

2C11 時間分解X線吸収分光による鉄オキサレート錯体の光化学反応の研究

(京大院理¹, 理研², 東京農工大³, JASRI⁴, Univ. of Chem. and Tech.⁵)

○鈴木 俊法¹, 小城 吉寛², 小原 祐樹³, 片山 哲夫⁴, 鈴木 喜一¹, Liu Suet Yi², Bartlett Nathaniel², 倉橋 直也¹, 唐島 秀太郎¹, 富樫 格², 犬伏 雄一⁴, 矢橋 牧名², 三沢 和彦³, Slavicek Petr⁵

Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy of photochemical reaction of iron oxalate complex in aqueous solution

(Kyoto U., RIKEN, Tokyo U. of Agri. and Tech., JASRI, U. of Chem. and Tech.)

Toshinori Suzuki, Yoshihiro Ogi, Yuki Obara, Tetsuo Katayama, Yoshi-Ichi Suzuki, Suet Yi Liu, Nathaniel Bartlett, Naoya Kurahashi, Shutaro Karashima, Tadashi Togashi, Yuichi Inubushi, Makina Yabashi, Kazuhiko Misawa, and Petr Slavicek

X-ray absorption spectroscopy (XAS) interrogates inner-shell electrons strongly bound to nuclei, and it enables element-specific investigation of the electronic and geometrical structures of molecules. The ionization energy of an inner-shell electron, observed as the absorption edge, varies with the atomic number and exhibits a “chemical shift” that reveals the oxidation state and/or chemical bonding of the atom. Time-resolved XAS (TRXAS), which is based on the pump and probe method, utilizes the unique performance of XAS for studies of short-lived chemical species and transient states of matter. In this talk, we present a TRXAS study using SACLA with the total X-ray fluorescence yield (TFY) method. The focus of this work is the photochemistry of ferrioxalate, $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, in aqueous solution. Although the overall photochemical reaction of $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ in aqueous solution is known to be a photoreduction reaction, which is often expressed as $2[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{h}\nu \rightarrow 2[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, the elementary steps of this reaction have not yet been elucidated.

Figure 1 schematically shows our experimental setup for TFY-TRXAS. The sample is an aqueous 0.1 M solution of ammonium iron(III) oxalate trihydrate, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The solution was pressurized using a gradient-flow high performance liquid chromatography (HPLC) pump and was discharged from a fused silica capillary with a 50 μm inner diameter. The central photon energy of the hard X-ray pulse was tuned for the Fe K-edge by adjusting the accelerator conditions and the undulator of SACLA. The X-ray bandwidth was decreased to 1.3 eV (FWHM) using a Si(111) X-ray monochromator. The monochromatized X-ray beam was focused on the sample solution by a pair of Kirkpatrick-Baez mirrors, which produced a focal spot diameter of 1.5 μm . The repetition rate of SACLA was 30 Hz. The X-ray fluorescence from the sample was detected using a multi-port charge-coupled device (MPCCD) sensor. The 268 nm excitation pulse (100 fs) was the third

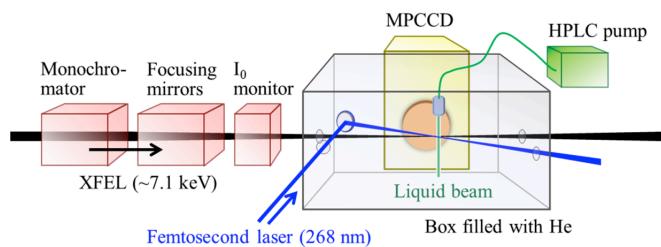


FIG. 1 Schematic diagram of our experimental setup.

harmonic of a Ti:sapphire laser, generated using two BBO crystals for frequency doubling and mixing. The pump beam was focused on the sample using an axisymmetric lens ($f = 300$ mm). The cross-correlation between the UV and X-ray pulses is estimated as 200 fs considering the timing jitter between SACLA and the synchronized laser, as well as an estimated UV pulse duration.

Figure 2(a) shows the observed X-ray absorption spectra of aqueous 0.1 M ammonium iron(III) oxalate trihydrate solution at selected pump-probe delay times. The spectra reveal a clear change upon UV irradiation, particularly in the region from the K-edge up to 7180 eV. The K-edge exhibits a distinct red-shift after the generation of transient species by the 268 nm pulse, which indicates that the K-edges of the transients are lower in energy than that of the parent. Figure 2(b) shows the difference spectra calculated from the observed spectra shown in Figure 2(a), obtained by subtracting the spectrum measured at -3 ps from those measured at positive time delays. Close examination of the blowup view of the K-edge region, presented as Figure 2(c), reveals that the magnitude of the red-shift of the K-edge subsequently diminishes within 3 ps. More detailed analysis of the time profiles yielded two time constants of 140 fs and 3 ps.

The most robust experimental observation is the red-shift of the Fe K-edge energy. We have estimated the K-edge energies (the binding energies of the 1s electron) of different species using DFT with a dielectric continuum model and concluded the product is Fe(II) complex. The EXAFS feature also suggested dissociation of a metal-ligand bond. From the experimental and theoretical results, we concluded that UV excitation induces a ligand to metal charge transfer to reduce Fe(III) to Fe(II), and then the C-C bond of the oxalate ligand dissociates. This produces CO₂ fragment first and subsequently CO₂⁻. Thus, finally [Fe(II)(C₂O₄)₂]²⁻ complex is created in 3 ps.

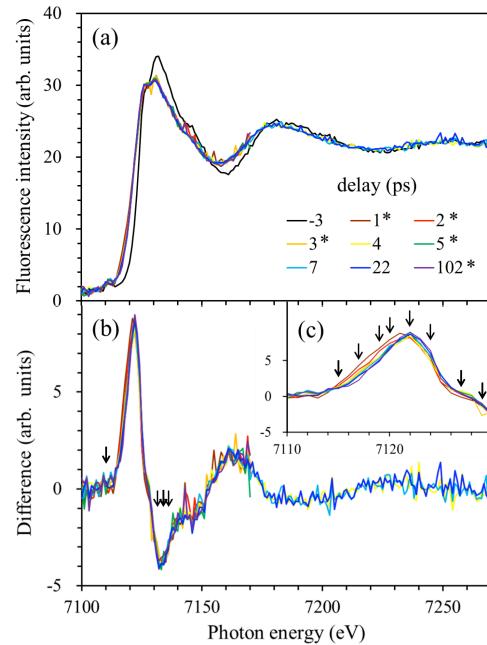


FIG. 2 (a) Time-resolved X-ray absorption spectra of an aqueous $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ solution observed at various time delays. The excitation wavelength is 268 nm. (b) Difference spectra between those obtained at positive delay times and that measured at a delay of -3 ps. (c) Expanded views of the reddest region of the difference spectra, revealing a blue-shift.

