

3D12

2色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[1, 2]。今回は2色2パルス相関法を用いて、シアニン色素 IR125 の光異性化反応の反応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[3]。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エネルギーの電子励起準位 $S_n (n \geq 2)$ 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、cis体による過渡吸収の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、1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本の近赤外パルスの内の1本ともう1本の倍波を近赤外/紫外の「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の関数として計測する。その差への依存性が光異性化反応のダイナミクスを反映する。本実験では差は5 ps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cis-trans異性化反応の特徴的時間より長い5 nsである[1]。市販のIR125 (Exciton) をエタノールに溶かして $6.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 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。なお、S/Nを向上させるため、紫外パルスのみを500 Hzでチョップして変調成分を計測した。

【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。780nm付近の増大と870nm付近の減少が各々ブリーチングすなわちtrans体の減少とcis体による過渡吸収を表している。近赤外パルスと紫外パルスを照射した場合には、ブリーチングと過渡吸収の強度比が異なる。このことはtrans体の減少あるいはcis体の生成において多光子過程が主な電子励起プロセスであることを示唆している。図2にはtrans体の減少量とcis体の生成量を各々780 nm および 870 nm における吸光度の変化量として表している。前者は近赤外パルス強度の1.3乗に、後者は1.9乗に比例する。このことはtrans体の減少の主たる反応経路には近赤外パルスの一光子吸収が、cis体の主たる生成経路には近赤外パルスの二光子吸収が含まれることを強く示唆している。この結果は、cis体の生成量が紫外パルス強度の1.1乗に比例することと整合的である[2]。そして、

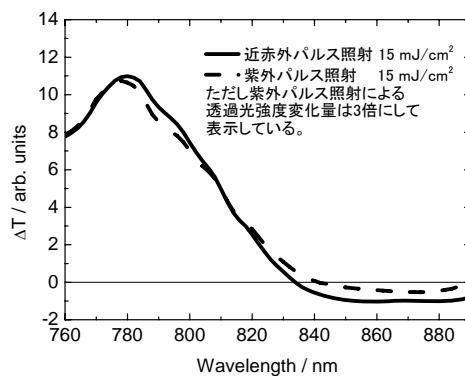


図1. 透過光強度変化スペクトル。

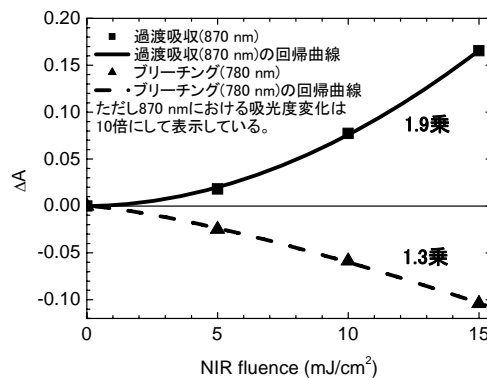


図2. 吸光度変化の近赤外パルス強度依存性。

電子励起の上準位を選択することにより反応効率を制御できることを示唆している。文末の図 5(a)には主たる反応経路をまとめてある。図 3 と 4 には、励起パルスペアを照射した際に、紫外・近赤外パルス両方が関与する反応経路により生成された cis 体の生成量（吸光度の変化量）の 2 パルス相関トレースを示している。図 3 では紫外パルス強度を、図 4 では近赤外パルスの強度を変化させている。

図 3 においては正の遅延時間差の領域においてのみ紫外パルス強度依存性がベースラインの上昇という形で現れる。この結果は、近赤外パルス照射により分子が 5ps 以上の寿命を持つ電子励起状態に到達した後に紫外パルスにより更に高エネルギーの電子励起状態に到達し最終的に cis 体に変化することを示唆している。近赤外二光子吸収で到達する準位 (S_n) での分子の寿命は 5 ps より有意に短いこと [4] と、ベースラインの上昇量が紫外パルス強度に比例することから、図 5(b) に示す S_1 を中間状態とする新たな反応経路が開かれたと言える。

