

(神戸大・分子フォト¹, 神戸大・研究環²) 古田康一¹, 冬木正紀², 和田昭英¹

Observation of Two-Photon Excitation Reaction of DTTCI

(Kobe Univ.) Koichi Furuta, Masanori Fuyuki, Akihide Wada

【序論】超短パルスレーザーを分子に照射すると、通常の1光子励起過程とともに、より高励起状態に遷移する多光子励起過程も並行して起こる。多光子励起は1光子励起とは異なる対称性を持つ状態や高励起状態への励起が可能になるために、1光子励起とは異なる反応効率・反応選択性が期待される [1, 2]。多光子励起を利用した光化学の対象としては、光反応ダイナミクスのひな型として広く研究されているシアニン色素のトランス-シス光異性化反応が挙げられる。本研究では、シアニン色素の一種である DTTCI の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に共鳴するフェムト秒パルスを使って、DTTCI の光異性化反応における多光子過程の果たす役割と多光子過程を使った反応制御の可能性について、通常の過渡吸収法に加えて多光子過程の検出に有効な手法である2パルス相関法を用いて検討した。

【実験】光源には、チタンサファイア再生増幅器から得られるフェムト秒パルス(時間幅:約120fs, 中心波長:794nm)を用いた。出力パルスの約20%をビームスプリッターで取り出して水フローセルに集光照射して白色光を発生させ、得られた白色光を過渡吸収検出のためのプローブパルスに用いた。残りのパルスを等分して2パルス相関に用いる2つの励起パルスとした。通常の過渡スペクトル測定には、2つの励起パルスの片方のみを励起パルスとして用いた。試料には、シアニン色素 DTTCI のメタノール溶液(0.2mM)を液膜状のジェット(膜厚:約0.3mm)にしたものを用いた。

【結果と考察】図1に、プローブパルスの遅延時間が5nsの場合に得られる通常の過渡スペクトルを示す。図より、760nm付近をピークとする基底状態の吸収のブリーチングに加えて、520nmと820nm付近に過渡吸収が観測された。プローブパルスの遅延時間(5ns)は trans 体の S_1 状態の寿命である1.2ns[3]よりも十分に長いので、観測された過渡吸収は trans 体の S_1 状態からの過渡吸収ではない。過去の報告で、DTTCI は cis 体の吸収ピークが trans 体の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収よりも長波長側の820nm付近[4]に現れ、 $T_n \leftarrow T_1$ 吸収のピークはそのさらに長波長側の860nm付近[4]に弱く現れることが報告されている。さらにDTTCI は項間交差が起きにくいシアニン[5]であることから、820nmに観測されている過渡吸収は、主として光異性化によって生じた cis 体による吸収であると考えられる。520nmの過渡吸収に関しては、DTTCI と同じ共役鎖長を持つシアニンの一種である indocyanine green

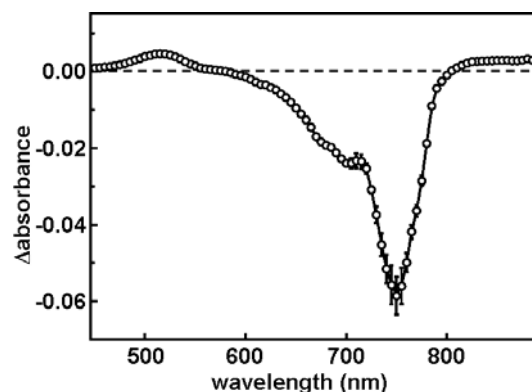


図1. 800nm 励起による過渡吸収スペクトル (probe delay = 5 ns)

(IR125)において、共役構造が途切れた光誘起 Leuco 体の吸収が 540nm 付近にあることが報告[6]されている。このことから、520nm 付近に観測されている過渡吸収も光誘起 Leuco 体による吸収であると考えられが、詳細に関してはさらなる測定が必要である。そこで、本研究では820nmに観測された cis 体の生成過程についてさらなる検討を加えた。

