

1D01

減衰全反射遠紫外分光法と量子化学計算を用いた  
凝集相におけるアルカンの電子状態の研究  
～Rydberg 状態を含む  $\sigma$  電子化学の可能性～

(関学大・理工<sup>1</sup>, 近大・理工<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>, 食総研<sup>4</sup>, 倉敷紡績<sup>5</sup>)  
森澤 勇介<sup>1,2</sup>, 立花 慎<sup>1</sup>, 泰永 愛佳<sup>1</sup>, 江原 正博<sup>3</sup>, 池羽田 晶文<sup>4</sup>, 東 昇<sup>5</sup>, 尾崎 幸洋<sup>1</sup>

A study of electronic state of alkanes in the condensed state  
by using attenuated total reflection spectroscopy and  
quantum chemical calculation

(Kwansei Gakuin Univ.<sup>1</sup>, Kinki Univ.<sup>2</sup>, Institute for Molecular Science<sup>3</sup>, National Food  
Research Institute<sup>4</sup>, Kurabo Industries Ltd.<sup>5</sup>) Yusuke Morisawa<sup>1,2</sup>, Shin Tachibana<sup>1</sup>, Manaka  
Yasunaga<sup>1</sup>, Masahiro Ehara<sup>3</sup>, Akifumi Ikehata<sup>4</sup>, Noboru Higashi<sup>5</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

[序]遠紫外(FUV)領域には分子の Rydberg 状態への遷移が存在し、これまで気相の分子の電子状態を対象にした研究が盛んに行われてきた。しかし、これらの遷移の多くは許容電子遷移であり、モル吸光係数が大きく( $\epsilon=10^4\sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ )、またほとんどの溶媒が吸収をもつために、凝縮相に対しては透過法では測定が困難であった。従って、FUV 領域の遷移、特に Rydberg 状態への遷移が凝集相においてどのような影響を受けるかということはほとんどわかっていない。我々は、減衰全反射(ATR)法を用いた FUV 分光器を開発した。サンプル交換が容易で吸収飽和しない ATR-FUV 分光器を用いることで、容易に液体の FUV 領域の吸収スペクトルの観測ができる[1]。これまでに、アルコール[2]、アルカン[3]、ケトン[4]、等の有機液体を系統的に測定した。化学構造の違いに対する吸収ピーク波長および吸収強度の変化を検証し、気相スペクトルとの比較や、量子化学計算で求まる電子励起エネルギーとの比較などの帰属法を検討し、その帰属法を確立してきた。本研究では、液体アルカン( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}; n=5-14$ )についての FUV スペクトルについて報告する。実験結果と量子化学計算の比較を行い、観測された遷移のより詳細な帰属を行い、この遷移が $\sigma$ 電子のどのような軌道の電子がどのような軌道に励起されるかについて検討した。また、低温での固体となった時のスペクトルを観測し、その凝縮相における電子状態の変化について報告する。

[実験と計算]液体の直鎖アルカン( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}; n=5-14$ )について ATR-FUV スペクトル測定を行った。また、低温測定用 ATR-FUV プロブを用いて、 $n=14$ の直鎖アルカンについて、23--60 °Cでの温度依存測定を行った。構造最適化は B3LYP/cc-pVTZ でおこなった。電子遷移エネルギーの計算については TD-CAM-B3LYP 法と SAC-CI 法を用いた。基底関数は diffuse 関数を含む aug-cc-pVTZ を炭素原子に、水素原子には cc-pVTZ を用いた。

[考察]アルカンの ATR-FUV スペクトルを観測した。観測された液相のスペクトルと気相のスペクトルを比較し、153nm 付近に気相で見られるのと同様の化学構造(炭素数や枝分かれ)に対する吸収波長の変化があることを発見した。気相においてこの吸収は 3p Rydberg 状態への遷移と帰属されることから、液相で観測される吸収も Rydberg 状態への遷移であることを示唆した。

テトラデカン(C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>)を-60°Cまで冷却し、固体となったものの ATR-FUV スペクトルを測定した。図1に示すように、このスペクトルには液体で見られた 153 nm の遷移はなくなり、202、208、260nm に新たな吸収が現れるという大きな変化が見られた。この変化の起源を解明するために、ペンタン2分子を並べたクラスタの電子状態計算を行った。(図2)分子間距離を3Åまで近づけていくと、実験で見られたように、1分子モノマーでの遷移波長よりも長波長側に3つの吸収バンドが現れることが分かった。計算結果の詳細な解析より、アルカンのC-C骨格に局在するσ電子が分子間相互作用に影響を受けて、変化したことがスペクトル変化に反映されていることを見出した。また、その影響の大きさは占有軌道の形に大きく依存することを見出した。(図3)

[参考文献]

- [1] Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, *Appl. Spectrosc.* **66**, 1-25 (2012)
- [2] Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi and Yukihiro Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 205-208 (2009)
- [3] Shin Tachibana, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Harumi Sato, Noboru Higashi, And Yukihiro Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, **65**, 221-226 (2011)
- [4] Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, and Yukihiro Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 562-568 (2011)

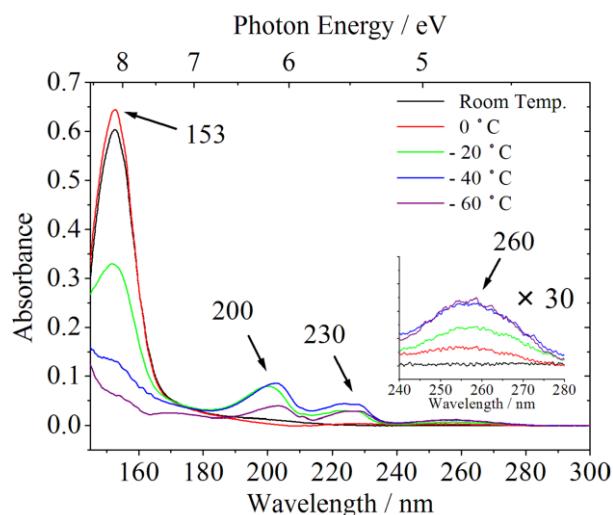


図1 *n*-テトラデカン (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>) における室温から融点 (5.1 度) 以下の ATR-FUV スペクトルの温度依存変化

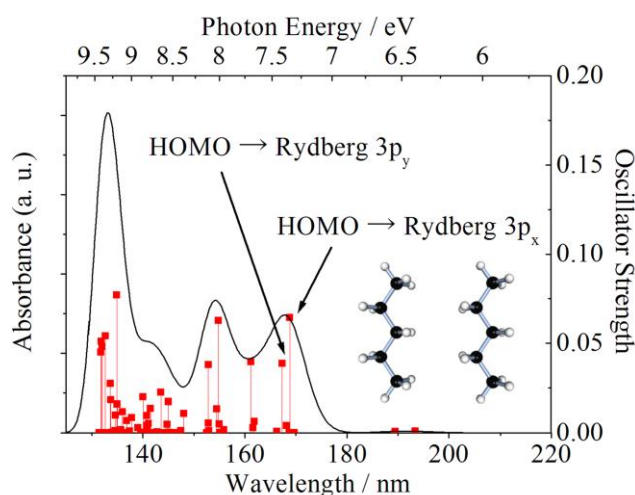


図2 分子間距離を3Åとした *n*-ペンタンダイマーの FUV スペクトルシミュレーション (TD-DAM-B3LYP)