2C12 時間角度分解光電子分光法による
水和電子の励起状態ダイナミクスの研究

(京大院・理) ○唐島秀太郎, 山本遙一, 鈴木俊法

Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of the
excited-state dynamics of hydrated electrons

(Kyoto U.) ○Shutaro Karashima, Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki

<序>水和電子は電子が液体の水中に捕捉された化学種であり、その励起状態は分子への解離性電子付着に関与するという推測もある。そのため、量子論的な溶質が極性溶媒と相互作用する系として興味深いだけで無く、放射線化学や医学の観点からも重要である。水和電子の基底電子状態(以後 s 状態と称する)の電子束縛エネルギーや電子波動関数は、過去 5 年間の光電子分光法や量子化学計算によって徐々に正確な描像が明らかになってきたが、励起状態(p 状態)については未解明な点が多い^[1]。本研究では、p 状態から s 状態への内部転換過程をフェムト秒時間分解光電子分光法で追跡した。この内部転換過程は、90 年代から過渡吸収分光や量子化学計算によって取り上げられ、緩和時間が 1 ピコ秒以下で起こることは確定しているが、その機構が断熱的か非断熱的かで論争が続いている。また本研究では、内部転換を時間分解能 50 fs で実時間観測すると共に、光電子放出の角度異方性に注目して、p 状態と s 状態を区別することを試みた^[2]。我々は既に昨年、水和電子の s 状態からの光電子放出は異方性を示さないことを報告しているが、今回の研究の一つのポイントとして p 状態が角度異方性を示すかという点にあつた。

<実験> 0.3 M の NaBr 水溶液を直径 15 ミクロンの液体流として光電子分光装置に導入し、液体流に対して 3 つ (200 nm, 700 nm, 350 nm) のフェムト秒パルスを照射した。200 nm のパルスで Br⁻を CTTS (Charge transfer to solvent) 状態に励起して電子を脱離させ、s 状態の水和電子を生成した。次に、200 ps の遅延時間(Δt_{12})をおいて熱的に緩和させた後、700 nm のパルスを照射して水和電子を p 状態へ励起し、遅延時間(Δt_{23})を変えながら 350 nm のパルスで p 状態から電子を放出させた。700 nm および 350 nm のパルスの交差相関時間は 50 fs である。プローブ光(350 nm)の直線偏光を、電子の検出方向に対して平行あるいは垂直にして、光電子の放出角度異方性を測定した。電子の運動エネルギー(PKE)分布は、飛行時間型エネルギー分析器で測定した。

＜結果・考察＞ まず、図 1 に磁気ボトル光電子分光装置を用いて測定した PKE の 2 次元マップを示す。磁気ボトル装置は、光電子信号を全放出角度に対して積分した測定を行う装置であり、角度異方性を議論する前に全体像を把握するのに便利である。高 PKE 成分は 100 fs 以内に減衰しているが、低 PKE 成分は数百 fs まで強度が続いている。すなわち、図 1 には短寿命成分と長寿命成分が混在している。ここで長寿命成分は『p 状態内で溶媒緩和した状態』と『既に内部転換した後の s 状態の高振動状態』のいずれかであるが、この帰属を PKE だけから行うことは極めて難しい。そこで、次に光電子の検出立体角を 0.18 ステラジアンに制限した上で、probe 光の直線偏光を検出方向に平行 (0°) ならびに垂直 (90°) にした測定を行った（図 2）。その結果、高 PKE 成分が明らかな偏光依存性を示したのに対して、低 PKE 成分は偏光依存性を示さなかった。したがって、長寿命成分は s 状態の信号であると考えられる。また、この結果は内部転換が 100 fs 以下の時間で起こり、s 状態の高振動状態がサブピコ秒で減衰する断熱モデルを支持する結果である。

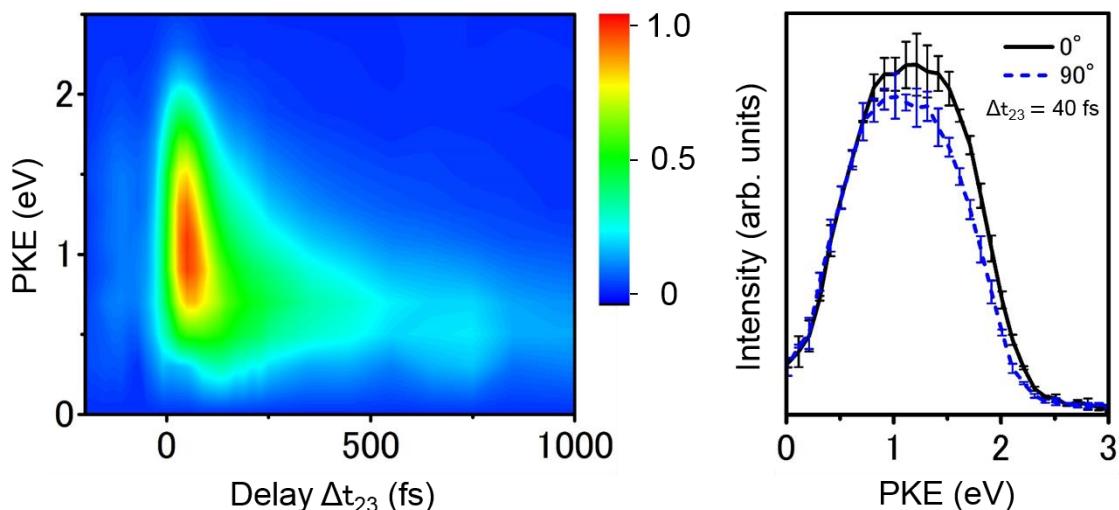


図1. 励起状態水和電子のPKE時間発展図

図2. 角度分解測定結果

[参考文献]

- [1] L. Turi et al., Chem. Rev. 112, 5641–5674 (2012).
- [2] Yo-ichi Yamamoto et al., Phys. Rev. Lett., 112, 187603 (2014)

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)

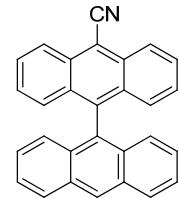
○長澤 裕^{1,2}, 竹内 英介³, 村松 正康³, 片山 哲郎³, 米田 勇祐³, 宮坂 博³

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ので、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】 再生增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いたため、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),

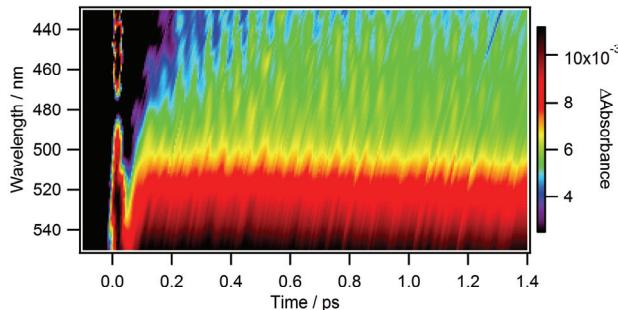


Fig. 1. Contour plot of the femtosecond TA spectrum of CBA in an ionic liquid, N,N-diethyl-N-methyl-N-(methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate (DemeBF₄).

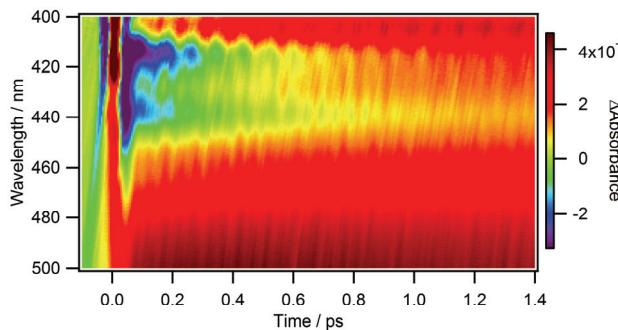


Fig. 2. Contour plot of the femtosecond TA spectrum of BA in an ionic liquid, DemeBF₄.

