

3A04

ピコ秒 pump-probe 分光による Methyl-4-hydroxy cinnamate と その水和クラスターの無輻射緩和ダイナミクスの研究

(広島大院・理¹、分子科学研究所²) 江幡 孝之¹、○島田 大樹¹、日下 良二¹、
井口 佳也¹、江原 正博²

【序】 Methyl-4-hydroxy cinnamate (OMpCA) は PYP の光誘起シ
ストランス異性化のモデル分子として様々な研究がなされて
いるが、現在においても光誘起後の異性化につながる無輻射過
程は実験的にも理論的にもよくわかっていない。本研究では超
音速分子線中で OMpCA と 1:1 水和クラスターの S_1 励起状態に
おける寿命の測定をピコ秒 pump-probe 法で行い、励起状態の無
輻射過程と電子状態に関する研究を行なった。

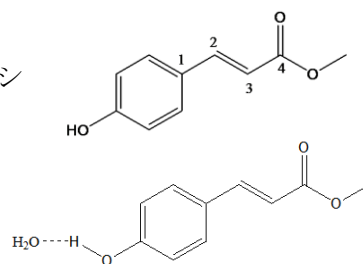


図1 OMpCA と 1:1 水和
クラスターの構造

【実験】 加熱した試料気体とキャリアガスの混合ガスをパルス
ノズルで真空チャンバー内に導入し、超音速分子線とした。ナ
ノ秒とピコ秒のレーザーを用いて OMpCA と 1:1 水和クラスタ
ーの S_1 - S_0 共鳴 2 光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定した。
またピコ秒レーザーによる pump-probe 分光法を用いて寿命の
測定を行った。図2に pump-probe 分光のスキームを示す。 ν_1
は S_1 の振電バンドを選び、またイオン化光 ν_2 はモノマーでは
 32590cm^{-1} 、水和クラスターでは 31790cm^{-1} に固定して遅延時
間を変え信号の時間変化を測定した。解析はレーザー幅を 12ps と
してコンボリューション法により行なった。また S_1 状態付近の電子状態計算を SAC-CI/D95(d)+diffuse により行なった。

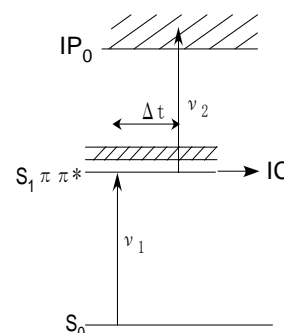


図2 pump-probe 法のスキーム

【結果・考察】 1、 S_1 - S_0 R2PI スペクトル

図3に OMpCA と OMpCA- $\text{H}_2\text{O}(1:1)$ クラスターのナ
ノ秒とピコ秒レーザーでそれぞれ測定した R2PI ス
ペクトルを示す。モノマーにおける s-cis と s-trans
の帰属は Smolarek らの研究に基づいて行った¹。モ
ノマーにおいてはどちらも幅を持ったバンドが観測
される。一方 1:1 水和クラスターでは、ナノ秒レー
ザーで測定したスペクトルがよりシャープに観測さ
れる。この理由としてはナノ秒レーザーの分解能
(0.5cm^{-1})がピコ秒レーザーの分解能(5cm^{-1})よりも大
きく、また水和クラスターになると寿命が長くなる
ためである。Smolarek からもナノ秒による S_1 - S_0 スペ
クトルの幅の測定からモノマーの寿命がピコ秒程度
で、水分子とフェノール OH 部位で 1:1 水素結合クラスターを形成すると寿命が長くなることを
報告している。

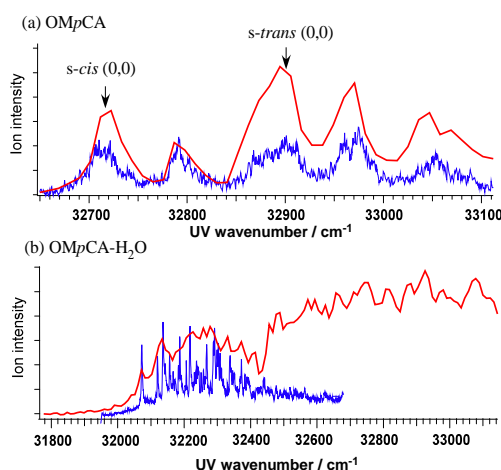


図3 OMpCA と 1:1 水和クラスターの R2PI
スペクトル 赤：ピコ秒 青：ナノ秒

2、寿命測定

OMpCA のモノマーにおける寿命測定結果を図 4 に示す。モノマーでは s-cis と s-trans のバンドオリジンで寿命はそれぞれ 6ps と 9ps となり、バンド幅から見積もられた値とおおよそ一致している。