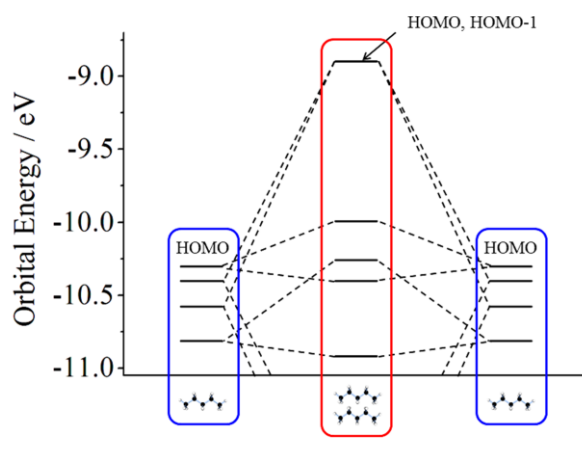


図3 *n*-ペンタンにおけるダイマー (3Å) とモノマーの計算で得られた HOMO 近傍の軌道エネルギー

## 単一分子蛍光分光法を用いたポリ(*N*-イソプロピル アクリルアミド)水溶液の相分離ダイナミクスの研究

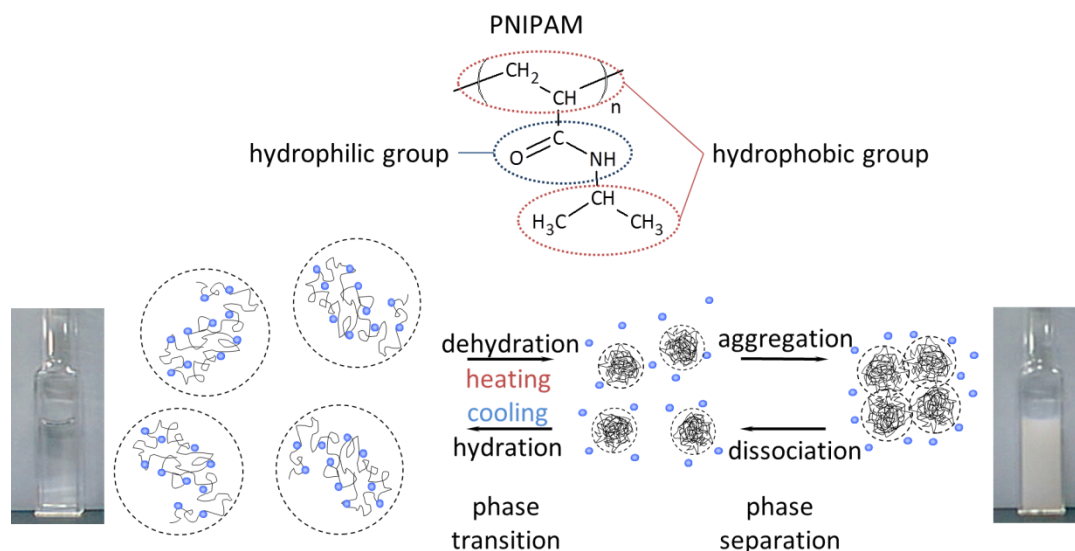
(北大院総合化学<sup>1</sup>・広大院理<sup>2</sup>・ルーバンカトリック大<sup>3</sup>・北大院理<sup>4</sup>・JST さきがけ<sup>5</sup>)  
 多田 貴則<sup>1</sup>, 勝本 之晶<sup>2</sup>, ホフケンス ヨハン<sup>3</sup>, 雲林院 宏<sup>3</sup>, グーセンス カレル<sup>3</sup>,  
 東海林 竜也<sup>4</sup>, 喜多村 昇<sup>1,4</sup>, 坪井 泰之<sup>1,4,5</sup>

### Phase separation dynamics of aqueous thermoresponsive polymer solutions studied by single-molecule fluorescence spectroscopy

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, K. U. Leuven<sup>3</sup>, JST-PRESTO<sup>4</sup>)

Takanori Tada<sup>1</sup>, Yukiteru Katsumoto<sup>2</sup>, Johan Hofkens<sup>3</sup>, Hiroshi Uji-i<sup>3</sup>, Karel Goossens<sup>3</sup>,  
 Tatsuya Shoji<sup>1</sup>, Noboru Kitamura<sup>1</sup>, Yasuyuki Tsuboi<sup>1,4</sup>

**【序】** 分子内に親水基と疎水基の両方を有する高分子の水溶液は、温度変化に対して可逆的な相転移・相分離挙動を示すことがある(Fig. 1)。この温度応答現象は、物理化学の見地から興味深いだけでなく、薬物放出システムなどへの応用も期待されることから、これまでに様々な研究が行われてきた。しかしながら、その相転移や相分離のダイナミクスに関する知見は未だほとんど得られていない。我々はこれまでに、独自にレーザー温度ジャンプスペクトロスコピー／フォトメトリー計測システムを開発し、標記高分子 (PNIPAM) の水溶液を主な対象として相転移と相分離の時定数を高精度で決定してきた<sup>1-4</sup>。最近では、PNIPAM の立体規則性が相分離ダイナミクスに及ぼす効果を調べ、立体規則性をわずかに高めるだけで相分離速度が顕著に加速されることを見出した<sup>5</sup>。この加速機構を理解するために、蛍光相関分光法 (FCS) 並びに単一分子蛍光追跡法 (STM) を用いて、溶液中の高分子の空間的不均一性を評価した結果、興味深い結果が得られたので報告する。



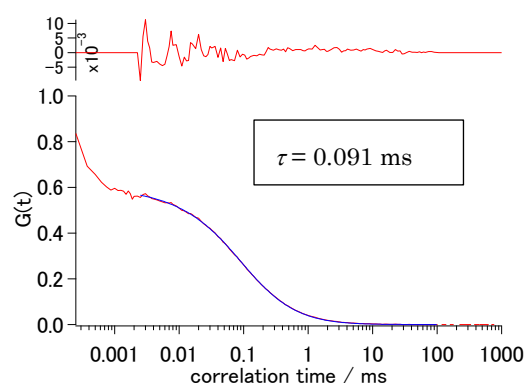
**Fig. 1** Chemical structure of PNIPAM and schematic illustration of thermo-responsive phase transition and phase separation.

**【実験】** 試料には、ラジカル重合により合成したアタクチック PNIPAM (*a*-PNIPAM, メソ(*m*):ラセモ(*r*)= 46 : 54)の水溶液と、ルイス酸触媒を用いた RAFT 重合により合成したイソタクチックリッチ PNIPAM (*i*-PNIPAM, *m* = 49~55%)の水溶液を用いた。蛍光プローブとして高分子相に分配されるペリレンジイミド誘導体を極少量 (数 nM) 添加した。顕微鏡の共焦点領域に進入してきた蛍光分子からの発光をアバランシェフォトダイオードで検出することで、蛍光分子の並進拡散係数を測定した。

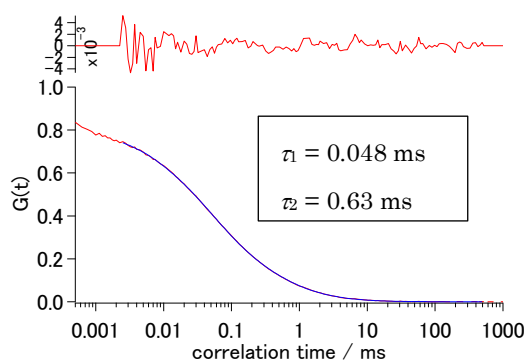
**【結果・考察】** Fig. 2 は *a*-PNIPAM 水溶液中における蛍光相関の測定結果である。室温での *a*-PNIPAM 水溶液中の蛍光分子は、単一速度成分を持って拡散していることが明らかとなった。このことから *a*-PNIPAM は、相分離前は高分子鎖間に特別な相互作用は存在せず、水に均一に溶解していることが確認された。一方、室温での *i*-PNIPAM 水溶液中の蛍光色素は、相分離前から2つの速度成分を有して水溶液中を拡散していることが明らかとなった (Fig. 3)。このことから、*i*-PNIPAM は均一と思われた水溶液内においても、高分子鎖間で局所的なマイクロネットワークを形成しており、このネットワークによって相分離速度が加速されることが示された。さらに、*i*-PNIPAM 水溶液中では相分離後、 $\tau = 42$  ms (拡散係数  $D = 0.20 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) という極めて遅い拡散成分が観測された。これは、高分子鎖が互いのネットワークによって固定され、分子運動が凍結されたに近い状態と言える。つまり、*i*-PNIPAM は特異的な相互作用によって物理的に架橋した物理ゲルを形成することが明らかとなった。以上の結果は、単一分子蛍光イメージングの実験結果からも支持されている。

