

電子供与性溶媒中における Naphthacene 誘導体の 超高速電子移動に対する核波束運動の寄与

(阪大院・基礎工¹, JST さきがけ²)

○米田 勇祐¹, 南部 翔平¹, 竹内 英介¹, 長澤 裕^{1,2}, 宮坂 博¹

The effect of molecular vibration upon ultrafast electron transfer of
naphthacene derivative in an electron donating solvent.

(Osaka University¹, JST PRESTO²)

○Yoneda Yusuke¹, Nanbu Shohei¹, Takeuchi Eisuke¹,
Nagasawa Yutaka^{1,2}, Miyasaka Hiroshi¹

【序】電子移動(ET)反応については、溶媒和の効果を考慮した Marcus 理論が大きな成功を収めている。この理論を拡張し、分子振動の効果を取り入れたモデルが Jortner らによって提唱されているが[1]、分子内核波束運動が ET におよぼす影響について実験的に検証された例は少ない。そこで今回我々は、電子供与性溶媒中の 5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPN)の超高速 ET 反応について、フェムト秒過渡吸収測定を行った。この系は電子受容性分子が電子供与性溶媒に常に囲まれているため、拡散的な溶媒和よりも高速に電子移動が進行する。また、BPN は吸収スペクトルに明確な振動構造を持つため、励起波長を変化させることにより、励起状態の分子振動を選択的に誘起することができる (Fig. 1a)。電子供与性溶媒としては N,N-dimethylaniline (DMA)を用い、また DMA と同じ程度の極性を持つ非反応性溶媒として 1-chloronaphthalene (1-CN)を用い比較を行った。その結果、誘導放出中に励起状態のコヒーレントな核波束運動 (振動数 310 cm⁻¹) を観測し、その位相緩和速度が ET 反応によって加速されていることを見出した。

【実験】光源は再生増幅器付きのチタンサファイアレーザーであり、その出力をビームスプリッターで同じ強度の2つのビームに分割し、それぞれを2つの非同軸型光パラメトリック増幅器で波長変換した。その一方は励起光 (パルス幅約 20-25 fs)として使用し、もう一方はフッ化カルシウム板に集光し白色光を発生させた。白色光は ND フィルターによってさらに2つに分割され、観測光と参照光としてマルチチャンネルフォトダイオードアレイによって検出された。

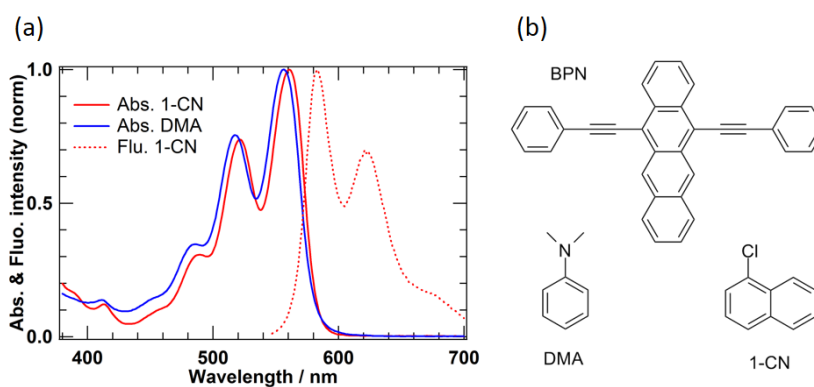


Fig. 1 BPN の吸収・蛍光スペクトル(a)と、BPN, DMA, 1-CN の分子構造(b)。

【結果・考察】BPN の吸収・蛍光スペクトルと分子構造を示す (Fig. 1)。DMA 中では BPN の蛍光はほとんど観測されず、超高速電子移動によって消光されていることが示唆される。BPN の過渡吸収測定の結果を示す (Fig. 2)。1-CN 中では、ブリーチと誘導放出による負の信号のピーク波長(560-575 nm)が 310 cm^{-1} の分子内核波束運動によって強く変調されている。この振動は、誘導放出の振動構造(610-625 nm)でも観測されることから、励起状態と基底状態の両方に同様な振動数の核波束運動が誘起されていると考えられる。また、誘導放出の振動構造は 220 fs (0.65)と 3.6 ps (0.35)の二成分で長波長側へとシフトしており、これは、溶媒の慣性応答もしくは分子内構造緩和に起因するものと考えられる。一方、DMA 中ではブリーチ領域の負の信号に 240 fs (0.66)と 3.2ps (0.34)の減衰成分があるが、これらは超高速な電子移動によって誘導放出が消光されているためである。観測波長 590-640 nm においても、誘導放出が時定数 400 fs で長波長シフトすると同時に、超高速な電子移動によって誘導放出が消光されていることが確認できる。