2C14

赤外ポンプ-プローブ分光法によるアルコール溶液中における溶質分子の回転緩和ダイナミクスに関する研究

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォトサイエンス研究センター²)

○奥田 真紀¹, 太田 薫², 富永 圭介^{1,2}

Dynamics of rotational relaxation of solute in alcohol solutions probed by infrared pump-probe spectroscopy

(1.Graduate School of Science, Kobe Univ., 2.Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.)

○Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta², Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】これまで、我々は振動プローブとしてアジ基（N₃基）を導入したアミノ酸誘導体の水溶液中における回転緩和ダイナミクスを赤外ポンプ-プローブ分光法により調べた。そして、N₃基の回転運動とN₃基が結合しているアルキル鎖の回転運動が協奏的に進行している可能性を明らかにした[1]。このような多数の回転軸が関与する回転緩和に関する知見は、タンパク質などの高分子化合物の構造ダイナミクスの理解において、非常に重要であると考えられる。しかし、多数の回転軸を持つ分子の溶液中における回転緩和ダイナミクスに関する詳細な実験は未だに行われていない。そこで、本研究では、1-アルコール（CH₃(CH₂)_nOH、n = 0 - 3）溶液中における3種のアミノ酸誘導体（図1；N₃-Ala、N₃-Pro、N₃-Nle）の回転緩和ダイナミクスの粘度依存性および温度依存性を調べた。図1に示すように、本研究で用いた3種のアミノ酸誘導体のN₃基近傍における構造柔軟性（構造自由度）は異なる。そのため、本研究で得られた回転緩和時間の粘度依存性あるいは温度依存性の比較から、N₃基近傍における構造自由度が観測されるN₃基の回転緩和に及ぼす影響に関する詳細な知見が得られると期待できる。

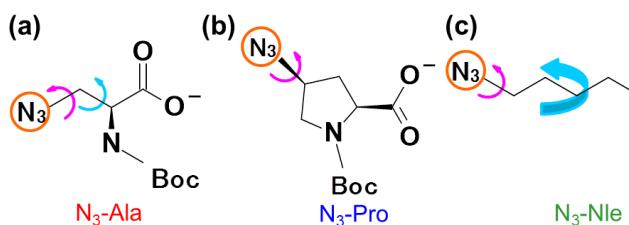


図1. 本研究において溶質分子として用いた(a)N₃-Ala、(b)N₃-Pro、(c)N₃-Nle。オレンジ線で囲んだ部分が振動プローブ部位である。

【実験方法】Ti:Sapphire 再生増幅器の出力から光パラメトリック増幅および差周波発生によりサブピコ秒の中赤外パルス光を得た。得られた中赤外パルスを二つに分け、ポンプ光とプローブ光とした。本研究では、偏光子を用いて試料を透過したプローブ光のポンプ光に対する平行成分および垂直成分（図2；S_{//}およびS_⊥）をMCTマルチチャンネル検出器で観測した。用いた中赤外パルス光の中心波数はN₃反対称伸縮振動モードのピーク波数付近（~ 2100 cm⁻¹）とした。また、1-アルコール溶液中におけるアミノ酸誘導体の回転緩和の温度依存性は温度可変赤外ポンプ-プローブ分光法により調べ、測定温度を283 Kから333 Kの範囲で変化させた。

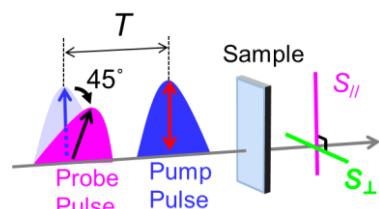


図2. 赤外ポンプ-プローブ分光測定の概略図。本研究ではプローブ光の偏光方向をポンプ光に対して45°傾けて試料に照射している。

【結果と考察】 図3に293 Kにおけるメタノール中のアミノ酸誘導体のN₃反対称伸縮振動モードの吸収スペクトルを示す。ピーク波数および半値全幅は、溶媒依存性のみを示した。

図4に293 Kにおけるメタノール中のアミノ酸誘導体の異方性減衰曲線を示す。ここで、Stokes-Einstein-Debye (SED) 理論によると、溶液中における分子の回転緩和時間 τ は式(1)で表され、溶媒の粘度 η 、温度 T および回転体の体積 V に依存する。

$$\tau \propto V\eta/k_B T \quad (1)$$

(1)式から、メタノール中におけるアミノ酸誘導体全体での回転運動は40 ps以上の時定数で進行していると評価できる。しかし、メタノール中におけるアミノ酸誘導体の異方性が SED 理論で予測される時定数よりも1桁以上速く減衰していることから、本研究で観測された異方性減衰に対するアミノ酸誘導体全体での回転緩和の寄与は小さいと考えられる。そこで、これらの異方性減衰曲線を2つの指数関数の和でフィッティングし、数ピコ秒の遅い時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ とサブピコ秒の速い時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ を得た。減衰成分の強度比から、遅い時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ はN₃基の回転運動(図1; 桃矢印)による回転緩和時間を表していると考えられる。また、この時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ は溶質分子に依存して大きく変化したことから、先行研究と同様、N₃基が結合しているアルキル鎖の回転運動(図1; 水色矢印)がN₃基の回転緩和において重要であると考えられる[1]。一方で、速い時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ は全ての溶質分子ではほぼ同じであった。ここで、回転運動を起こす部分に振動モードがある場合、時間初期において素早く減衰する成分が観測される[2]。したがって、この時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ はN₃基が関与する振動モードによる緩和成分を表している可能性が考えられる。

図5(a)に293 Kにおける1-アルコール溶液中のN₃-Alaの異方性減衰曲線を示す。また、図5(b)にブタノール中におけるN₃-Alaの異方性減衰曲線の温度依存性を示す。これらの異方性減衰曲線を2つの指数関数の和でフィッティングし、数ピコ秒の遅い時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ とサブピコ秒の速い時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ を得た。時定数 $\tau_{\text{Rot},1}$ は η あるいは η/T に対して線形に増加し、その比例係数には溶質依存性が見られた。これは、1-アルコール溶液中におけるN₃基の実効的な回転体積がそれぞれのアミノ酸誘導体によって異なることを反映していると考えられる。一方で、時定数 $\tau_{\text{Rot},2}$ も η あるいは η/T に対して線形に増加したが、その比例係数に溶質依存性は見られなかった。

講演では、1-アルコール溶液中におけるN₃-ProおよびN₃-Nleの実験結果をふまえつつ、本研究で観測された回転緩和ダイナミクスの分子論的解釈を議論する。

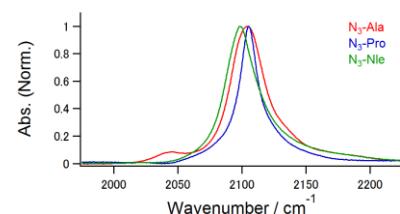


図3. 293 Kにおけるメタノール中のアミノ酸誘導体のN₃反対称伸縮振動モードの吸収スペクトル。

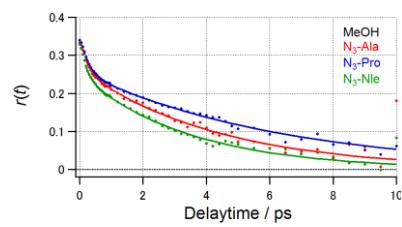


図4. 293 Kにおける1-アルコール中のN₃-Alaの異方性減衰曲線。(●)実験データ、(実線) フィッティング結果。フィッティングにより得られた時定数は以下のとおりである。