**【まとめ】** 本研究により、立体規則性をわずかに高めた PNIPAM は水溶液中において、局所的なマイクロネットワークを形成し、このネットワークによって相分離速度を加速させることが明らかとなった。このような、溶液中の高分子構造は他の測定方法では解析することは容易ではなく、本系において単一分子蛍光分光が非常に有用であることが示された。

- [1] Y. Tsuboi, et al., *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 2562.
- [2] Y. Tsuboi, et al., *Chem. Phys. Lett.* 2009, 468, 42.
- [3] Y. Tsuboi, et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 374
- [4] Y. Tsuboi, T. Tada, et al., *Macromol. Chem. Phys.* in press 2012.
- [5] 多田、喜多村、勝本、坪井、第 60 回高分子学会年次大会、2F12



**Fig. 2** FCS functions( $G(t)$ ) for aqueous *a*-PNIPAM solution below the clouding point, where  $\tau$  is the diffusion time of dye molecule.



**Fig. 3** FCS functions( $G(t)$ ) for aqueous *i*-PNIPAM solution below the clouding point, where  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are the diffusion time of slow and fast components of dye molecule, respectively.

## 過冷却水の拡散過程：遷移状態の温度圧力変化

(豊橋技科大) 墨 智成, 関野 秀男

Diffusion Process of Supercooled Water:  
Temperature and Pressure Dependence of Transition State

(Toyohashi University of Technology) Tomonari Sumi, Hideo Sekino

## 【序】

水は Lennard-Jones 流体としてモデル化できる単純な液体とは異なり、ある温度(大気圧なら 4°C)以下での温度低下により体積が増加する。これは水の水素結合ネットワークに起因した熱力学的異常性の一つである。また、均一核生成温度(1bar, 233K)以下の過冷却領域における水の動力的異常性として、蛋白質水溶液中[1]および細孔中[2]での水分子の緩和時間が、220K 付近で Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)(すなわち、non-Arrhenius)挙動から Arrhenius(Arr)挙動への Fragile-to-Strong(F-S)クロスオーバーを示す事が、Chen らにより報告されている。これらの観測結果に関連し、Stanley らは分子シミュレーションの結果に基づき、F-S クロスオーバーに対応した non-Arr 挙動から Arr 挙動への動的クロスオーバーが現れることを主張している[3]。さらに Chen らは、細孔中の水の緩和時間において、低圧で観測される F-S クロスオーバーが、1600bar 以上の高圧下で消失すると指摘している[4]。これらの実験及びシミュレーション結果は、水の液-液転移の第二臨界点仮説( $P_c=1600\text{bar}$  付近)と矛盾しないとされている。

ところが最近、蛋白質水溶液の誘電分光によるプロトン緩和時間の測定により、水の動的クロスオーバーは、二つ以上存在する事が示された[5]。一つは 252K 付近での高温 VFT(1) 挙動から低温 VFT(2) 挙動への Fragile-to-Fragile クロスオーバー、すなわち高温 non-Arr(1) から低温 non-Arr(2) への動的クロスオーバーである。一方、もう一つは 181K 付近における低温 VFT(2) 的挙動から Arr 挙動への Fragile-to-Strong クロスオーバーであることが示唆されている。従って、高温側での動的クロスオーバーは、これまで言われていた様な F-S クロスオーバーではなく、F-F(すなわち non-Arr(1)-non-Arr(2))クロスオーバーである可能性が浮上してきた。

以上を踏まえ本研究では、過冷却領域を含む広い温度-圧力領域での水の分子動力学シミュレーションを実行し、その結果から拡散係数を精密に決定するとともに、活性化体積  $\Delta V$ 、活性化エンタルピー  $\Delta H$ 、および活性化エントロピー  $\Delta S$  を算出する。これらに基づいて、拡散運動における non-Arrhenius 性を定量化し、水素結合ネットワークおよび分子の込み合い効果による non-Arrhenius 性への寄与を明らかにする。そして最終的に、拡散運動において観測されている一連の動的クロスオーバーに関する論争に対して、一つの結論を与える事を目的とする。

## 【計算方法】

水の分子モデルとして、最近 Vega らによって提案された TIP4P/2005 を採用した。1bar~10000bar 間の等圧線に沿った水 4000 分子の等温等圧 MD シミュレーションを(最大 0.3 $\mu\text{s}$ )実行した。拡散過程における Gibbs エネル

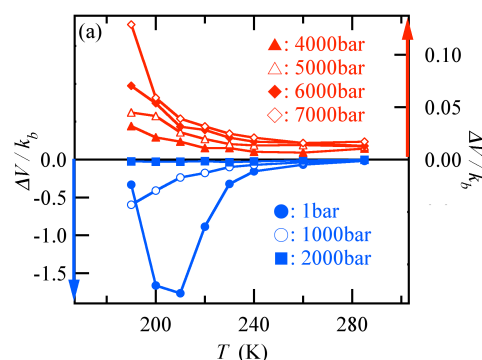


Fig.1 活性化体積の温度依存性



ギー  $\Delta G$  を、 $D(T,P) = D_0 \exp(-\Delta G/k_B T)$  によって定義すると、拡散係数の温度-圧力依存性から  $\Delta V$ ,  $\Delta H$ , および  $\Delta S$  を得る事が出来る。Arr 過程では  $\Delta S \rightarrow 0$  となるので、 $\Delta S$  は non-Arr 性を定量化するパラメーターであると解釈される。

【結果および考察】

Fig. 1 に等圧線に沿った  $\Delta V$  の温度依存性を示す。3000bar を境に低圧側の氷様四面体型水素結合ネットワークが発達した低密度領域での  $\Delta V$  は負であり、遷移状態を経由する際、ネットワーク構造が一時的に歪むことにより系の体積が減少すると解釈出来る。一方、高圧下の歪んだネットワーク構造を持つ高密度側での  $\Delta V$  は正であり、他分子を押し分けながら遷移状態を経由するため、系の体積は増加すると考えられる。

Fig. 2 では non-Arr 性を定量化する  $T\Delta S$  の等圧線に沿った温度依存性を示す。低圧/高圧共に温度低下に伴い non-Arr 性は基本的に増加する。しかしながら 3000bar より低圧側のネットワーク構造が発達した低密度領域では、圧力上昇により non-Arr 性の増加は大幅に抑制され、逆にネットワーク構造が歪んだ高圧下における高密度領域では、圧力上昇により non-Arr 性が若干増加している。これらの結果は、non-Arr 性および  $\Delta G$  の物理的起源が両者で異なる事を明示している。

Fig. 3 に  $D$  の Arrhenius プロット(左軸)と、 $\Delta H$  および  $T\Delta S$  のプロット (右軸)を示す。 $D$  が Arr 挙動を示す場合は直線となる。青線は  $(T - T_{MCT})^\nu$  による Power law Fitting を示す。温度低下に伴い、高温域を良く記述する power law 曲線からの顕著な逸脱が観測される。この振舞いは、Stanley らによる TIP5P モデルによる分子シミュレーションの結果と定性的に一致する。しかしながら、低圧(1bar)及び高圧(4000bar)共に温度低下に伴い  $T\Delta S$  が著しく増加している事から、低温側でも Arr 的ではないことは明らかである。従って本解析結果は non-Arr(1)挙動から non-Arr(2)挙動への動的クロスオーバーである事を定量的に示しており、Chen らの実験[1,2]および Stanley 等によるシミュレーション[3]とは異なる結果と成った。特に高圧下(4000bar)で顕著にみられるが、 $\Delta H$ ,  $T\Delta S$  共にある温度で一旦減少した後、増加が急勾配になるとともに、高温域での non-Arr(1)挙動から逸脱が次第に大きくなっている。これは動的クロスオーバーが non-Arr 性の増大に起因している事を示していると言える。

【参考文献】

[1] S.-H. Chen *et al.*, PNAS **103**, 9012 (2006). [2] S.-H. Chen *et al.*, PNAS **103**, 12974 (2006). [3] P. Kumar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 177802 (2006). [4] L. Liu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 117802 (2005). [5] M. G. Mazza *et al.*, PNAS **108**, 19873 (2011).

