

4P001 赤外励起により過渡種を識別した蛍光スペクトル測定法の開発

(北里大理) ○加藤 凌太・石川 春樹

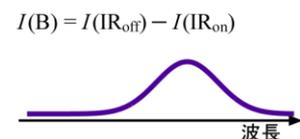
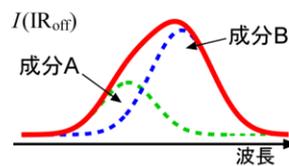
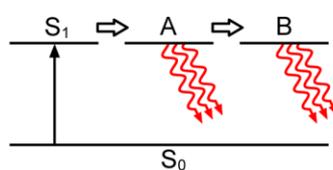
Discrimination of reaction intermediates in the fluorescence spectrum by IR excitation

(Kitasato Univ.) ○Ryota Kato, Haruki Ishikawa

【序】種々の光誘起による励起状態反応では、過渡種や生成物の蛍光スペクトルに基づいた議論が重要である。特に、励起状態分子内電荷移動(ICT)反応や励起状態プロトン移動反応では、大きくストークスシフトしブロードな蛍光を示すことが特徴であり、この蛍光に基づいて反応機構が議論されてきた。時間分解蛍光スペクトル測定では、スペクトルのシフトや波形の変化から反応の進行や過渡種の存在を調べることができるが、ブロードな蛍光と分子構造を直接結びつけることは難しい場合が多い。一方、気相、特に分子クラスターの反応では、試料の濃度が低いために、時間分解蛍光スペクトルの測定はしばしば困難となる。しかしながら、ポンプ-プローブ型の赤外分光を用いることで、光励起や光イオン化後のクラスター内溶媒分子移動が観測されている。それらの手法のうち、蛍光検出の場合には赤外励起による蛍光量子収率の減少を検出する。これは、赤外励起により、特定の状態すなわち過渡種の蛍光強度を選択的に弱くできるということである。そこで我々は、赤外励起により過渡種を識別した(以下、赤外ラベルとよぶ。)蛍光スペクトル測定により、過渡種の蛍光スペクトルと構造の情報を結びつけた測定手法を考案した。

【測定方法】図1に測定の原理を反応のスキームを併せて示した。ここでは、光励起により生成した S_1 状態から逐次的に2つの励起状態(AおよびB)が生成するものとする。(i) 赤外励起ラベルがない通常の場合、蛍光スペクトル測定ではAとBからの蛍光が重なったもの $I(IR_{off})$ が観測される。(ii) Bを赤外ラベルした場合、赤外励起によりBからの蛍光強度のみが減少する。したがって、得られる蛍光スペクトル $I(IR_{on})$ では、Aからの蛍光とBからの蛍光の相対強度比が(i)に比べて変化する。この差スペクトルをとると、Bからの蛍光 $I(B)$ を抽出することができ、さらに、 $I(B)$ に適切なスケールをかけて、元のスペクトル ($I(IR_{off})$ または $I(IR_{on})$) と差を取るとAからの蛍光 $I(A)$ を得ることが可能となる。

(i) 赤外ラベルなし



(ii) 赤外ラベルあり

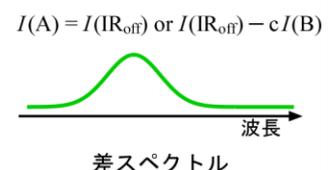
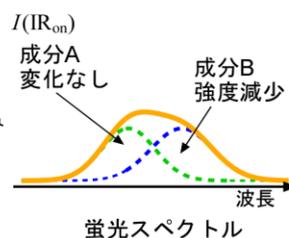
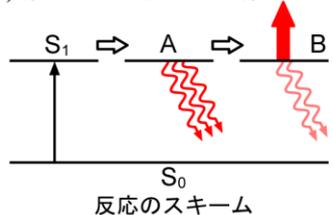


図1 赤外ラベルを用いた蛍光スペクトル測定の原理

【実験】本研究ではこの手法を、Ishikawa らが行った *p*-シアノフェニルペンタメチルジシラン(CPDS)の溶媒和クラスターにおける ICT 反応[1]に適用し、原理の検証を行った。図 2 に示したように、CPDS-H₂O クラスターは、電子励起の後、S₁ 状態から 2 種類の CT 状態 (CT1, CT2) が逐次的に生成することが報告されている。CT 蛍光も観測されているが、2 つの CT 状態からの蛍光は分離されておらず、この系は本研究で考案した分光法の検証に適している。2 つの CT 状態からの蛍光が分離できれば、ICT 反応に関する新たな情報を得ることができる。