次に OMpCA と水分子の 1:1 クラスターのタイムプロファイルの一部を示す。バンドオリジンで励起すると寿命が 930ps とモノマーと比べて 2 桁ほど長くなっている。このことは R2PI スペクトルから得られた実験事実とも一致する。余剰エネルギーを大きくしていくと以下の式で示すような 2 成分の減衰曲線を示すようになることが分かった。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

速い成分は余剰エネルギーが 220cm^{-1} 以上で現れ、エネルギー増加とともに短くなり 400cm^{-1} 以上になると 10ps 以下となる。一方遅い成分はエネルギー増加とともに緩やかに短くなっていく。 32920cm^{-1} で励起すると 10ps の短い成分のみとなる。モノマーの S_1 状態が短いのは近くに存在する $n\pi^*$ 状態との相互作用による無輻射失活によるものだと考えられる。一方フェノール部位に水分子がついた水素結合クラスターでは $\pi\pi^*$ 状態が安定化して $n\pi^*$ 状態とのエネルギーが広がるために寿命が長くなると考えられる。

【計算結果】 OMpCA は MP2 および DFT(B3LYP,M06-2X) で構造最適化を行ない、SAC-CI/D95(d)+diffuse でエネルギー計算を行なった。まず平面構造において 3 つの電子励起状態 $S_1(\pi\pi^*)$, $S_2(\pi\pi^*)$, $S_3(n\pi^*)$ が存在することが分かった。次にモノマーで二面角 ϕ_{1234} 周りに回転させて計算を行なった。すると S_1 状態は二面角が大きくなるにしたがってエネルギーが小さくなっていき、一方基底状態では逆にエネルギーが大きくなっていく。しかしその他の励起状態におけるエネルギー準位には大きな変化が見られず、このエネルギー構造では最低 $\pi\pi^*$ 状態と $n\pi^*$ 状態の相互作用は見られない。水和クラスターについては現在計算中である。

【参考文献】 (1) Smolarek, S.; Vdovin, A.; Tan, E. M. M.; de Groot, M.; Buma, W. J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4393-4399.

(2) de Groot, M.; Gromov E. V.; Koppel, H.; Buma, W. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4427-4434

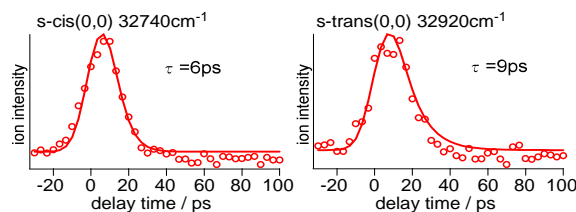


図 4 OMpCA の減衰曲線

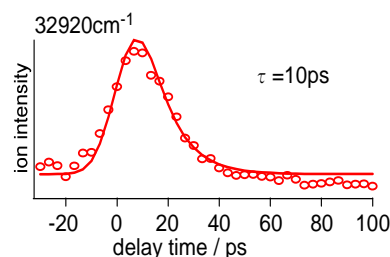
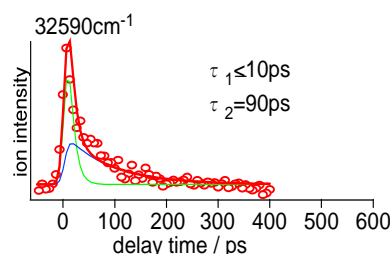
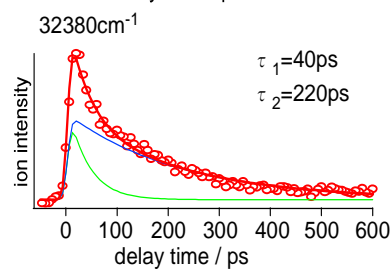
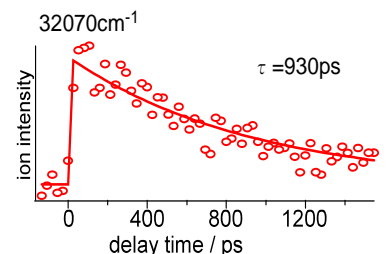


図 5 OMpCA 水和クラスターの減衰曲線

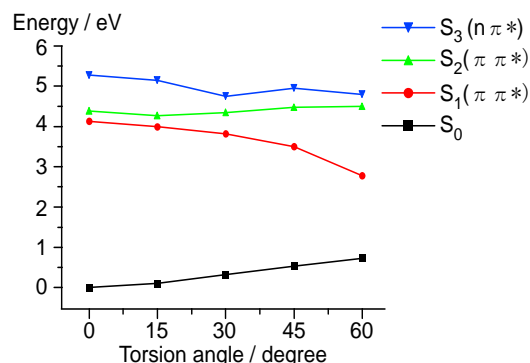


図 6 モノマーにおける二面角の違いによる各状態のエネルギー