

2P027

超高速電子移動反応と分子内核波束運動による ダイナミックスペクトル変調

(阪大院・基礎工¹, 立命館大・生命科学², JST さきがけ³)

○米田 勇祐¹, 南部 翔平¹, 竹内 英介¹, 長澤 裕^{2,3}, 宮坂 博¹

Ultrafast Intermolecular Electron Transfer Reaction and Dynamic Spectral Modulation by Coherent Nuclear Wavepacket Motion.

(Osaka University¹, Ritsumeikan University², JST PRESTO³)

○Yoneda Yusuke¹, Nambu Shohei¹, Takeuchi Eisuke¹,

Nagasawa Yutaka^{2,3}, and Miyasaka Hiroshi¹

【序】 溶液中の電子移動(ET)反応に関する Marcus 理論では、非断熱的な ET 反応においては拡散的な溶媒和ダイナミクスが律速過程となることが予測される。しかし、強い電子的相互作用を持つ ET 系では、Marcus 理論の予測を超える高速 ET 反応も実験的に観測されている。また光合成反応中心のフェムト〜ピコ秒の超短時間領域で進行する超高速 ET に対しては、分子内振動と電子状態の相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆されている [1]。一般に光誘起 ET では、有限の寿命を持つ励起状態で反応が進行する。そのため電荷分離状態を高収率に生成するためには、大きな ET 反応速度定数が必須となる。このような高速 ET 反応を支配する因子を抽出することは単なる基礎的過程としての興味のみならず、光エネルギー変換等の電子移動を利用する系の構築に対しても重要な知見を与える。このような観点から、我々は超高速 ET を示す系に対して研究を行ってきた[2,3]。今回は、電子供与性溶媒 N,N-dimethylaniline (DMA)溶液中における 5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPEN)の超高速 ET 反応系について、フェムト秒過渡吸収(TA)測定を行い、分子内核波束運動と超高速 ET 反応の関連性について研究を行った。この系では電子受容性の溶質分子である BPEN が電子供与性溶媒に囲まれているため、拡散的な溶媒和よりも高速に分子間 ET が進行することが期待できるとともに、溶質である BPEN は明確な振動構造を持つので、特定の振動準位間の遷移を選択的に励起・観測することができる。そのため、電子遷移の選択則から振動の対称性等の議論も可能であり、分子振動と ET の相関に関する詳細な知見を得ることを期待した。

【実験】 再生増幅器付きチタンサファイアレーザー(Solstice, Spectra Physics)の出力をビームスプリッターで同強度の2つのビームに分割し、それぞれを非同軸型光パラメトリック増幅器(TOPAS-White, Light Conversion)に導入して得られた出力光を光源とした。一方は励起光(中心波長 560 nm、パルス幅 20-25 fs)とし、もう一方(中心波長 1000 nm)はサファイア板に集光して白色光を発生させモニター光として用いた。白色光は反射型フィルターにより2つに分割し、一方は観測光として、もう一方は参照光として、マルチチャンネルフォトダイオードアレイによりそれぞれ検出した。励起光と観測光の光 Kerr 効果の測定結果に基づき、過渡吸収スペクトルの群速度分散を補正した。

【結果・考察】 Fig. 1にはBPEN/DMA系の過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。比較のため電子移動反応が進行しない