実験は、既報の文献にある分散蛍光スペクトル[2]と過渡赤外スペクトル[1]の測定方法を組み合わせて行った。

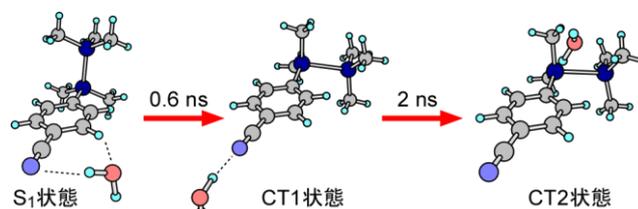


図 2 CPDS-H₂O の ICT 反応

【結果と考察】図 3 に CPDS-H₂O クラスターの S₁-S₀ 遷移 0-0 バンドを励起して得られた蛍光スペクトルを示した。(a)は、赤外ラベルなし、赤外ラベルありそれぞれの蛍光スペクトルである。本実験では CT2 状態の水分子の OH 逆対称伸縮振動バンドで赤外励起した。CT2 状態が生成する前の S₁ 状態からの蛍光強度は赤外励起の影響を受けないので、この強度を用いて規格化し、赤外ラベルの有無による差スペクトルを求めた。その結果が(b)のスペクトルである。この差スペクトルは CT2 状態からの CT 蛍光にあたる。この蛍光は非常にブロードで、(a)の 2 つのスペクトルとの違いはわかりにくい。しかしながら、さらに(b)と(a)の差を取った(c)の差スペクトルには CT1 状態からの蛍光に相当するバンドが現れている。CT1 蛍光は、CT2 蛍光に比べるとピーク位置が高波数側であり、幅も狭いことが明らかとなった。CT1 状態が過渡種で CT2 状態よりも基底状態との構造の違いが小さいことを考えると、妥当な結果であると思われる。

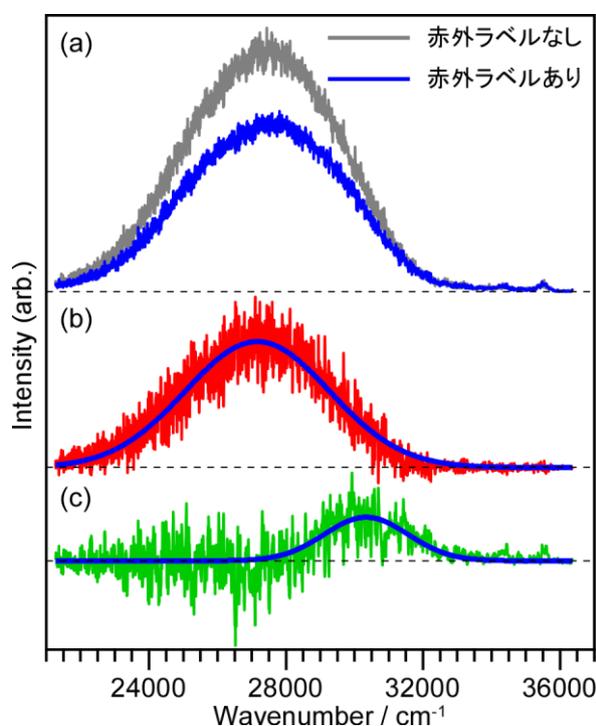


図 3 CPDS-H₂O クラスターの蛍光スペクトル

- (a) 赤外ラベルあり、なしの蛍光スペクトル。
- (b) CT2 蛍光に相当する差スペクトル。
- (c) CT1 蛍光に相当する差スペクトル。

これらの結果は、本研究の目的の「赤外ラベルにより過渡種を識別した蛍光スペクトルの測定」の成功を示している。現在、スペクトルの質の向上に向けて測定条件を検討している。

【謝辞】 CPDS の試料をご提供頂いた首都大学東京 瀬高 渉 准教授に感謝いたします。

[1] Ishikawa, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 117 (2007).

[2] Ishikawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 10781 (2003).