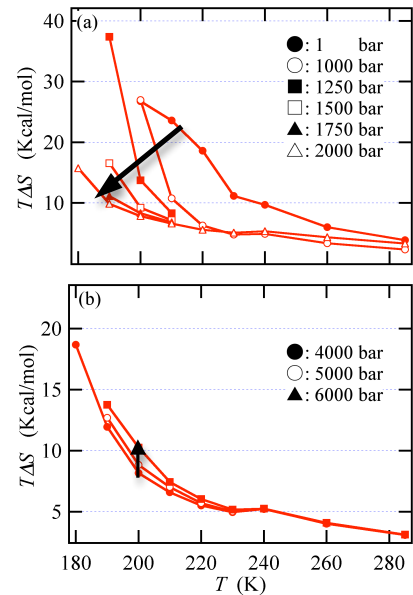


Fig.2 活性化エントロピーの温度変化

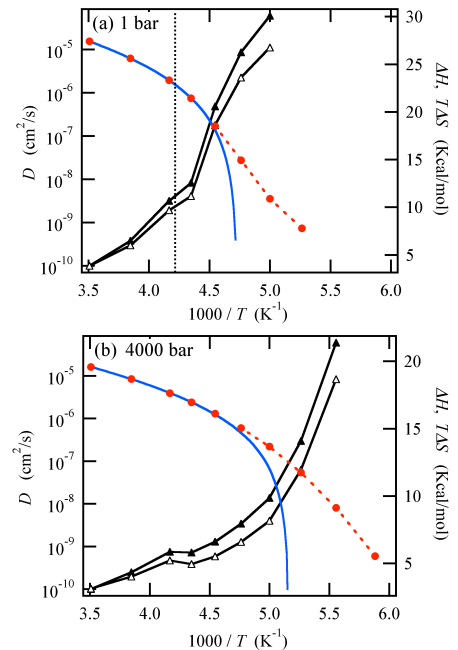


Fig.3  $D$  (●),  $\Delta H$ (▲),  $\Delta S$ (△)の温度依存性. 青線は power law. (a)1bar. (b)4000bar.

超短パルスを用いたシアニン色素の新規反応経路の開拓と制御  
(神戸大学) 冬木正紀、和田昭英

New photoreaction paths of indocyanine green in condensed phase

(Kobe University) Masanori Fuyuki, Akihide WADA

The control of chemical reaction by light is one of the central themes of chemistry. The recent development of the ultrafast laser technique has enabled researchers to observe elementary step of chemical reactions and control reaction dynamics in the femtosecond timescale [1]. In this study, we report newly found photo-isomerization path involving multiphoton excitation process and the intermediate states of the process investigated by two-color two-pulse excitation.

The potential barrier on the electronic excited state is one of the main factors which determine the reaction dynamics. The potential barrier on the  $S_1$  state of dye has been reported to hinder the isomerization [2]. The potential barrier is thought to be lower at higher electronic excited state [3], and the electronic excitation to  $S_n$  state, which is reached by the second harmonic (SH) of the fundamental pulse resonant to  $S_1 \leftarrow S_0$  transition, increases the efficiency of trans-cis isomerization at model dyes, such as DODCI and DTTCI [3].

Recently, we found that the main trans-cis reaction path of indocyanine green (ICG) involves not one-photon but two-photon process of SH pulse corresponding to four-photon process of fundamental (NIR) pulse resonant to  $S_1 \leftarrow S_0$  transition. We also found that four-photon process of NIR pulse is involved in the main pathway under NIR irradiation condition.

Figure 1 shows the transient absorption spectrum of ICG pumped by fundamental femtosecond pulse (800 nm, 70 fs, 50 mJ/cm<sup>2</sup>, 1 KHz) in ethanol. The details of experimental setup are described elsewhere [4]. In figure 1, transient signals observed around 560 nm, 790 nm, and 880 nm are assigned as transient absorption (TA) by ICG leuco-forms, photo-bleaching of ICG in trans configuration, and TA by photo-produced cis-isomer, respectively [5]. Note that cis-isomer itself is produced within 2 ns [4] and the pump-probe delay time for our transient absorption measurement is 2.5 ns.

Figure 2 shows the NIR fluence dependence of absorbance change by cis-isomer. It is clear from the figure that, although the saturation occurs with increasing the NIR power, the absorbance change is proportional to the NIR fluence to the forth power in the low power region. This result is consistent with the fact that the absorbance change is proportional to the UV fluence to the second power as shown in figure 3. These results clearly indicate that the highest electronic excited state (denoted by  $S_k$ ) involved in the main trans-cis isomerization path is higher than  $S_0$  by NIR four-photon energy.

Figure 4 shows the schematic diagram of trans-cis isomerization process derived from the observed results. Here we discuss the reason for the reaction paths to shift from single-photon processes to four-photon process. In our study, femtosecond pulses were used and the pump photon flux during

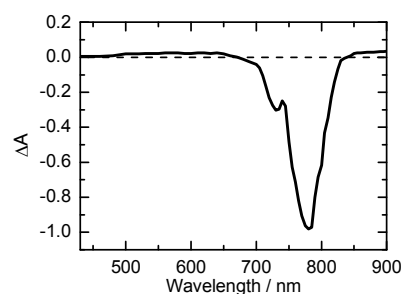


Figure 1. Transient absorption spectrum of ICG in ethanol.

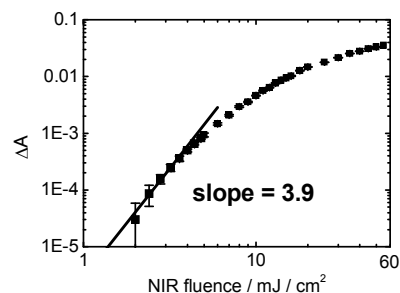


Figure 2. NIR fluence dependence of cis-isomer production.

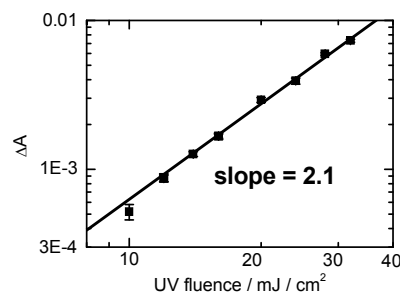


Figure 3. UV fluence dependence of cis-isomer production.

the irradiation was more than  $10^7$  times higher than those in previous studies using cw laser [5]. Thus, the number ratio of ICG molecules excited to high electronic states, such as  $S_k$ , by NIR multiphoton processes to those excited to  $S_1$  by NIR one-photon process should be much larger in our study than in previous studies. According to Rulliere-Velsko-Fleming model that is generally applicable to symmetrical carbocyanine dyes, the energetic barrier against photoisomerization is lower at higher singlet electronic excited state [3]. As a result, the amount of cis-isomer produced in the new reaction path via  $S_k$  state overcame the amount of cis-isomer produced in the conventional path via  $S_1$  state and the new reaction path became the main reaction path in our study.

