

ビアントリル誘導体の分子内電荷分離 反応で観測される超高速核波束運動

(立命館・生命科学¹, JST さきがけ², 阪大院・基礎工³)

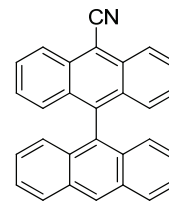
○長澤 裕^{1,2}, 竹内 英介³, 村松 正康³, 片山 哲郎³, 米田 勇祐³, 宮坂 博³

Ultrafast Nuclear Wavepacket Motion Observed for Intramolecular Charge Separation Reaction of Bianthryl Derivative.

(Ritsumeikan University¹, JST PRESTO², Osaka University³)

○Nagasawa Yutaka^{1,2}, Takeuchi Eisuke³, Masayasu Muramatsu³,
Tetsuro Katayama³, Yoneda Yusuke³, Miyasaka Hiroshi³

【序】 極性溶液中の断熱的な電子移動反応は、溶媒分子の揺らぎがドライビングフォースとなり、溶媒和ダイナミクスによって律速される。しかし、分子内再配向の寄与が大きい場合、電子移動反応は溶媒和ダイナミクスよりも高速で起こり得るとされる。そこで、我々は分子内振動が電子移動におよぼす効果について研究している。[1,2] 9,9'-bianthryl (BA)は分子内電荷分離(CS)反応を示すことで有名な分子であるが、2つの anthracene の中心を共有結合でつないだ対称的な構造をしているため、基底状態においては無極性である。そのため、溶媒の揺らぎによって引き起こされる対称性の破れが CS 反応のトリガーであるとされている。これに対し、その非対称な誘導体である 10-cyano-9,9'-bianthryl (CBA)は、電子吸引性の cyano 基を有するため、CS 反応のエネルギーギャップが BA よりも大きい。また、CBA は基底状態で約 5 Debye の電気双極子モーメントを有しているため、最初からある程度の溶媒和状態にある。よって、CBA はわずかな溶媒和により、BA よりも高速に CS が達成されることが予想される。そこで、我々は、BA と CBA の CS 反応について、フェムト秒過渡吸収(TA)スペクトル測定による比較を行ったところ、挙動の異なるコヒーレントな核波束運動をそれぞれ観測したので報告する。



10-cyano-9,9'-bianthryl
(CBA)

【実験】 再生増幅器付きチタンサファイアレーザー(Tsunami, Spectra-Physics)からの出力を、ビームスプリッターで等光量に分割し、それぞれを非同軸型光パラメトリック増幅器(TOPAS-White, Light Conversion)で波長変換した。中心波長 420 nm、半値全幅約 30 fs のパルスを励起光として使用し、中心波長 1000 nm のパルスをサファイア板に集光して白色光を発生させた。この白色光を ND フィルターでさらに 2 つに分割し、一方は観測光、もう一方は参照光として、それぞれマルチチャンネルフォトダイオードアレイ(PMA-10, Hamamatsu)で検出した。観測光の群速度分散を、励起光と観測光との間の光 Kerr 効果により測定し、TA スペクトルの補正に使用した。

【結果・考察】 フェムト秒 TA スペクトル測定の結果、CBA の CS 反応は 2 段階で起こることが判明した。その初期過程は溶媒の粘度に依存せず、フェムト秒の時間領域で起こり、その後のピコ秒領域

の過程は粘度に依存する。励起直後には、530 nm 付近に局在励起(LE)状態の TA バンドが現れているが、わずか 150 fs 後には、これが 670 nm の CS 状態のバンドに代わる。その時定数は、アセトニトリル溶液でも、高粘度のイオン液体中でも、50-60 fs 程度であった。このことは、CBA の CS 反応は溶媒和ダイナミクスに律速されず、分子内核配置の再配向によって、超高速に誘導されることを示唆している。粘度依存性のピコ秒領域の過程は、溶媒粘度に依存する拡散的な構造緩和、たとえば、中心 C-C 結合回りのねじれ運動等が関与している可能性がある。