(N₃-Ala) $\tau_{\text{Rot},1} = 4.32$ ps, $\tau_{\text{Rot},2} = 0.20$ ps, (N₃-Pro) $\tau_{\text{Rot},1} = 6.33$ ps, $\tau_{\text{Rot},2} = 0.24$ ps, (N₃-Nle) $\tau_{\text{Rot},1} = 3.47$ ps, $\tau_{\text{Rot},2} = 0.19$ ps。

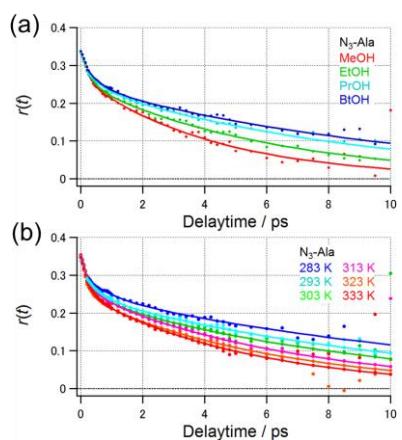


図5. (a) 293 Kにおける1-アルコール中のN₃-Alaの異方性減衰曲線。(b) ブタノール中におけるN₃-Alaの異方性減衰曲線の温度依存性。(●)実験データ、(実線) フィッティング結果。

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種である 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できる手法である。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。

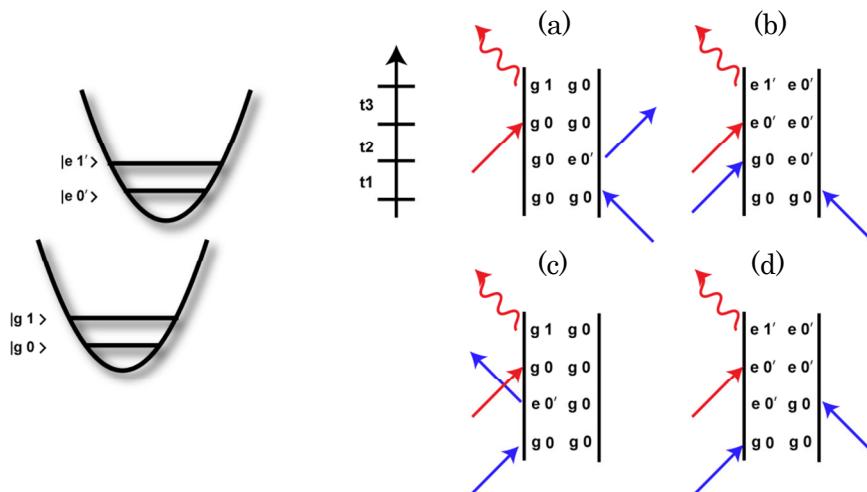


Fig1. Double-sided Feynman diagrams in two-dimensional Electronic-Vibrational spectroscopy. Rephasing pathways in the electronic (a) ground and (b) excited states, respectively. Non-rephasing pathways in the electronic (c) ground and (d) excited states, respectively. Blue: Visible pulse, Red: IR pulse

【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：3～7μm, 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。1400～1440cm⁻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。

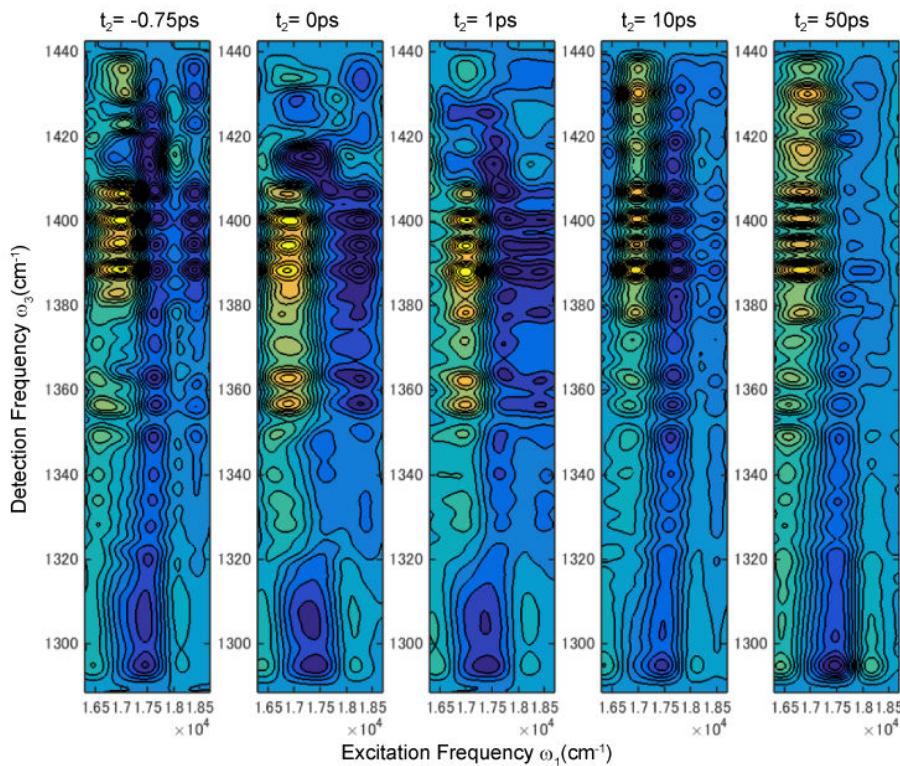


Fig.2. Two-dimensional Electronic-Vibrational spectra of Betaine30

- [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

時間分解赤外分光による遷移金属錯体光化学過程の解明

(さきがけ/JST¹, 東工大院理工²)

○恩田 健^{1,2}、田中 誠一²、向田 達彦²、船木 将孝²、丹野 恒平²

Elucidation of photochemical processes in transition metal complexes using time-resolved infrared spectroscopy

(PRESTO/JST¹, Tokyo Tech²) ○Ken Onda^{1,2}, Sei'ichi Tanaka², Tatsuhiko Mukuta², Masataka Funaki², Kyohei Tannno²

【序】近年、エネルギー問題や環境問題の解決のため化学的な手法を用いた様々な光機能性物質、例えば人工光合成や太陽電池、光触媒、光応答性物質などが盛んに開発されている。このような物質における光機能を正しく理解するためには、その複雑な形状中で広い時間領域にわたって起こる動的過程を実時間、その場観測する必要がある。そこで我々はこのような測定を目指して様々な超高速分光手段を開発し、粉体触媒や表面反応、有機結晶などに適用してきた[1]。本研究では、新たにこのような物質で広く用いられながら十分に分かっていない遷移金属錯体の光物理、光化学過程を時間分解赤外振動分光(TR-IR)で明らかにすることを試みた。特にそのプローブとして、このような錯体に広く用いられているヘテロ共役環状配位子の振動モード(1000–1700 cm⁻¹)に着目した。これまでの有機結晶を用いた我々の研究から、このような振動モードが局所的な電荷移動や構造変化の良いプローブになることがわかつている[2]。