1-chloronaphthalene (1-CN) 溶液中の結果も示した。ここに示した590-640 nmの信号は、誘導放出(SE)の二つ目の振動構造に対応する。1-CN中では、SEが溶媒の慣性応答もしくは分子内緩和によって1 ps以内に長波長シフトしていることがわかる(Fig. 1a)。一方、超高速ET反応が起こるDMA中(Fig. 1b)では、ET反応によって数ピコ秒以内にSEが消光されているのが確認できる。また、どちらの溶媒中においても、過渡吸光度の時間変化は、 310 cm^{-1} (振動周期109 fs)の振動によって変調を受けていることが確認できる。この波長領域においては基底状態の吸収が存在しないため、観測された振動は励起状態の振動に帰属することができる。コヒーレントな核波束運動によるSEへの影響をより詳細に理解するため、Fig. 2にはSEのピークの過渡吸光度と波数を時間に対して三次元的にプロットした。この図では、SEの強度が強いほど過渡吸光度は小さい。非反応性溶媒の1-CN中(Fig. 2a)においては、ピーク強度とピーク波数の両方がコヒーレントな核波束運動によって変調を受けていることが確認できる。また、SEの強度は高波数側のFranck-Condon (FC)状態に近い領域ほど強く、分子内核波束運動や溶媒和、構造緩和によって低波数側にシフトするほどSE強度は弱くなる。一方、超高速ET反応が起こるDMA中(Fig. 2b)においては、極大波数は変調されるが、強度変調はほとんど起こっていないことがわかる。このことは、エネルギーの高いFC領域に存在するポピュレーションが超高速ET反応によって即座に消光されていることを示している。また、BPENとDMA間の強い相互作用によって電気双極子モーメントも変化し、蛍光強度の変調に影響をおよぼしている可能性がある。講演では、量子化学計算によって得られたBPENの振動モードと、ET反応との関連性を含めて議論を行う。

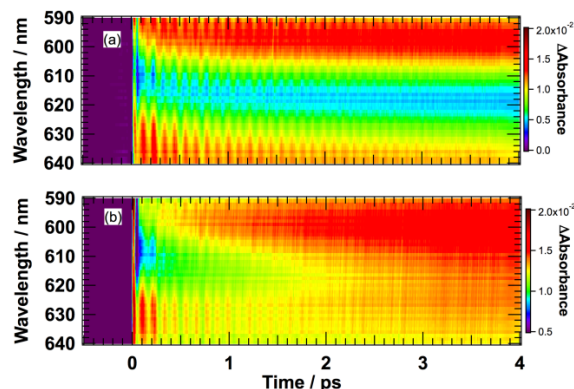


Fig. 1. Contour plots of transient absorbance of BPEN in (a) 1-CN and in (b) DMA.

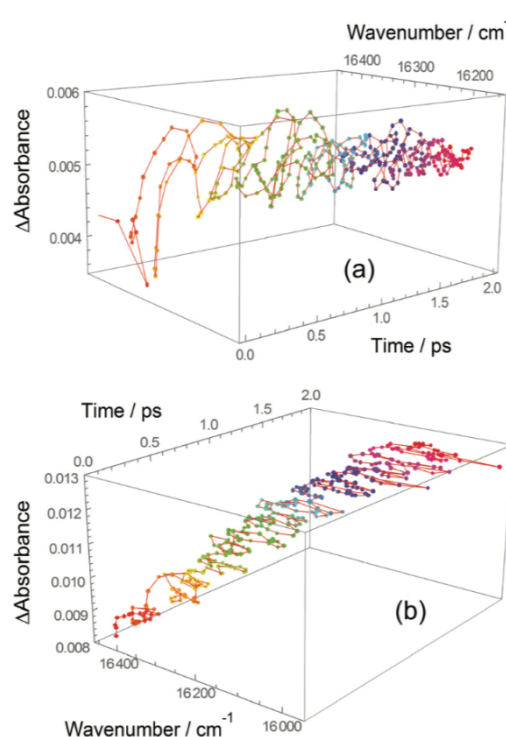


Fig. 2. Time evolution of transient absorbance at the second maximum of SE spectrum of BPEN in (a) 1-CN and in (b) DMA plotted against peak wavenumber and time.

[1] F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, et al., *Nature Chemistry*, **6** (2014) 706.

[2] Y. Nagasawa, Y. Yoneda, H. Miyasaka, et al., *Chem. Phys.*, **442**, (2014) 68.

[3] Y. Yoneda, et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem>.