図 4 では図 3 とは逆に、正負両方の遅延時間差の領域において近赤外パルス強度の増加とともにベースラインが上昇し、次第に鈍化している。上昇は負の時間差領域において顕著である。この結果は、紫外パルス照射により分子が 5ps 以上の寿命を持つ電子励起状態に到達した後に近赤外パルスにより更に高エネルギーの電子励起状態に到達し最終的に cis 体に変化することを示唆している。紫外 1 光子吸収で到達する準位 (S_n) での分子の寿命は 5 ps より有意に短いこと [4] から、図 5(c) に示す S_n からのエネルギー緩和を含んだ新しい反応経路の存在を示唆している。

本研究では、2 色の励起パルスを用いてこれまで 1 光子過程に埋もれていた多光子過程を含む新規反応経路を発見した。当日はそれら反応経路間の分岐比の制御や、より高強度のパルスを用いた際に顕著になる反応経路についても説明する。

[1] M. Fuyuki et al., Chem. Phys. Lett. 499 (2010) 121. [2] M. Fuyuki et al., Chem. Phys. Lett. 511 (2011) 45. [3] B. Dietzek et al., Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 258301. [4] S. H. Ashworth et al., J. Chem. Phys. 104 (1996) 5761.

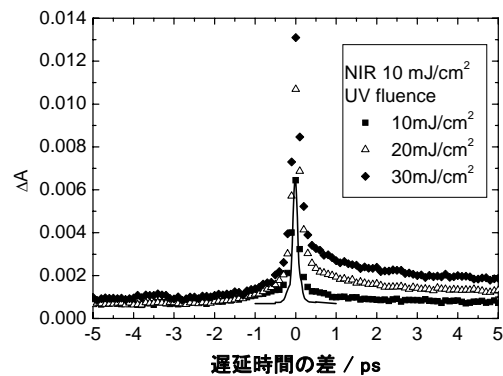


図 3. Cis 体による吸光度変化量の 2 パルス相関トレースの紫外パルス強度への依存性。正の遅延時間差は近赤外パルスが紫外パルスより先にサンプルに到達していることを示す。励起パルスペアの BBO からの和周波強度を実線で示す。

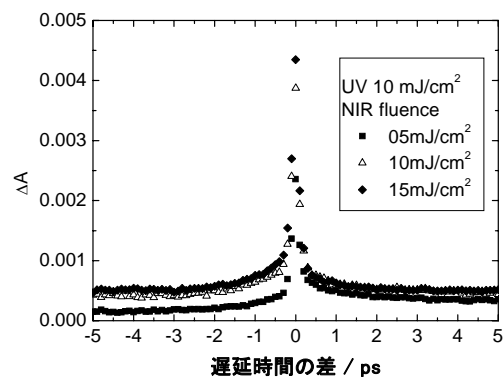


図 4. Cis 体による吸光度変化量の 2 パルス相関トレースの近赤外パルス強度への依存性。

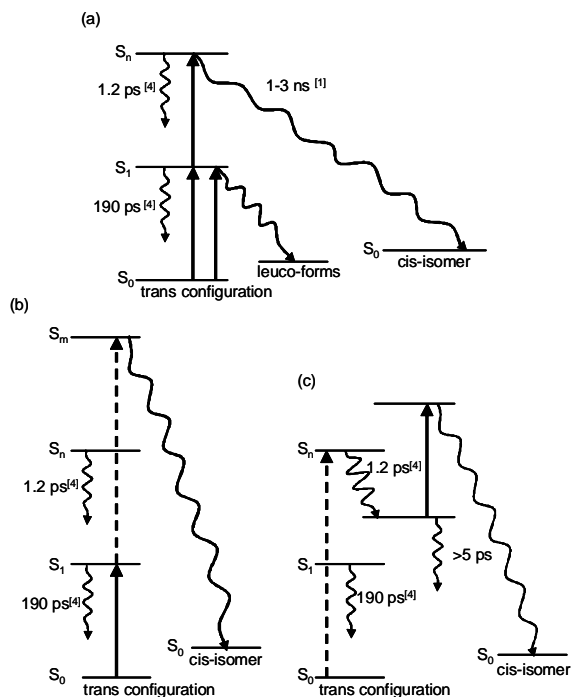


図 5. 光異性化反応の新規反応経路。(a) 今回明らかにした 2 つの主たる反応経路。(b) 近赤外パルス照射の後に紫外パルスを照射して開く反応経路。(c) パルス照射の順を逆に開く反応経路。実線の矢印、破線の矢印は各々近赤外パルス、紫外パルスによる 1 光子電子励起過程を示す。