【実験】測定は広帯域のフェムト秒赤外レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った。プローブに用いる中赤外パルス(時間幅 120 fs, 線幅 150 cm⁻¹)は、チタンサファイア再生増幅器の出力から光パラメトリック増幅(OPA)、差周波発生(DFG)により得た。ポンプ光も同様に再生増幅器の出力の一部を用い、第2高調波発生により 400 nm 光、または OPA および和周波発生(SFG)により 700–400 nm の光を得た。試料を透過した赤外光は、分光器で分散させた後、64 チャンネルの赤外検出器で同時検出を行った。この測定の時間分解能は 200 fs、エネルギー分解能は 3 cm⁻¹程度である。

【結果と考察】従来の金属錯体における TR-IR 測定は、赤外吸収が強く独立したピークを与える CO や CN 伸縮振動に限られており、より一般的な配位子であるヘテロ共役環状配位子の過渡振動スペクトルをきちんと測定し、帰属した例は無かった。そこでまず始めに、最も利用されている配位子のひとつであるジイミン配位子(bpy = 2,2'-bipyridine, bpm = 2,2'-bipyrimidine)の励起状態における振動スペクトル測定およびその振動ピークの基準振動モードへの帰属を行った。図 1 には [Ru(bpy)₂(bpm)](PF₆)₂ を KBr 法で測った基底状態の赤外スペクトル

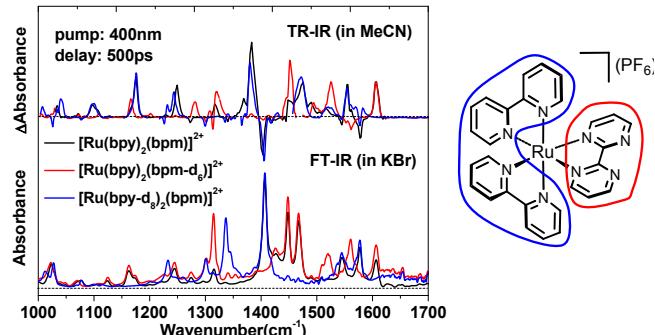


図 1. [Ru(bpy)₂(bpm)](PF₆)₂ の構造と基底状態および励起状態の赤外スペクトル、各色は異なる配位子を同位体置換したことを示す

ペクトルおよびそのアセトニトリル溶液に 400 nm の光を照射した後 500 ps の赤外吸収変化スペクトルを示した。ここで黒線は全ての水素が軽水素のもの、青線は bpy を重水素化したもの、赤線は bpm を重水素化したものである。このように同位体置換による波数シフトを考慮した上で、量子化学計算で得られた振動スペクトルと比較することにより、得られた全ての振動ピークを基準振動モードへ帰属することに成功した[3]。

次にこれらの結果を踏まえ、各ピークの時間依存性を調べたところ 1600 cm^{-1} 付近に存在するピークのみ他とは異なる振る舞いを示すことを見いだした[3, 4]。 1600 cm^{-1} のピークは図 2 に示したように 20 ps 程度で高波数シフトするのに対して、他のほとんど全てのピークは同図の 1610 cm^{-1} のピークと同様に波数シフトはせずに 20 ps 程度で強度が増大する。さらにこの時間変化を溶媒、配位子、励起波長、反応条件などを変えて測定することにより、 1600 cm^{-1} のみ異なる電子状態、すなわち中心金属励起状態(^3MC)に帰属され、他のピークが金属-配位子電荷移動状態($^3\text{MLCT}$)に帰属されることがわかった。金属錯体において ^3MC は、無輻射遷移や配位子交換反応を起こす前駆的状態と考えられており、この成果はそのような状態を分光学的に捉えた最初の例となる。

このように金属錯体における指紋領域の時間分解振動スペクトルを丁寧に観測することにより、その電子状態や動的過程の詳細を明らかにできることが明らかになった。そこでこれらの成果を踏まえさらに、人工光合成において水の酸化使われるルテニウム錯体(田中他 2P029)[5]、 CO_2 の還元に用いられるレニウム錯体(船木他 3P028)、有機ELの発光体として用いられるイリジウム錯体(丹野他 4P029)、スピンクロスオーバー鉄錯体(向田他 2P028)などの励起状態ダイナミクスを明らかにした。これらの詳細はポスターにて報告するが、その一例として図 3 にはレニウム錯体の結果を示した。振動スペクトル変化およびその帰属から電荷移動後、弱い $\pi-\pi$ 相互作用を介してフェニル基が 20 ps 程度かけて分子内回転する様子を捉えることに成功した。

【参考文献】

- [1] 恩田「分光研究」62, 213 (2013), 恩田「応用物理」83, 456(2014), 恩田他「日本物理学会誌」69, 531(2014).
- [2] Y. Matsubara, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 124711 (2011). N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, 116, 5892 (2012). N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, 117, 13187 (2013). K. Onda, et al. *Acc. Chem. Res.* 47, 3494 (2014).
- [3] T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.* 53, 2481 (2014).
- [4] K. Onda, et al. *Ultrafast Phenomena XIX, Springer Proc. in Physics*, 162, 475 (2015).
- [5] S. Tanaka, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* in press.

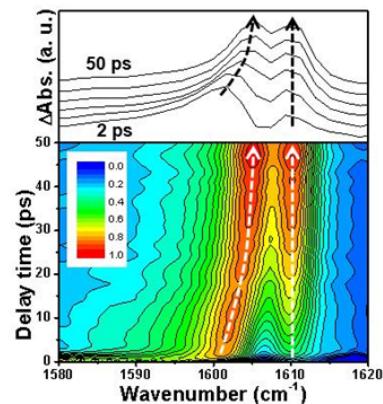


図 2. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 400 nm の光で励起した後のスペクトル形状変化

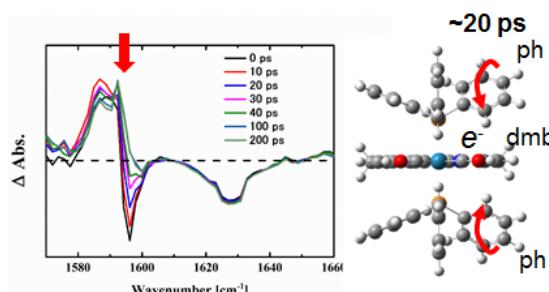


図 3. $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{p-FPH})_3\}_2]^+$ の時間分解振動スペクトルと得られた構造変化

このように金属錯体における指紋領域の時間分解振動スペクトルを丁寧に観測することにより、その電子状態や動的過程の詳細を明らかにできることが明らかになった。そこでこれらの成果を踏まえさらに、人工光合成において水の酸化使われるルテニウム錯体(田中他 2P029)[5]、 CO_2 の還元に用いられるレニウム錯体(船木他 3P028)、有機ELの発光体として用いられるイリジウム錯体(丹野他 4P029)、スピンクロスオーバー鉄錯体(向田他 2P028)などの励起状態ダイナミクスを明らかにした。これらの詳細はポスターにて報告するが、その一例として図 3 にはレニウム錯体の結果を示した。振動スペクトル変化およびその帰属から電荷移動後、弱い $\pi-\pi$ 相互作用を介してフェニル基が 20 ps 程度かけて分子内回転する様子を捉えることに成功した。