For further understanding of multiphoton process in the new photo-isomerization path, we measured UV-NIR two-pulse correlation (2PC) on the absorbance change at 880 nm (cis-isomer) as shown in figure 5(a). The 2PC trace shows clear pump-pump interval dependence. Figure 5(b) shows the UV pump fluence dependence of the cross term. In the figure, the results of the least square fit to a model function are also shown. The model function was a convolution between the time profiles of pump pulses and exponential decay functions corresponding to the relaxations at intermediate states. Both in positive and negative NIR-UV delay regions, the traces are well reproduced by the combination of two decay components. The time constants of the decay components are 1.0 and 0.1 ps, respectively. The former time constant is consistent with the lifetime of  $S_n$  state of ICG molecule reported as 1.2 ps [6]. This lifetime reflects the intramolecular deactivation from  $S_n$  state to vibronic  $S_1$  state. The relaxation of vibronic  $S_1$  state is slower than the intramolecular deactivation of  $S_n$  state for dye molecules [8]. Figure 6 shows the initial amplitude of the fast decay component (0.1 ps). The initial amplitude is almost proportional to the UV pump fluence. This result indicates that the fast decay component represents relaxation dynamics on  $S_n$  state. The vibrational relaxation on  $S_n$  state should be responsible for this fast decay component.

In the presentation, the multiphoton processes in the production of ICG leuco-forms as well as the photoproducts from other dye molecules will be also described.

## References

- [1] P. Nuernberger et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2470. [2] J. P. Fouassier et al., *Opt. Commun.* 23 (1977) 393. [3] K. Kasatani et al., *Chem. Phys.* 83 (1984) 461. [4] M. Fuyuki et al., *Chem. Phys. Lett.* 499 (2010) 121; *Chem. Phys. Lett.* 511 (2011) 45. [5] H. Gratz et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 128 (1999) 101. [6] S. H. Ashworth et al., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5761. [7] M. Wittmann and A. Penzkofer, *Appl. Phys. B* 65 (1997) 761. [8] T. Elsaesser and W. Kaiser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 83.

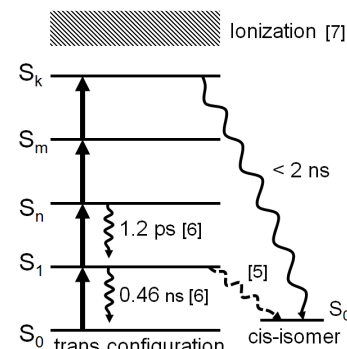


Figure 4. Newly found trans-cis reaction pathway via  $S_k$ . Arrows with straight line represent NIR pumping. Conventional pathway is shown with an arrow with dashed line from  $S_1$ .

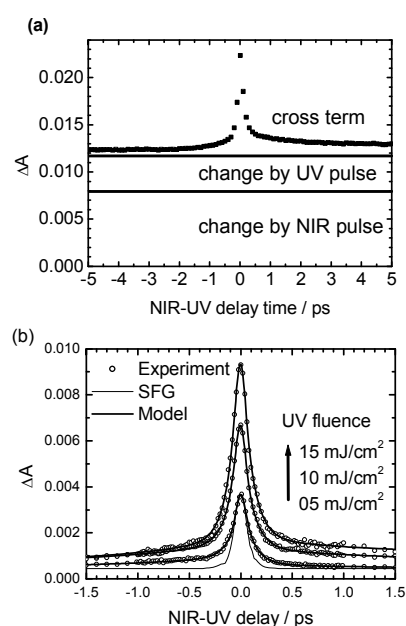


Figure 5. NIR-UV two-pulse correlation trace of absorbance change by cis isomer; (a) The NIR and UV pump fluences are 10 and 15  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , respectively. In figure 5(b), 2PC traces of the cross term are drawn. The thin and thick lines represent the NIR-UV SFG signal from BBO crystal and the results of the least square fit to the model function, respectively.

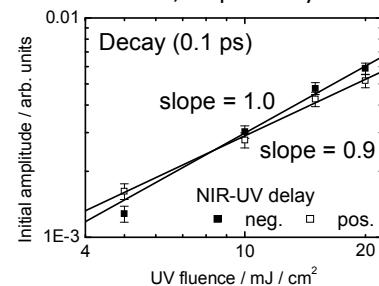


Figure 6. Initial amplitude of the decay component with the time constant of 0.1 ps in figure 5(b).



1D05

## Trial to Observe Wavepacket Motions near the Potential “Funnel” in Stilbene Photoisomerization by Pump-dump-probe Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN)

Zhengrong Wei, Satoshi Takeuchi, Tahei Tahara

### [Introduction]

In ultrafast reactions, it is considered that the excited-state molecule relaxes rapidly to ground state through a potential “funnel”, where the excited- and ground-state potential energy surfaces (PES) get close to each other. This potential region is expected to provide an efficient channel for rapid relaxation and to play a key role in ultrafast reactions. However, our knowledge is very limited on how the molecular structure (or nuclear wavepacket) evolves in this important potential region. Therefore, it is highly desirable to obtain quantitative information about the wavepacket motion near the funnel region. With this fundamental interest in mind, we tried to observe the wavepacket motion approaching the funnel region in a model system, photoisomerization of cis-stilbene, using pump-IR dump-probe spectroscopy.

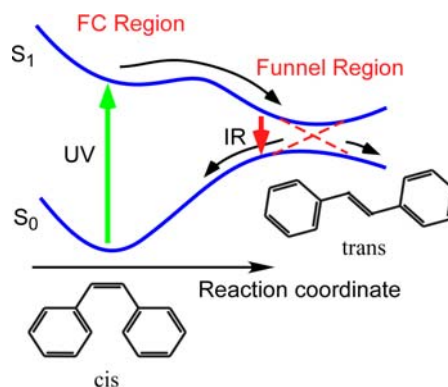


Fig. 1 Schematic illustration of the potential funnel region in cis-stilbene photoisomerization.

### [Experiment]

The output of a Ti: sapphire amplifier was divided into three beams for generating the pump, dump and probe pulses, respectively. The pump pulse at 266 nm was produced through 3<sup>rd</sup>-harmonic generation of the 800 nm fundamental pulse. The dump pulse at various infrared wavelengths was generated by a commercial OPA system pumped by the 800 nm pulse. The white continuum probe pulse was obtained by focusing the fundamental pulse on a sapphire plate.

### [Results and Discussion]

As shown in Figure 1, it is suggested that the photogenerated S<sub>1</sub> state of cis-stilbene initially undergoes a twisting deformation and forms the relaxed S<sub>1</sub> state, corresponding to a shallow

local minimum of the  $S_1$  potential. This relaxed  $S_1$  state, which exhibits a strong  $S_n \leftarrow S_1$  absorption at 640 nm, is a precursor of the isomerization and is converted to the  $S_0$  state (trans and cis) in a picosecond through the funnel region. To investigate the wavepacket motion that moves toward the funnel region, we introduced an infrared dump pulse at 0.5 ps after photoexcitation and monitored the transient absorption by the probe at 1 ps. As shown in figure 2, the  $S_n \leftarrow S_1$  transient absorption at 640 nm is decreased significantly by the dump pulse at 1.5  $\mu\text{m}$  ( $6500\text{ cm}^{-1}$ ). This result strongly indicates that the  $S_1$  population is depleted by the dump pulse, implying that the  $S_1$  population is resonantly driven back to the  $S_0$  state by the stimulated emission dumping. We evaluated the following dump efficiency,

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

and plotted it against the pump-dump delay. As shows in figure 3 (b), the dump efficiency shows almost instantaneous rise as short as 11 fs, which was evaluated by an analysis taking account of the instrumental response (FWHM=133 fs). The rise time of the dump efficiency corresponds to the time that the wavepacket needs to reach the potential region, where the  $S_1$ - $S_0$  energy difference matches the  $6500\text{-cm}^{-1}$  dump photon energy. To monitor the wavepacket motion at different PES regions, we carried out experiments with changing the dump photon energy, as shown in figure 3. It was found that the rise is almost identical in the range of 10-20 fs for the dump photon energy from  $8500\text{ cm}^{-1}$  to  $3500\text{ cm}^{-1}$ , while it is substantially longer (76 fs) for the  $2470\text{ cm}^{-1}$  dump pulse (we note that the temporal response of the experiment does not change significantly with change of the dumping wavelengths).

