

2C15

2次元電子-振動分光法による Betaine30 の超高速ダイナミクスの観測

(立命館大¹, カリフォルニア州立大バークレー校², 分子研³)

○寺本 高啓¹, Thomas Oliver², Nicholas Lewis²,

Hui Dong², 石崎 章仁³, Graham Fleming²

Observation of ultrafast dynamics in Betaine30

by two-dimensional electronic - vibrational spectroscopy

(Ritsumeikan Univ.¹, U.C.Berkeley², IMS³)

○Takahiro Teramoto¹, Thomas Oliver², Nicholas Lewis²,

Hui Dong², Akihito Ishizaki³, Graham Fleming²

【序】

近年、超高速非線形分光法の一つである2次元分光法が盛んに行われている。この分光法からある特定の時間におけるポンプ光とプローブ光の両方の周波数領域における相関スペクトルを得ることができる。2次元分光法は主に2つに大別され、1つは複数の電子励起状態間の相関や電荷移動プロセスなどを解明する2次元電子分光法であり、もう1つは振動モード間の相関および振動ダイナミクスを調べる2次元振動分光法である。本講演で提案する2次元電子-振動分光法は、その中間に位置する分光法であり、電子遷移に伴う電子状態と振動モードの相関を解析することが可能な手法である。たとえば、図1の double-sided Feynman diagrams に示すように、電子状態（基底状態 g ならびに励起状態 e ）およびそれぞれの電子状態における振動の量子数 0 ($0'$) および 1 ($1'$) の4つの準位が関与する Rephasing 信号および Non-rephasing 信号を得ることができる。

本研究では、2次元電子-振動分光法により電子励起状態にある分子と溶媒環境との動的相関を解明するため、ソルバトクロミック分子である Betaine30 の超高速ダイナミクスを調べた。

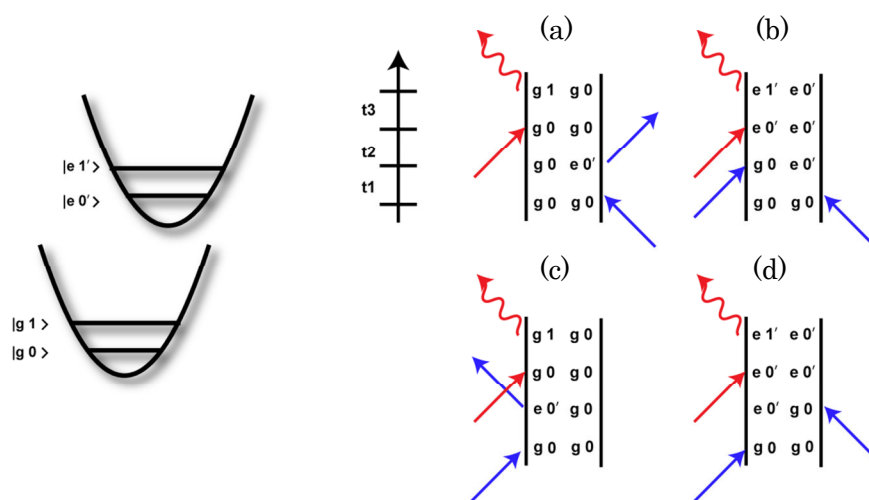


Fig1. Double-sided Feynman diagrams in two-dimensional Electronic-Vibrational spectroscopy. Rephasing pathways in the electronic (a) ground and (b) excited states, respectively. Non-rephasing pathways in the electronic (c) ground and (d) excited states, respectively. Blue: Visible pulse, Red: IR pulse

【実験】

再生増幅器からの出力を2つに分岐し、1つはポンプ光としての可視超短パルス（波長：550～750nm,パルス幅：20fs）を、もう1つはプローブ光としての赤外パルス（波長：3～7 μ m,パルス幅：80fs）の発生に用いた。発生した可視超短パルスは音響光学素子フィルター（Dazzler, fastlite）に導入され、パルス対の生成ならびにパルス対間の相対遅延時間 t_1 および相対位相（0, $2/3\pi$, $4/3\pi$ ）の制御が行われた。赤外プローブ光との相対遅延時間 t_2 は光学遅延ステージによって制御された。

ポンプ光対およびプローブ光は試料に非同軸で集光され、試料を透過したプローブ光はHgCdTe 検出アレイにより検出された。2次元電子-振動スペクトルは $3\times 1\times 1$ の phase cycling を行うことにより取得した。

【結果と考察】

Betaine30 分子の2次元電子-振動スペクトルを図2に示す。1400～1440 cm^{-1} に見られる振動モードが光励起後10ps以降に生成し、それと同時に1360 cm^{-1} 付近に見られる振動モードが消失するということが明らかになった。これらはBetaine30分子における電子励起状態での逆電荷移動反応に伴う分子構造変化であると考えられる。講演において詳細を議論する予定である。

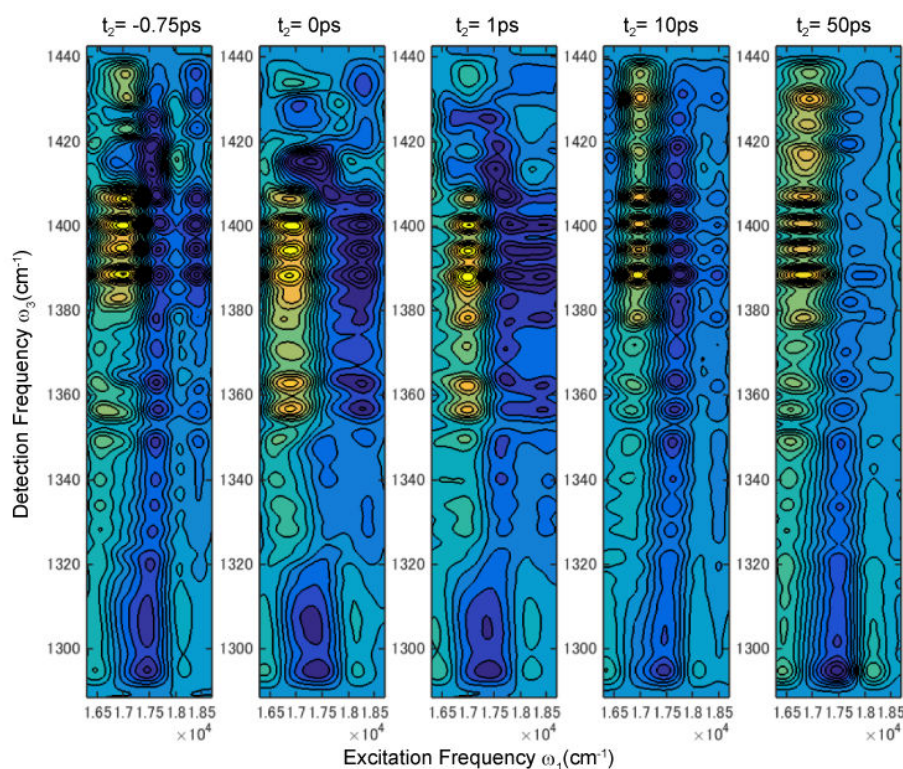


Fig.2. Two-dimensional Electronic-Vibrational spectra of Betaine30

- [1] T. Oliver, N. Lewis, G. Fleming, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 10061
- [2] H. Dong, N. Lewis, T. Oliver, G. Fleming, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 174201
- [3] N. Lewis, T. Oliver, H. Dong, G. Fleming, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 174202