α -ポリチオフェンの時間分解近赤外分光：
 α -オリゴチオフェンとの比較による
電子状態ダイナミクスの検討

(学習院大・理) ○沖野隼之介、高屋智久、岩田耕一

Time-resolved near-infrared study on electronic dynamics of
 α -polythiophene: comparison with α -oligothiophenes
(Gakushuin Univ.) ○S. Okino, T. Takaya, K. Iwata

【序】

π 共役構造をもつポリマーは、 π 電子の非局在化に由来する電気的性質や光反応性を示すことが知られており、その代表的なものにポリチオフェンがある。溶液中のポリチオフェンでは、長鎖の構造であるほど分子の平面性が失われ、 π 電子の非局在化する範囲に限界があると予想される。しかし、実際に π 電子がどの程度まで非局在化しているかを明らかにすることは容易ではない。我々は、近赤外時間分解分光法[1]を用いて電子励起状態を観測することで、ポリチオフェンがもつ π 電子の非局在化長を推定することを可能にした[2]。本発表では、溶液中におけるポリチオフェンの電子励起状態の緩和過程を観測し、オリゴチオフェンとの比較を行った結果について報告する。

【実験】

ポンプ—プローブ法を用いた過渡吸収測定[1]を行い、溶液中におけるオリゴチオフェンおよびポリチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。重合度が3から8までのオリゴチオフェンおよび、ポリマーであるポリチオフェンの計7試料をそれぞれトルエンに溶かし、光路長2 mmのフローセル中に通して循環させた。

励起光には増幅されたTi:Sapphireレーザー出力の第二高調波パルス(波長400 nm)を、プローブ光には広いエネルギー幅を持つ白色光パルスの近赤外部(波長900—1550 nm)をそれぞれ用いた。白色光は、増幅されたレーザーパルスの自己位相変調によって発生させた。プローブ光を、試料の入ったフローセル、分光器、InGaAsアレイ検出器の順に導入し、時間分解吸収スペクトルのマルチチャンネル測定を行った。

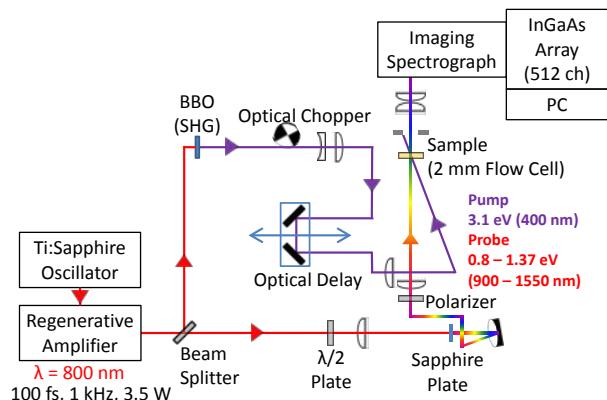


図1. フェムト秒時間分解近赤外分光計のブロック図。

【結果と考察】

紫外可視吸収スペクトルから求めた S_1 勵起に必要な遷移エネルギーと、近赤外過渡吸収のエネルギーを足し合わせて、 S_n 状態と基底状態のエネルギー差を求めた。このエネルギー差を、各オリゴマーの重合度の逆数に対してプロットした（図 2）。図中の測定点のほぼ全ては、4 個ある直線上のどこかに分布した。同じ直線上的点はそれぞれ類似した性質を持つ励起状態を示すと考えられる。重合度が大きくなるにつれて、 π 共役が伸長したことによる遷移エネルギーの低下がみられる。 S_1 状態では重合度 3 から 8 のオリゴマーについてエネルギーが系統的に減少していることが観測された。

重合度が 3 から 8 のオリゴチオフェンについては、第一励起状態からの時間分解吸収スペクトルにおける各ピークの位置に時間変化は見られなかった。重合度 3 から 7 までは重合度が大きくなるにつれて低エネルギー側に過渡吸収帯が移動する。しかし、重合度 7 と 8 についてスペクトルを比較すると吸収帯の移動はみられず、むしろ、重合度 8 のオリゴマーのスペクトルは重合度 6 のものと類似している。溶液中において励起状態の π 電子の有効な非局在化長は、最大でもチオフェン環にして 7 つ程度であることが示された。

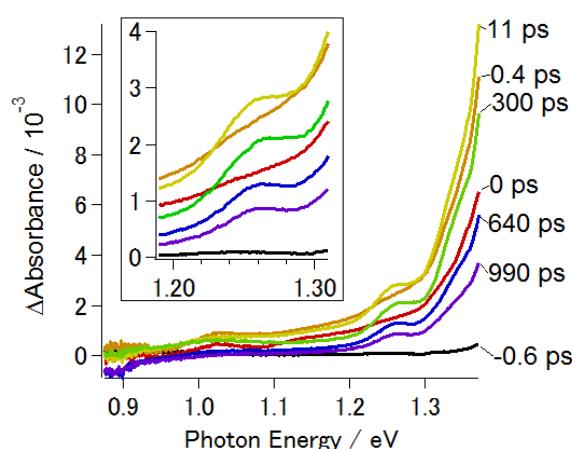


図 3. トルエン中におけるポリチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトル。

参考文献

- [1] T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 210.
- [2] S. Okino, T. Takaya, K. Iwata, *Chem. Lett.* in press. DOI:10.1246/cl.150330.
- [3] D. V. Lap, D. Grebner, S. Rentsch, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 107.

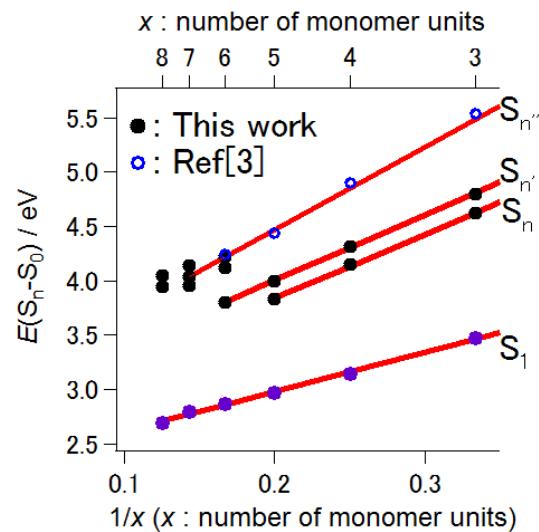


図 2. オリゴマーの重合度の逆数($1/x$)と、 S_n 状態のエネルギーの関係。

図 3 に、トルエン中におけるポリチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトルを示す。ポリチオフェンの時間分解吸収スペクトルにおいても、時間経過による吸収帯の位置の変化は見られなかった。励起後、時間とともに吸収帯の幅が小さくなつたが、これは振動緩和によるものと考えられる。幅の広かったピークは電子励起状態での振動緩和の進行とともに狭くなつていった。振動緩和がほぼ終了したと考えられる 10 ps 以降では、吸収帯の位置や幅に変化は見られなかつた。

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)励起ダイナミクスの溶媒依存性：
時間分解近赤外誘導ラマン分光による研究
(学習院大・理) ○高屋智久, 岩田耕一

