

2P027

1- pyrenol-triethylamine励起水素結合体の フェムト秒過渡吸収測定による振動コヒーレンスの観測と 陽子移動反応ダイナミクス

(阪大・院基礎工、極限研究センター、CREST) ○片山 哲郎, 宮坂 博

【序】水素結合を介した陽子移動や電子移動反応は、最も基礎的な化学反応のひとつであり、Photoactive Yellow Protein (PYP) やバクテリオロドプシンのような生体分子系では、光エネルギーを運動エネルギーに変換する際のプロトンポンプの素過程として重要な過程を担っている。したがって水素結合の存在下の光誘起陽子移動反応を理解することは、光化学反応の基礎的な理解という観点からでなく、新規光エネルギー変換系の分子設計指針を提出するという応用的な観点からも重要である。

一般に、現在までの研究の結果、励起水素結合体の光励起後の挙動については、次のようなことが一般的に明らかになっている。(1) ナフチルアミンやカルバゾールなどとピリジンのように陽子受容体と受容体である π 電子系が直接水素結合により結ばれた場合には、陽子受容体の還元電位、供与体の酸化電位がそれぞれ電子の授受に対して変化し、励起状態において効率の良い電子移動反応が進行し、著しい蛍光消光が起こる[1,2]。一方、(2) これに対してピレノールとトリエチルアミンのように一方が共役 π 電子系を持たない場合には、モノマー蛍光の長波長側に陽子移動体の蛍光が観測される[1,3]。この水素結合体における陽子移動過程は、たとえばピレノールとトリエチルアミン系では1 ps以内に進行するが[1,3]、この反応挙動の詳細、反応を支配する因子については、未だ明らかではない。そこで、本研究ではベンゼン溶液中のピレノール (1-PyOH) -トリエチルアミン(TEA)水素結合体の陽子移動過程に対してフェムト秒紫外-可視過渡吸収測定を行い、1-PyOH の振動波束運動と陽子移動反応の観測を行った。

【実験】パルス光源にはTi:Sapphireレーザー (Tsunami, Spectra Physics)、再生増幅器 (Spitfire, Spectra Physics, 1kHz, 960mW) を用いている。基本波を半分に分け、一方を非同軸OPA (TOPAS-White, Light-Conversion) に通し、その第2高調波を励起光として用いている(360nm, 390nm)。パルス幅の測定は厚さ100 μ mのサファイア板を媒体としたFrequency resolved optical gating (FROG)によりauto-correlationを測定した。もう一方の基本波は、1mmのCaF₂板に集光して白色光を発生させ、観測光に用いた。

1-PyOH (Wako)、ベンゼン (Wako, 分光分析用)はそのまま使用し、TEA (Wako, 特級)は蒸留精製し、用いた。

【結果と考察】PyOH-TEA/ベンゼン溶液のフェムト秒360nm光励起による過渡吸収スペクトルの時間変化を図1に示す。この溶液では、基底状態のほぼ全てのPyOHはTEAと水素結合体を形成している。光励起直後には、長波長部の正の吸収と420 nm付近に誘導放出が観測され、200 fs程度の時定数で420 nmからの蛍光が、強度を増すとともに若干長波長シフトする挙

動が観測された。この200fsの時定数は、蛍光のup-conversion測定でも陽子移動体の蛍光の立ち上がりとして観測されており陽子移動により生成したイオン対状態の増加、またその構造安定化などを伴う過程であると考えられる。しかし、0 fsで観測される過渡吸収スペクトルに現れる420 nmの誘導放出は、主に陽子移動後の状態の形状を示している。このことは、ここに示すスペクトルの時間変化は、励起水素結合体から陽子移動体への変化の素過程を観測しているというよりは、陽子移動自体は非常に高速 (数10fs以内)に進行しており、励起水素結合体と陽子移動したイオン対の状態がいわば平衡にあり、時間の経過とともに、イオン対状態の安定化等により平衡がシフトし、イオン対状態のpopulationが増大していく過程が観測されていることを示唆する。