The pump-dump-probe result clearly indicates the wavepacket motion toward the PES region, where the  $S_0$  and  $S_1$  potentials get as close to as  $2470\text{ cm}^{-1}$ , and provides its quantitative characterization near the funnel region.

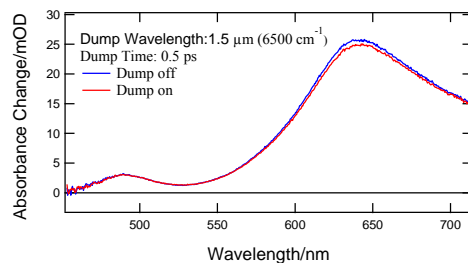


Fig. 2 The transient absorption spectrum of cis-stilbene with/without dump pulse (pump-probe delay time: 1 ps; pump-dump delay time: 0.5 ps).

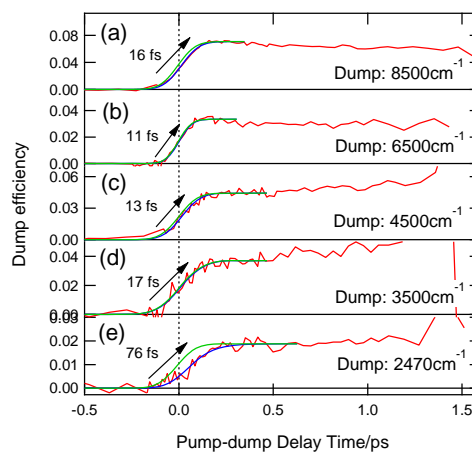


Fig. 3 Dump efficiencies as a function of pump-dump delay time for various dump photon energy.

## CARS-ROA による分子キラリティーの観測

(東大院・理<sup>1</sup>, 筑波大院数物<sup>2</sup>, 独・マックスプランク研<sup>3</sup>, 東大院・総合<sup>4</sup>, NCTU 分子科学研究所<sup>5</sup>)

平松 光太郎<sup>1</sup>, 加納 英明<sup>2</sup>, 奥野 将成<sup>3</sup>, 永田 敬<sup>4</sup>, 濱口 宏夫<sup>5</sup>

### Observation of molecular chirality by CARS-ROA

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>, Max Planck Institute<sup>3</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>4</sup>, NCTU<sup>5</sup>)  
 Kotaro Hiramatsu<sup>1</sup>, Hideaki Kano<sup>2</sup>, Masanari Okuno<sup>3</sup>, Takashi Nagata<sup>4</sup>, Hiro-o Hamaguchi<sup>5</sup>

【序】ラマン光学活性 (ROA) は右回りと左回りの円偏光を照射した際のラマンスペクトルの差によって与えられ、キラリ敏感な振動分光法として分子の絶対立体構造の決定に広く用いられている。本研究では、コヒーレントアンチストークスラマン分光を用いた新しいラマン光学活性測定手法 (CARS-ROA) を開発した<sup>[1]</sup>。開発した装置を用いて、(±)-β-ピネンの CARS-ROA スペクトルを取得した。また、得られた(-)-β-ピネンの CARS-ROA スペクトルと自発ラマン散乱を用いて得られる前方散乱 ROA スペクトルを比較することで CARS-ROA の可能性を議論した。

【理論と手法】CARS 過程で用いる入射電場の偏光を互いに平行とした際、サンプルがキラリな場合のみ、入射光とは垂直な偏光を持った CARS 電場が生じるとの理論的な予想が報告されている<sup>[2,3]</sup>。これは、入射電場を  $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$ , CARS 電場を  $\mathbf{E}_{\text{CARS}}$  とし、 $E_{\text{CARS}}^i = \chi_{ijkl}^{3,\text{eff}} E_1^j E_2^k E_2^l$  で定義される 3 次の有効非線形感受率テンソル成分を用いて以下のように書ける。

$$\chi_{1111}^{3,\text{eff}} = \chi_{1111}^{\text{NR}} + \chi_{1111}^{\text{R}}, \quad (1)$$

$$\chi_{2111}^{3,\text{eff}} \approx \chi_{2111}^{\text{NR}} - \frac{i\Delta(0^\circ)}{2} \chi_{1111}^{\text{R}}, \quad (2)$$

ここで、 $\Delta(0^\circ) = I_{\text{R}}(0^\circ) - I_{\text{L}}(0^\circ) / I_{\text{R}}(0^\circ) + I_{\text{L}}(0^\circ)$  は前方ラマン散乱で測定される CID (Circular intensity difference) であり、サンプルがキラリの場合のみノンゼロの値を持ち、そのスペクトルから分子の絶対立体構造に関する豊富な情報を得ることができる。通常、キラリ分子に関して  $\Delta(0^\circ)$  の値は  $10^{-3}$  程度であるため、キラリ由来の CARS 信号の強度はアキラリ由来の CARS 信号に比べて  $10^6$  倍程度と見積もられる。

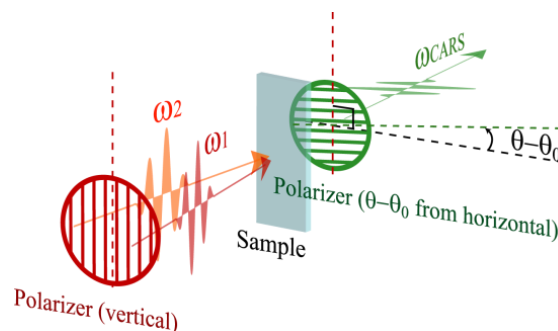


図 1 CARS-ROA における偏光配置

本研究では強大なアキラリ由来の CARS 信号の一部をローカルオシレータ (LO) として用いることで、微弱なキラリ由来の CARS 信号を増幅して観測する事を試みた。図 1 に示した偏光配置で CARS の測定を行った際に得られる信号強度は

$$I(\omega_1 - \omega_2, \theta) \propto |\cos(\theta - \theta_0) \chi_{2111}^{3,\text{eff}} + \sin(\theta - \theta_0) \chi_{1111}^{3,\text{eff}}| \\ = \cos^2(\theta - \theta_0) |\chi_{2111}^{3,\text{eff}}|^2 + \sin^2(\theta - \theta_0) |\chi_{1111}^{3,\text{eff}}|^2 + 2 \cos(\theta - \theta_0) \sin(\theta - \theta_0) \text{Re}(\chi_{2111}^{3,\text{eff}*} \chi_{1111}^{3,\text{eff}}), \quad (3)$$

と表わされる。各項の  $\theta$  依存性の違いから偏光分解 CARS 測定によってヘテロダイン項である第 3 項を抜き出す事が可能である。第 3 項を計算するとヘテロダイン項のスペクトルは以下のように前方散乱における ROA スペクトルと同じ形になる。ヘテロダイン検出を行う事で、LO によるキラリ信号の

増幅のみでなく、 $\Delta_i(0^\circ)$ の符号の測定も可能となり、キラル分子の絶対立体配置の決定が可能となる

$$\text{Re}(\chi_{2111}^{3,\text{eff}*} \chi_{1111}^{3,\text{eff}}) = \sum_{i=1}^n \frac{\chi_{2111}^{\text{NR}} \Delta_i(0^\circ) A_i \Gamma_i}{(\Omega_i - \omega_1 + \omega_2)^2 + \Gamma_i^2}. \quad (4)$$

実際には、前もって実験的に求めた $\theta_0$ から $\pm\theta_1$ だけ検光子をずらして得られる CARS スペクトルの差を取ることで CARS-ROA スペクトルの取得が可能である。