Solvent dependence of excitation dynamics of poly(3-hexylthiophene)
studied by time-resolved near-IR stimulated Raman spectroscopy
(Gakushuin Univ.) ○Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】 ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は結晶状態において、光照射により効率良く電荷分離する。そのため、P3HT は π 共役高分子化合物の光電荷分離機構を理解するためのモデルとして盛んに研究されている。一方、有機溶媒に溶解した P3HT について、光照射による電荷分離状態の生成はこれまで観測されていない。近年、われわれはフェムト秒時間分解マルチプレックス近赤外誘導ラマン分光計[1]を用いて P3HT トルエン溶液の時間分解共鳴誘導ラマンスペクトルを測定し、電荷を持った励起状態が生成していることを示唆する結果を得た[2]。ここで、電荷を持った励起状態が実際に溶液中で生成するならば、P3HT の励起ダイナミクスが溶媒の極性や粘度に大きく依存すると予想される。本研究では、極性および粘度の異なる 4 種類の有機溶媒に P3HT を溶かし、フェムト秒時間分解近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルを計測して励起ダイナミクスの溶媒依存性を検討した。

【実験】 モード同期チタンサファイア発信器の出力を再生増幅器（波長 800 nm, パルス幅 100 fs）で増幅して用いた。増幅出力を 3 つに分け、それぞれポンプ光（波長 480 nm）、ラマンポンプ光（波長 1190 nm, 線幅 3 cm^{-1} ），プローブ光（波長 900~1550 nm）に変換した。ポンプ光を照射して試料を光励起した後、ラマンポンプ光とプローブ光を試料に照射して誘導ラマン散乱を発生させた。誘導ラマン散乱によるプローブ光の強度変化を InGaAs 検出器（512 素子）で測定した。

溶媒にトルエン、クロロホルム、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン（テトラリン）を用い、それぞれ 0.02 mg/mL の溶液を調製した。溶液を光路長 2 mm のフローセルに通して循環させ、光損傷の蓄積を防いだ。

【結果と考察】 P3HT のフェムト秒時間分解近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルを 4 種類の溶媒について記録した。結果を図に示す。全ての試料について、波数 1300~1500 cm^{-1} にきわめて幅広い誘導ラマンバンドが観測された。また、波数 710 cm^{-1} に鋭い誘導ラマンバンドが現れた。これらのバンドはそれぞれ光励起された P3HT の環 CC 伸縮振動および環 C-S-C 変角振動に帰属される。環 CC 伸縮振動バンドの形は光励起後 0.5 ps ではほぼ対称であり、極大位置はおよそ 1420 cm^{-1} と見積もられるが、時間が経

過するとバンド形が非対称となり、極大位置が 1370 cm^{-1} 付近に移動する。一方、環 C–S–C 変角振動バンドは時間の経過とともに強度の増大を示す。以上の変化が P3HT の近赤外共鳴ラマンスペクトルの電気化学的酸化による変化と同様であることから [3]、われわれは溶液中において P3HT の荷電励起状態が生成していると考えている。

誘導ラマンバンドの変化に要する時間は溶媒によって異なっていた。環 C–S–C 変角振動バンドの強度増大の時定数を見積もると、トルエン溶液で 17 ps、クロロホルムで <1 ps, *o*-ジクロロベンゼンで 18 ps、テトラリンで 63 ps であった。溶媒の誘電率は *o*-ジクロロベンゼン、クロロホルム、トルエン、テトラリンの順に大きく、粘度はテトラリン、*o*-ジクロロベンゼン、トルエン、クロロホルムの順に大きい。したがって、環 C–S–C 変角振動バンドの強度増大の速度定数は溶媒の極性が高いほど大きく、また粘度が低いほど大きくなる傾向を示している。この結果は、時間の経過により生成する過渡種が電荷を持った状態であり、その生成過程において主鎖のコンフォメーション変化が重要な役割を担っていることを示唆している。

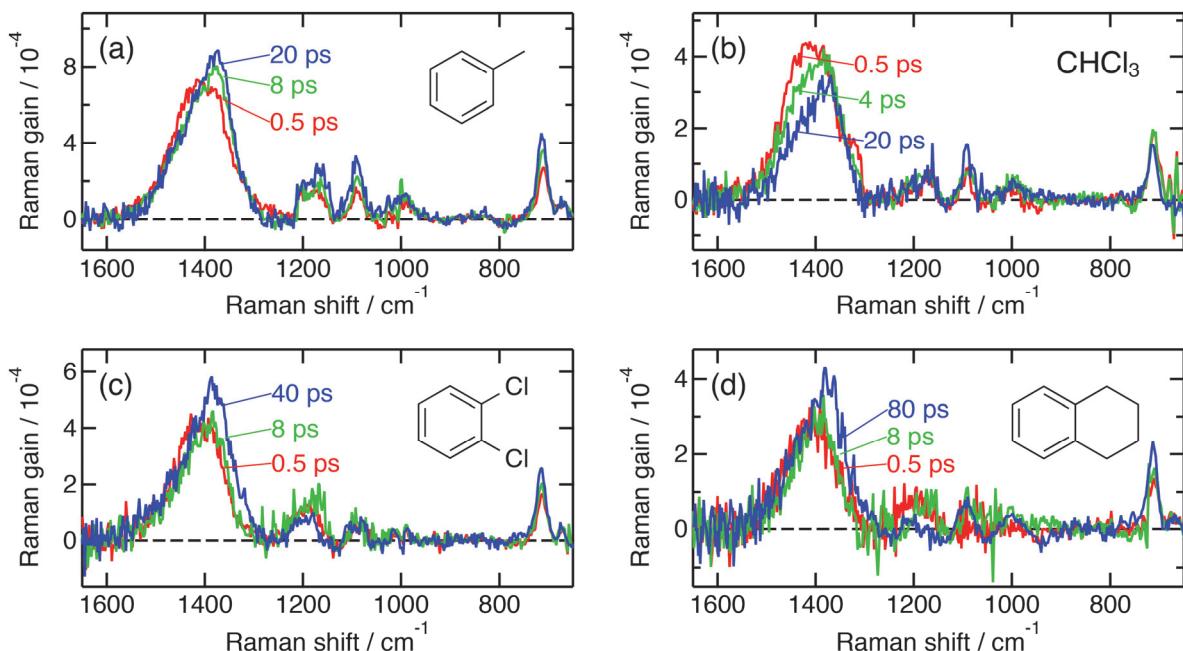


図 P3HT のフェムト秒時間分解近赤外共鳴誘導ラマンスペクトル。溶媒は (a) トルエン、(b) クロロホルム、(c) *o*-ジクロロベンゼン、(d) テトラリン。

【参考文献】

- [1] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [2] 高屋智久, 岩田耕一, 日本化学会第 95 春季年会, 4H3-14 (2015).
- [3] G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, and S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100**, 12532 (1996).

