローブ光のスペクトル幅を圧縮した。光学遅延回路などを経た後、ポンプ光とプローブ光をダイクロイックミラーにて同軸上に重ね、試料に集光した。試料からのラマン散乱光を、レイリー散乱光除去用ノッチフィルターと蛍光除去用の色ガラスフィルターを経て分光器に導入し、液体窒素冷却 CCD カメラにより検出した。

【結果と考察】 図2にデカン中での *p*-ターフェニルの時間分解アンチストークスラマンスペクトルを示す。ポンプ光の波長は 297 nm、プローブ光の波長は 595 nm である。時間原点付近では、1348, 1017, 993, 748 cm^{-1} のバンドが見られる。これは既に報告している *p*-ターフェニルの過渡ラマンスペクトルにおいて観測されている S_1 状態のバンドと一致する[2]。目立った時間変化として、約 10 ps の時間で 993 cm^{-1} のバンド強度が減少し、1017 cm^{-1} バンドと同程度の強度になることが挙げられる。また、1348 と 748 cm^{-1} バンド強度の時間変化についても、同様な速い減衰成分が見られた。ストークス側では、このようなスペクトル変化は見られなかったことから[2]、このスペクトル変化は、構造変化に伴う選択律の変化などに起因するものではないと考えられる。従って、アンチストークス側で観測されたこのスペクトル変化は、振動準位の分布が変化することを意味する。すなわち、光励起直後では、1348, 993, 748 cm^{-1} のバンドに対応する特定の振動モードが主に励起される。その後、分子内および分子間振動緩和により、エネルギーが全ての運動の自由度に分配され、熱平衡状態（ボルツマン分布）に達する、と考えられる。

前述のように、フェムト秒時間分解吸収分光法の結果からは、振動励起状態である分子種 B が存在し、この分子種 B が約 10 ps で減衰することが推定されていた。今回観測した時間分解アンチストークスラマンスペクトルの 0 から 10 ps の変化は、分子種 B の帰属を支持する。ピコ秒時間分解アンチストークスラマン分光法を利用することで、構造緩和した直後の S_1 *p*-ターフェニルにおけるモード選択的な振動励起とその緩和過程を観測することができた。

【参考文献】

- [1] C. Kawate, K. Iwata, and H. Hamaguchi, to be published.
 [2] K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **25**, 615 (1994).

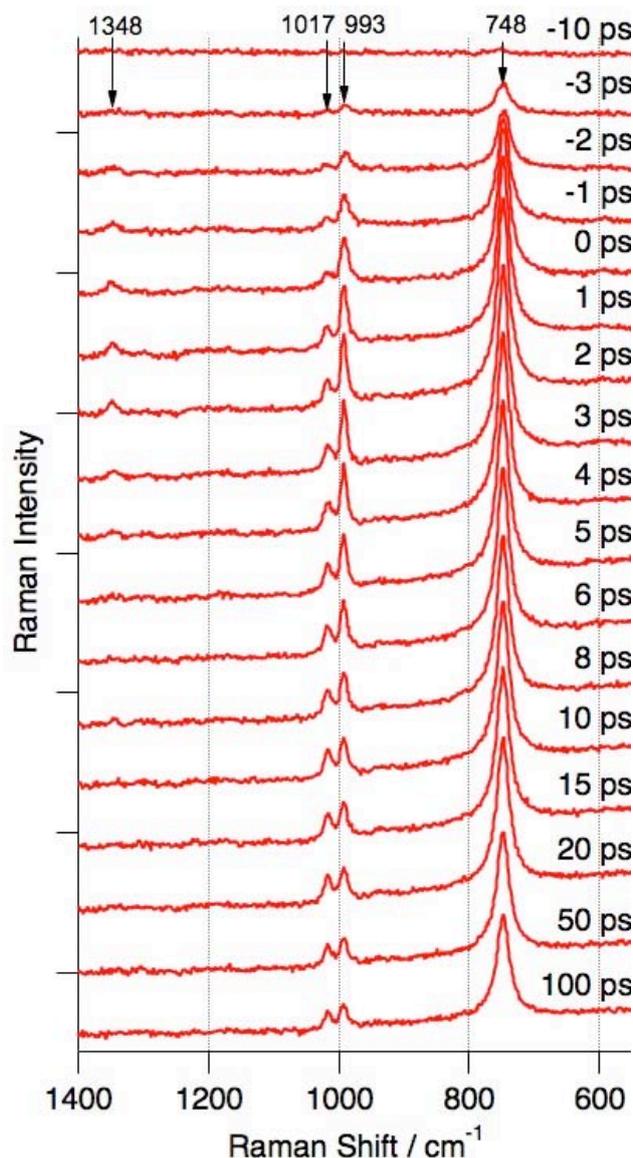


図2 *p*-ターフェニルのピコ秒時間分解アンチストークスラマンスペクトル（ポンプ光：297 nm、プローブ光：595 nm）