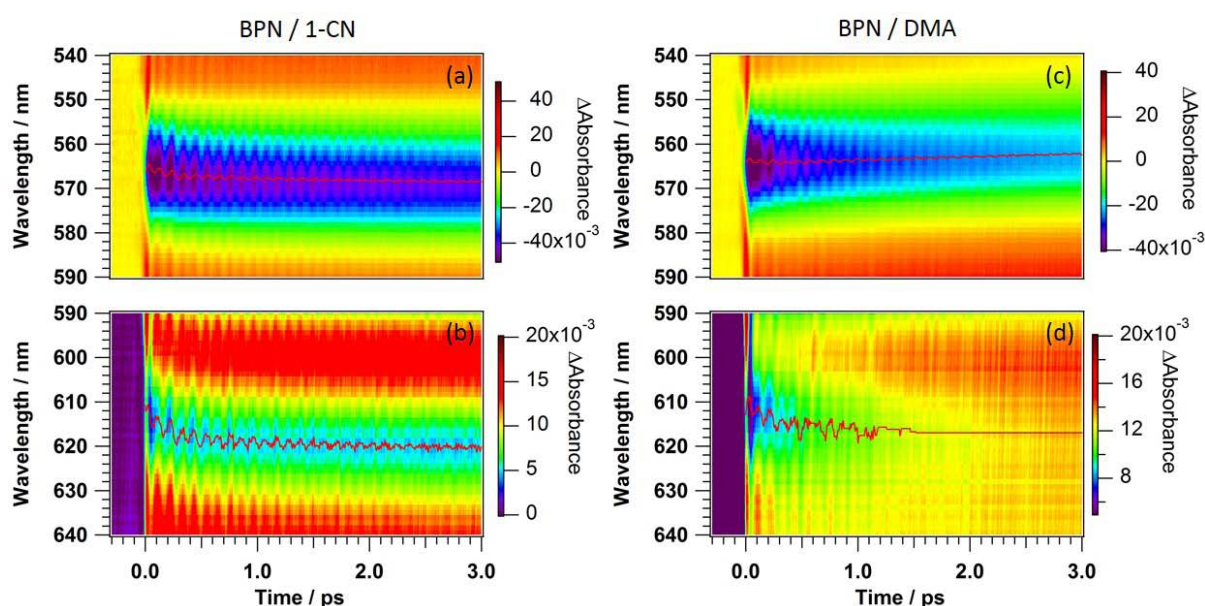


Fig. 2 BPN の 1-CN 中(a), (b)および DMA 中(c), (d)の過渡吸収スペクトル。赤の実線はピーク波長の軌跡を示す。

観測波長 630 nm における過渡吸光度の時間変化と振動成分のフーリエ変換スペクトルを Fig. 3 に示す。過渡吸光度の時間変化 (Fig. 3a)を比較すると DMA 中では 1-CN 中

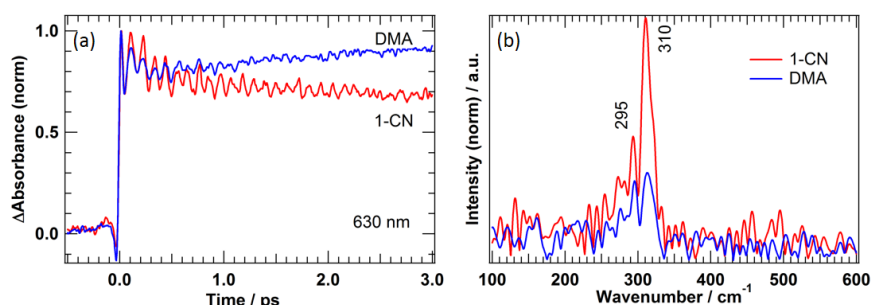


Fig. 3 BPN の観測波長 630 nm における過渡吸光度の時間変化(a)と、振動成分のフーリエ変換スペクトル(b)。

に比べて振動が抑制され、位相緩和が加速されていることがわかる。フーリエ変換スペクトル (Fig 3b)を比較すると、DMA 中では 310 cm^{-1} の振動が 295 cm^{-1} の振動に比べてより抑制されているため、この振動が電子移動反応によって強く影響を受けていることがわかる。講演では電子移動速度と振動の位相緩和速度、誘導放出の長波長シフトの速度との相関を議論する。

[1] J. Jortner and M. Bixon, J. Chern. Phys., 88, 167-170 (1988).