イオン液体中の CBA の TA スペクトルを時間と波長に対して等高線プロットしたのが図 1 である。440-500 nm にかけて核波束運動による振動(波数:約 685 cm^{-1})が現れていることがわかる。この振動は

CS 反応の時定数より長く続くため、LE 状態ではなく CS 状態における核波束運動が誘起されていることがわかる。イオン液体が高粘度なため、拡散的な溶媒和はナノ秒の時間領域で起こるので、溶媒和が起こる前の CS 状態からの誘導放出が、短波長領域の 440-500 nm に現れている。核波束運動による振動の位相は波長に依存せず、誘導放出の強度のみが変調されている(amplitude modulation: AM)。CS 状態の波動関数は、LE 状態とイオン対の混合であるため、純粋な LE 状態よりも、CS 状態からの蛍光は強度が弱い。よって、CS 状態と LE 状態のあいだの振電相互作用(dynamic intensity borrowing)を通じ、核波束運動による蛍光の強度変調が起こっていると考えられる。

一方、図 2 のように、イオン液体中の BA の TA 等高線プロットにも振動が現れているが、その波数は約 395 cm^{-1} である。BA の場合、420 と 440 nm 付近に、誘導放出の振動構造の極大が現れ、1 ピコ秒以内にほぼ消失している。また、波数 395 cm^{-1} の振動は、長波長側と短波長側で位相が 180° 反転しており、誘導放出の強度ではなく、その振動構造の極大の波長が、時間とともに変調している(frequency modulation: FM)ことがわかる。これらの観測事実から、CBA の場合と異なり、BA では LE 状態からの誘導放出に核波束運動が現れていると結論した。

以上の実験結果より、CBA の CS 反応は、溶媒和ダイナミクスに依存せず、分子内振動準位を介在して起こり、その時定数は約 50-60 fs と超高速となる。その結果、CS 状態にコヒーレントな核波束運動が誘起されたと結論される。その後、ピコ秒～ナノ秒のタイムスケールで、CS 状態において構造緩和と拡散的な溶媒和が起こり、CS 状態は安定化され、反応は終結する。

[1] Y. Nagasawa, et al., *Chem. Phys.*, **442**, (2014) 68.

[2] Y. Yoneda, et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2015),

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.05.014>.

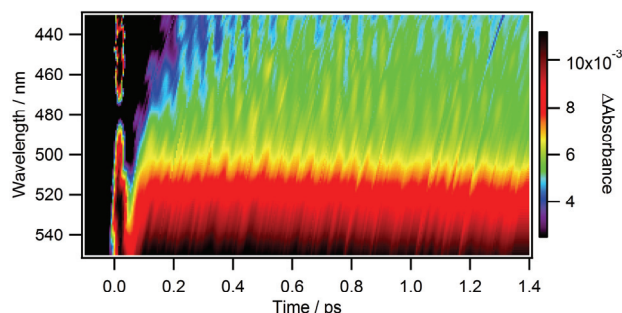


Fig. 1. Contour plot of the femtosecond TA spectrum of CBA in an ionic liquid, N,N-diethyl-N-methyl-N-(methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate (DemeBF₄).

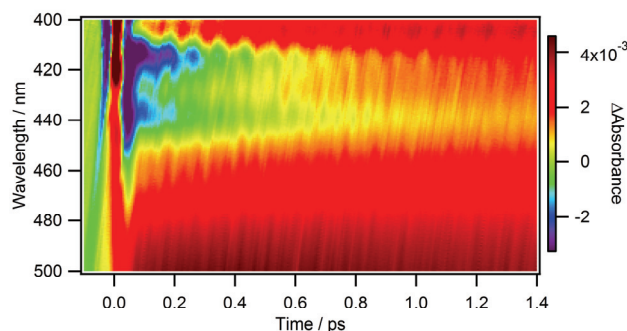


Fig. 2. Contour plot of the femtosecond TA spectrum of BA in an ionic liquid, DemeBF₄.