図2には、観測された3つの過渡信号強度の励起強度依存性を示す。どの過渡信号も傾きが2の直線で励起強度依存性がよく再現されることから、2光子過程が関与した信号であることが分かる。また、白丸で現されるブリーチングに関しては、5mJ/cm²以下の励起強度では傾きが緩やかになって1光子過程の成分が顕著に現れていることから、今回観測されている以外にも1光子過程で生成している過渡種が存在していることを示唆している。

図2より、820nm の過渡吸収で表される cis 体の生成が主として2光子過程によることが明らかになったので、その励起過程について2パルス相関法により検討した。図3には、820nm の過渡吸収強度に関する2パルス相関測定の結果を示す。図3(a)より、主たる相関ピークは励起パルスの自己相関ピークよりも幅広いことがわかる。このことは、2光子励起における中間状態が実励起を経由しており、ピークの幅の広がりには中間状態の寿命を反映していると考えられる。そこで、左右対称な減衰指数関数とガウス関数のコンボリューションで得られるモデル関数を使ってフィットした結果、中間状態の寿命は 0.1ps 程度であることが分かった。また、図3(b)より、0.1ps の緩和以外に 5ps の時定数を持つ緩和も存在することが分かった。これら緩和過程の詳細や制御の可能性については発表で報告する。

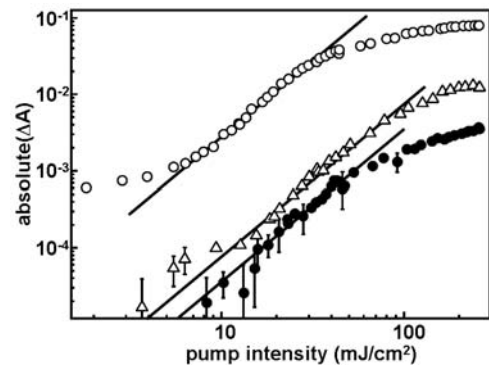


図2. 過渡信号の励起強度依存性。○ : 760nm, △ : 820nm, ● : 520nm。実線は傾き 2 の直線。

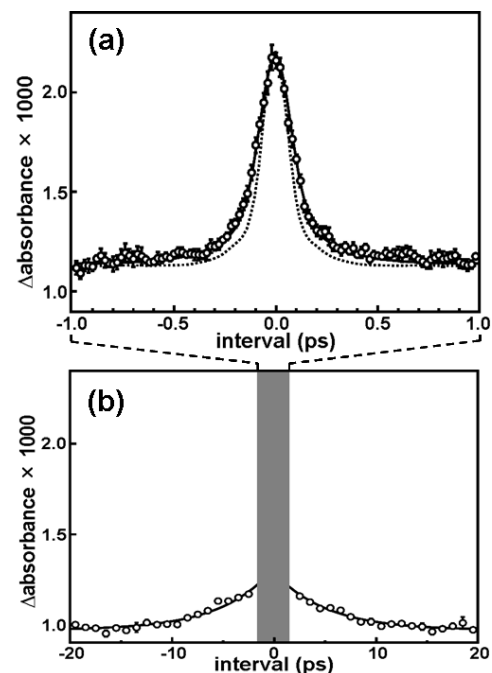


図3. cis 体による過渡吸収強度 (820nm) の 2 パルス相関 (白丸)。点線はポンプ光の自己相関波形。実線はモデル関数によるフィットの結果。ポンプパルス間隔の掃引領域 (a) ± 1 ps, (b) ± 20 ps

- 1] Y. Ishibashi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 2640 (2009).
- 2] M. Fuyuki, K. Furuta and A. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 45 (2011).
- 3] M. R. V. Sahyun and N. Serpone, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9877 (1997).
- 4] J. P. Fouassier, D. J. Lougnot and J. Faure, *Opt. Commun.*, **18**, 263 (1976).
- 5] Y. H. Meyer, M. Pittman and P. Plaza, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **114**, 1 (1998).
- 6] W. Holzer, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.*, **47**, 155 (1998).