誘導放出が観測された420-450nmの波長領域の時間変化には、図2に示すように 160 cm^{-1} の振動コヒーレンスが観測された。この周波数は溶液中の単体のピレノールやTEAのラマン散乱実験やIR測定では観測されておらず、水素結合体独自の低周波数成分であると考えられる。系は異なるが、 $-\text{OH}\cdots\text{O}$ -水素結合系に対しては水素結合間(この場合はOとO)の 150 cm^{-1} 程度の低周波分子振動による非調和カップリングが高波数のO-H振動スペクトルに現れることが報告されており[4]、水素結合間の相互作用が変化するような比較的low波数の運動によって、励起水素結合体とイオン対状態間の移行が変調されることを示唆している。

発表では、励起波長をより長波長である390 nmに変更した場合の挙動、蛍光のup-conversion測定の結果と共に、観測された振動波束運動と励起水素結合体からの陽子移動反応過程との関係性について議論する。

[1] N. Mataga, H. Miyasaka, *Prog. React. Kinet.*, 19 (1994) 317.

[2] H. Miyasaka, A. Tabata, S. Ojima, K. Kamada, N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7335.

[3] N. Mataga, H. Miyasaka, *Adv. Chem. Phys.*, 107 (1999) 431.

[4] H. Graener, T. Losch, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5365.

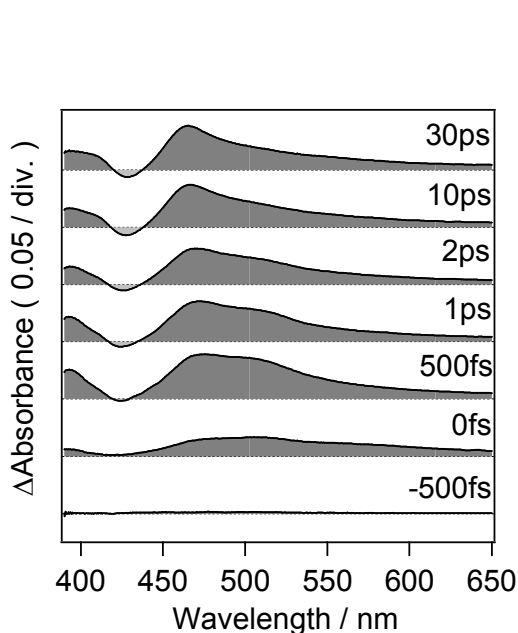


図 1 ベンゼン溶媒中の 1-PyOH – TEA の紫外-可視過渡吸収スペクトル。(励起波長 360 nm.)

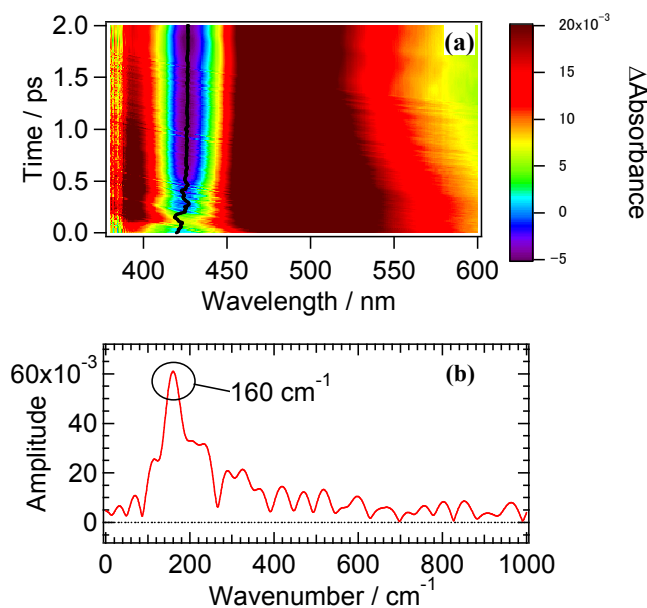


図 2 ベンゼン溶液中の 1-PyOH – TEA の紫外-可視過渡吸収スペクトルの(a)二次元プロット。(励起波長 360 nm.) (b)観測波長 430 nm におけるFFT信号。