

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

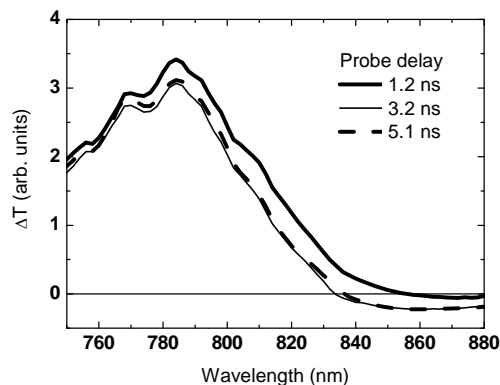


図1. 透過光強度変化スペクトル。

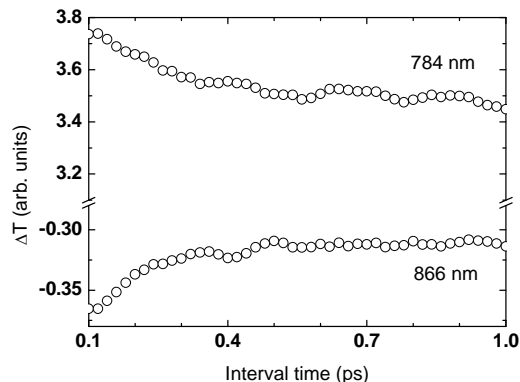


図2. 透過光強度変化のインターバル依存性。

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。

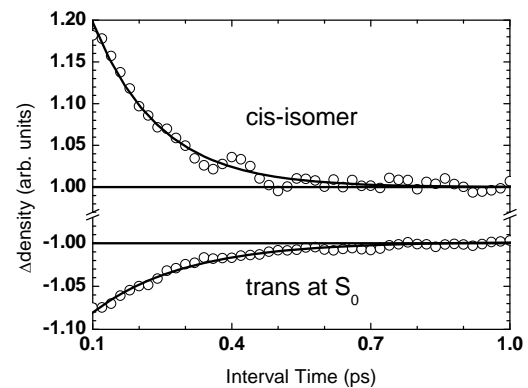


図 3. 光異性体密度のインターバル依存性。実線は一次の指数関数と定量成分の和への回帰曲線を表す。指数関数の減衰時間は共に 0.2ps である。

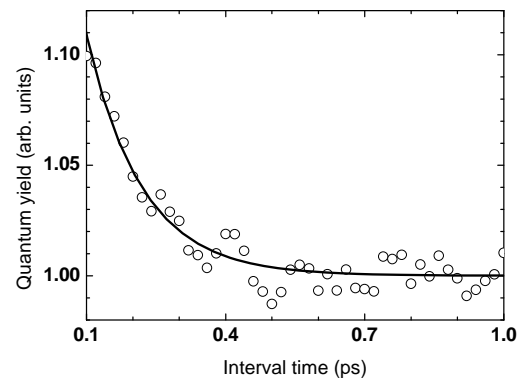


図 4. 量子効率のインターバル依存性。実線は目安のための回帰曲線である。

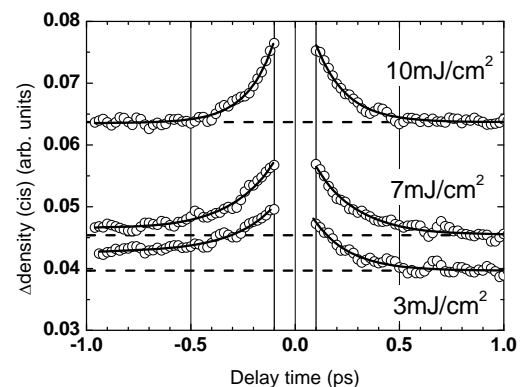


図 5. 2 パルス相関トレース。励起パルス 1 の強度は 10mJ/cm² である。励起パルス 2 の強度を図中に示す。

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