【結果と考察】図 2 に(+)- $\beta$ -ピネンと(-)- $\beta$ -ピネンの

CARS-ROA スペクトルを示す。717 $\text{cm}^{-1}$ と767 $\text{cm}^{-1}$ に光学異性体に対応した逆向きのピークが観測された。また、図 3 に(-)- $\beta$ -ピネンの CARS, CARS-ROA および自発ラマン、自発 ROA スペクトル<sup>[4]</sup>を示す。

CARS-ROA スペクトルが従来の自発 ROA スペクトルとよく一致していることがわかる。自発 ROA において、アキラルバックグラウンドであるラマンとキラル由来の ROA 信号の強度比は分子に固有な定数 $\Delta(0^\circ)$ によって決まっており、 $1:10^3$ 程度である。一方、CARS-ROA においては、アキラルバックグラウンドと CARS-ROA 信号の強度比は図 3 からおよそ 1:10 程度と見積もられる。これは(3)式の第 2 項と第 3 項の比によって決まり、 $\theta$ を変更することで実験的に制御可能である。ROA スペクトルのノイズは自発 ROA においても CARS-ROA においてもアキラルバックグラウンド由来のノイズによって支配される。そのため、ROA スペクトルの S/N 比 $\text{SNR}_{\text{ROA}}$ は

$$\text{SNR}_{\text{ROA}} = \text{SNR}_{\text{achiral}} \times I_{\text{chiral}} / I_{\text{achiral}}$$

で決定される。ここで、 $\text{SNR}_{\text{achiral}}$ はアキラルバックグラウンド（ラマン及び CARS スペクトル）の S/N 比、 $I_{\text{chiral}}$ 、 $I_{\text{achiral}}$ は ROA 及びアキラルバックグラウンドの信号強度である。本手法では偏光の精密な制御によって $I_{\text{chiral}} / I_{\text{achiral}}$ を従来の自発 ROA に比べ 100 倍程度改善することに成功した。それによって、これまでの ROA 測定に用いられてきた連続発振レーザーに比べ、強度変動の大きなパルスレーザーを用いても ROA 測定が可能になったものと考えられる。

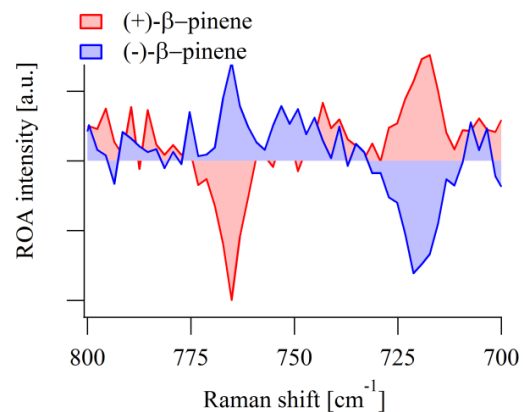


図 2  $\theta = \theta_0 \pm 0.075^\circ$ での CARS の差として得られた(±)- $\beta$ -ピネンの CARS-ROA スペクトル。

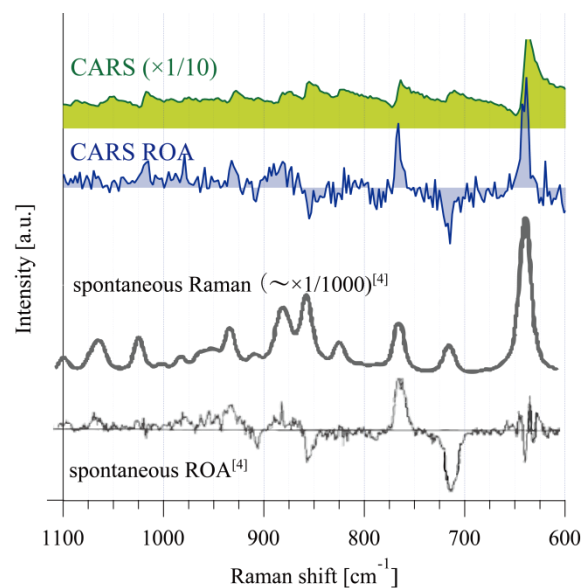


図 3 (-)- $\beta$ -ピネンの CARS、CARS-ROA、ラマン、ROA スペクトル

## 参考文献

- [1] K. Hiramatsu, M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. Hamaguchi, *Phys. Rev. Lett.* in press(2012).
- [2] J. L. Oudar, C. Minot, and B. A. Garetz, *J. Chem. Phys.* 76, 2227 (1982).
- [3] J. O. Bjarnason, H. C. Andersen, and B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* 72, 4132 (1980).
- [4] L. D. Barron, L. Hecht, A. R. Gargaro, and W. Hug, *J. Raman Spectrosc.* 21, 375-379 (1990).

## ジェミニ型カチオン界面活性剤存在下での油滴のダイナミクス

(東大院総合文化<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) 伴野太祐<sup>1</sup>・三浦真吾<sup>1</sup>・黒羽利恵<sup>1</sup>・豊田太郎<sup>1,2</sup>

## Dynamics of Oil Droplets in the Presence of Gemini-type Cationic Surfactants

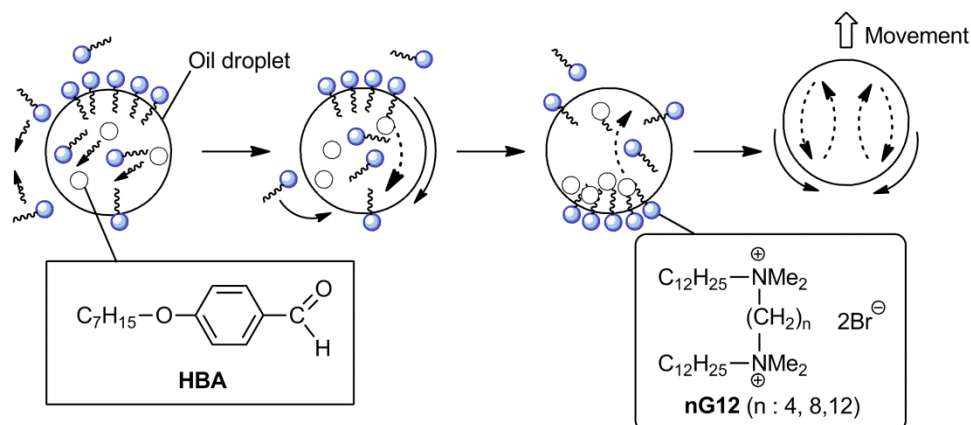
(Graduate School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, PRESTO, JST<sup>2</sup>)Taisuke Banno<sup>1</sup>, Shingo Miura<sup>1</sup>, Rie Kuroha<sup>1</sup>, and Taro Toyota<sup>1,2</sup>

**【序】** 近年、非平衡分子システムの一つとして、マイクロメートルサイズの油滴が界面活性剤水溶液中で自ら駆動する現象（自己駆動）が注目されている。この自己駆動の原動力は次のように推定されている (**Fig. 1**)。油滴表面で界面活性剤分子が不均一に吸着すると、疎の界面へ向けて界面自由エネルギーの勾配が形成されるため、バルクの界面活性剤分子が新たに吸着するだけでなく、界面の不均一状態を緩和するように密に吸着した界面活性剤分子も界面上を動くことで、界面近傍の油分子も流動する（マランゴニ流）。このとき油滴の内部では、界面近傍の分子が密に集まる領域が形成されるため、その密な領域から疎の領域に向かう流動が生じ、流動が一つの対流に成長すると、油滴が駆動する。このような推定機構をもとに我々は、*n*-ヘプチルオキシベンズアルデヒド (**HBA**) の油滴へ、塩基性下でエステル結合を有するカチオン界面活性剤を添加すると、その加水分解の進行によって、油滴が長時間自己駆動することを見出している<sup>[1]</sup>。しかし、油滴の運動モードを制御するまでには至っていない。そこで本研究では、界面活性剤分子の油滴表面への吸着状態が異なることで油滴の運動モードが変化することを期待して、親水基と疎水基を2つずつ有し、親水基をリンカーで結合させたジェミニ型カチオン界面活性剤に着目した。リンカーの分子構造が異なるジェミニ型カチオン界面活性剤は、水面上で異なる吸着構造をとることが知られている<sup>[2]</sup>。以上から本研究目的を、異なるリンカーを有するジェミニ型カチオン界面活性剤を用いて、油滴の運動モードおよび駆動時間を制御することとした。

**【実験方法】** 室温において、0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7) を用いて10, 30, 50 mMに調製したジェミニ型カチオン界面活性剤**nG12** (n = 4, 8, 12) の水溶液 (200 μL) に**HBA** (0.04 mmol) を加えて軽く振とうし、観測試料とした。試料分散液を65 μLとり、密閉したプレパラートを作製して、位相差顕微鏡により観測した。

**【結果と考察】**

10, 30, 50 mMに調製した各々のジェミニ型カチオン界面活性剤が溶解しているリン酸緩衝液中で観測された油滴の運動モードを**Table 1**に示



**Fig. 1** Schematic model of the initial stages in oil droplet movement.



す。界面活性剤濃度が10 mMでは、**4G12**存在下で油滴の自己駆動が認められたものの、**8G12**および**12G12**では認められなかった。一方、30 mMの条件では、**4G12**存在下で油滴は自己駆動したが、**8G12**では自己駆動せずに静止した油滴が、**12G12**では油滴から変化した分子集合体の融合現象がそれぞれ観測された。また、50 mMの場合には**4G12**および**8G12**存在下で油滴の自己駆動が、**12G12**存在下では分子集合体の融合が認められた。このことから、ジェミニ型カチオン界面活性剤のリンカーのメチレン数が油滴の運動モードに顕著な影響を与えることが示された。

この原因を考察するため、各界面活性剤について0.1 M リン酸緩衝液に溶解した際の表面張力を測定することで、界面活性能の評価を行った。**Table 2**に示した臨界凝集濃度CACでの表面張力 $\gamma_{CAC}$ および分子占有面積 $A_{min}$ の結果から、**4G12**は他の2つに比べて表面で疎水基を広げて配向しやすく、一方、**12G12**は表面でリンカーが折りたたまれ密にパッキングしやすいことがわかった。以上から、油滴が自己駆動する際には、**4G12**や**8G12**のジェミニ型カチオン界面活性剤分子が油滴表面で疎水基を界面に広げた状態で配向しているものと推測される。これにより、界面活性剤分子**4G12**または**8G12**と**HBA**分子との間の分子間相互作用が強くはたらくことで、界面張力の不均一化に伴う油滴内の流動が発生しやすくなり、油滴が自己駆動するものと考えられる。

また、**Table 2**のCACの結果から、**12G12**はリン酸塩によって第四級アンモニウム塩の正電荷が遮蔽されることで、**12G12**分子の疎水性がきわめて高くなっていると言える。そこで、動的光散乱(DLS)型粒度分布計によって50 mMの**12G12**を溶解したリン酸緩衝液中での分子集合体の粒径を測定したところ、粒径4~10 nmの比較的小さい分子集合体を形成することがわかった (**Fig. 2**)。この結果は、**12G12**がリン酸緩衝液中で相分離せずに、熱的に安定なミセル様の分子集合体を生成することを示している。したがって、そこに油滴を添加すると、油滴は**12G12**と混和して分子集合体へ変化するのみならず、さらに融合する分子集合体間でも**12G12**が特異的にふるまうことが示唆された。

このように、ジェミニ型カチオン界面活性剤リンカーのメチレン数の違いは油滴の界面張力変化および分子集合体の形成能の双方に影響を与えるものと考えられ、非平衡分子システムのダイナミクスの観点から大変興味深い。

[1] T. Banno *et al.*, *Langmuir* **2012**, 28, 1190-1195.

[2] R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 248, 203-220.

**Table 1** Dynamics of HBA oil droplet.

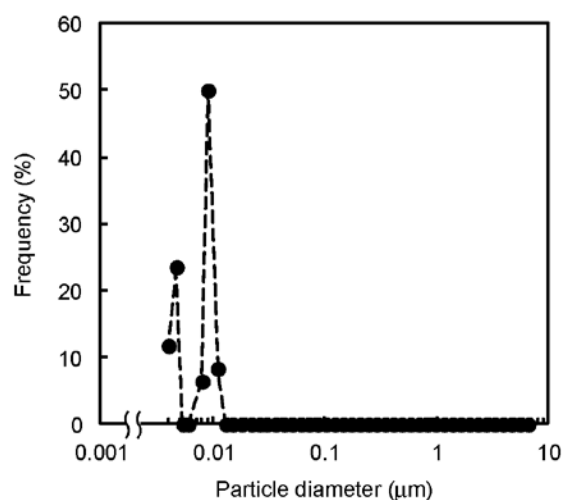
Surfactant	Lasting time (min)		
	10 mM	30 mM	50 mM
<b>4G12</b>	15	52	>60
<b>8G12</b>	---*	---*	43
<b>12G12</b>	---*	fusion	fusion

\*not self-propelled

**Table 2** Surfactant properties of gemini-type surfactant.

Surfactant	CAC* ( $\mu\text{M}$ )	$\gamma_{CAC}$ (mN/m)	$A_{min}$ ( $10^2 \text{ nm}^2$ )
<b>4G12</b>	64.1	39.1	194
<b>8G12</b>	14.7	38.6	112
<b>12G12</b>	1.52	35.8	75.0

\*critical aggregation concentration



**Fig. 2** Particle size distribution of **12G12** solution (50 mM) as measured by DLS.

1D08

## Raman spectroscopic applications: from physics to biology and medicine

(Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science) Siva Umapathy

Contemporary laser research includes the development of laser spectroscopic techniques to understand the microscopic structural aspects in materials, chemicals or biology. In particular, laser Raman spectroscopy, which provides bond specific information, has attracted considerable attention. Over the last decade, many nonlinear Raman techniques, such as Coherent Anti-Stokes Raman scattering (CARS), picosecond Optical Kerr-Gate Raman and Stimulated Raman scattering (SRS), have been developed to obtain molecular structural and dynamical information with a good signal to noise ratio and with efficient fluorescence rejection compared to conventional Raman spectroscopy. Yet, these methods suffer from some difficulties such as signal distortion due to non-resonant structure less background in CARS, incomplete fluorescence elimination adding to noise in Kerr-Gate effect and experimental complexity. We have developed a nonlinear technique, which we refer to as “Ultra-fast Raman Loss Spectroscopy (URLS)” that has many unique advantages over other methods. URLS is an analogue of SRS but more sensitive. It involves the interaction of the two laser sources, *viz.* a picosecond (ps) pulse and a femtosecond white light (WL), with a sample leading to the generation of loss signal on the higher energy (blue) side with respect to the wavelength of the ps pulse unlike the gain signal observed on the lower energy (red) side in SRS. These loss signals are at least 1.5 times more intense than SRS signals. Also, the very prerequisite of the experimental protocol for signal detection to be on the higher energy side by design eliminates the interference from fluorescence, which appears on the red side. Unlike CARS, URLS signals are not precluded by non-resonant background under resonance condition and also being a self-phase matched process is experimentally easier. Thus, the rapid data acquisition, natural fluorescence rejection and experimental ease ascertain Ultra-fast Raman loss scattering (URLS) as a unique valuable structure determining technique.

In the second part, we would highlight the fundamental and applied research in biophotonics, with particular emphasis to biology and medicine. For example, in biology, the ability to use laser microscopy down to one micrometer resolution (in some cases even to diffraction limit) provides access to the nucleus in a single cell. Thus one can learn about the molecular constituents and therefore monitor the dynamical process in cell functioning, albeit, the processes are slow. Similarly, in medicine, examples, include, microscopic studies on brain and tissues etc, would be discussed.