近赤外フェムト秒誘導ラマン分光法による無障壁反応における
構造分布ダイナミクスの観測

(¹理研・田原分子分光、²東工大・生命理工、³理研・光量子工学研究領域)

○田原 進也^{1,2}、竹内 佐年^{1,3}、大谷 弘之²、田原 太平^{1,3}

Structural distribution dynamics of barrierless reaction observed by near-IR
femtosecond stimulated Raman spectroscopy

(¹Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, ²Biomol. Eng., Tokyo Tech., ³ RIKEN
Center for Advanced Photonics)

○Shinya Tahara^{1,2}, Satoshi Takeuchi^{1,3}, Hiroyuki Ohtani², Tahei Tahara^{1,3}

【序】化学反応において、反応物と生成物はエネルギー一障壁により隔てられている。十分な熱エネルギーを得たわずかな反応物分子だけがエネルギー障壁を越え、ただちに生成物となる(図1左)。したがって反応物と生成物の間の「反応している」状態に分子は蓄積しないため、それを観測することは一般に困難である。一方、超高速光反応の中には障壁が無い反応経路を持つものがある(図1右)。この場合、分子集団は分子振動の時間スケールで一斉に構造変化を起こすと考えられる。したがって障壁が無い超高速光反応では「反応している」状態を観測できる可能性がある。この観測結果を一般の化学反応のダイナミクスの理解に繋げることができると我々は考えている。

シアニン色素 1,1'-Diethyl-4,4'-cyanine (1144C)は、光異性化反応を起こす分子として知られている(図2)。1144CのS₁状態のダイナミクスは、高粘度溶媒中で遅くなることが報告されている[1]。これはS₁状態の反応座標が、中央の炭素-炭素二重結合(C=C)のねじれ運動による、両端のキノリン環の間の二面角変化を含むことを示唆する。さらにS₁状態のダイナミクスの温度依存性から、S₁状態の反応経路に障壁が無いことが示唆される[2]。これらの報告に基づき、S₁状態の異性化経路には障壁が無いと考えられている。このような障壁が無い反応のダイナミクスを実験的に観測することにより、反応している分子の構造変化を連続的な描像で理解できること期待される。

我々のグループは以前、この分子のポンプ-ダンプ-プローブ分光測定を行った[3]。その結果、誘導放出キネティクスの波長依存性に基づき、S₁状態において異性化の進行とともに構造の分布が徐々に広がっている可能性が示唆された。さらにどのような構造が分布しているのかを明らかにするためには、振動分光の適用が必須である。

この分子の S₁-S₀ 誘導放出は近赤外領域に現れる。したがってこれに共鳴したラマン励起光を用いることにより、S₁状態のラマン信号を共鳴増強し、測定することができる。さらにラマン励起波長を掃引することにより、S₁状態の異なるポテンシャル領域に存在する分子のラマン信号を選択的に共鳴増強できるため、S₁状態の構造分布の情報が得られると期待され

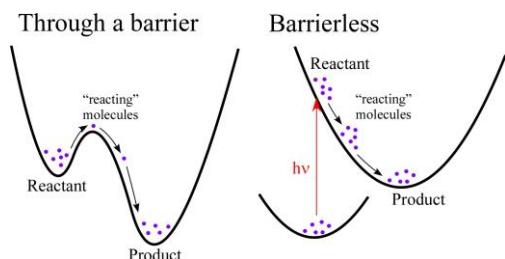


図1 左:障壁がある反応 右:障壁がない反応

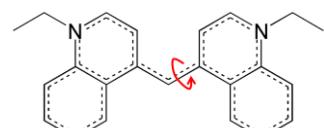


図2 1144C の分子構造

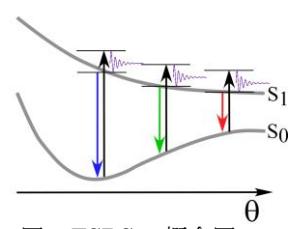


図3 FSRS の概念図

る(図 3)。そのような考えに基づき、複数の近赤外ラマン励起波長において 1144C のフェムト秒誘導ラマン分光(FSRS)測定を行った。

【実験】 フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力の一部を 400 nm 狹帯域光に変換し、光パラメトリック増幅器により得た近赤外狭帯域光(1100, 983, 902, 836, 780, 740 nm, FWHM $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$)をラマン励起光として用いた。残りを光パラメトリック増幅器に導入し、シグナル光の第二高調波(610 nm, 時間幅 $\sim 100 \text{ fs}$)を励起光として用いた。シグナル光の一部をサファイア板に集光し、近赤外超広帯域光を発生させ、プローブ光として用いた。これらを 1144C メタノール溶液(0.8 OD / 0.2 mm at 610 nm)に集光し、透過したプローブ光を分光し、反ストークス領域を CCD で検出した。

【結果】 ラマン励起波長 1100 nm で測定した FSRS スペクトルを図 4 に示した。S₀ 状態のラマンスペクトルとの対応から、1550-1600 cm⁻¹ のバンドを S₁ 状態のキノリン環伸縮振動に帰属した。このラマンバンドはサブピコ秒の時間スケールで高波数シフトを示した。この時間スケールは 1144C の中央の C=C ねじれ運動のそれに対応している。これは異性化が進行するにつれ、キノリン環の構造が除々に変化することを示唆している。

続いて遅延時間 0.1 ps においてラマン励起波長を掃引し、FSRS スペクトルを測定した(図 5a)。その結果、

ラマン励起波長が長くなるほどキノリン環伸縮バンドは高波数シフトした。前述の議論に基づき、このバンドが高波数に現れるほど中央の C=C ねじれが大きいと考えられる。したがって長いラマン励起波長では、よりねじれた構造に対応するポテンシャル領域が観測されていると考えられる。遅延時間 0.1 ps において、どのラマン励起波長でもこのバンドが観測されている。このことは S₁ 状態に励起された直後、構造分布が中央の C=C ねじれ方向に直ちに($<0.1 \text{ ps}$)広がることを示唆している。902 nm よりも長いラマン励起波長では、このバンドは時間とともに有意な高波数シフトを示した(図 5b, c)。このことはねじれた構造分布へと除々に移行したことを示唆している。その後、ラマン励起波長 740, 780 nm におけるラマン信号は、S₁ 状態寿命(1.3 ps)よりも速く減衰した(図 5d)。これはねじれの小さい分子が消失し、ほとんど全ての分子がねじれた構造に移行したことを見出す。このようにキノリン環の構造変化を通じ、1144C の障壁がない S₁ 状態ポテンシャル上における構造分布ダイナミクスを振動分光法によって観測することに成功したと考えている。

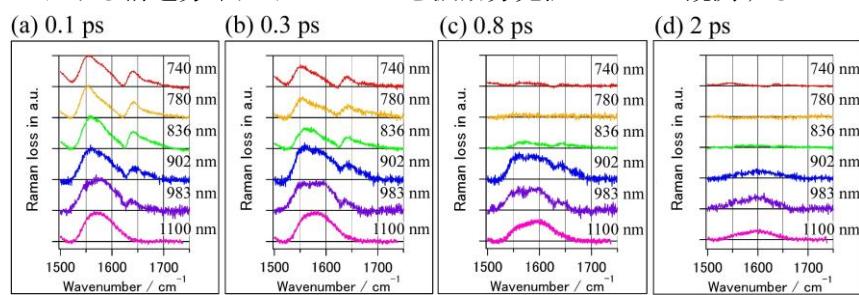


図 5 固定遅延時間におけるキノリン環伸縮バンドのラマン励起波長依存性。0.1 ps におけるラマン信号強度で規格化している。(a) 0.1 ps, (b) 0.3 ps
(c) 0.8 ps, (d) 2 ps

【参考文献】

- [1] A. Yartsev *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 281-289.
- [2] J. L. Alvarez *et al.* *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7651-7658.
- [3] Z. Wei *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8205-8210.

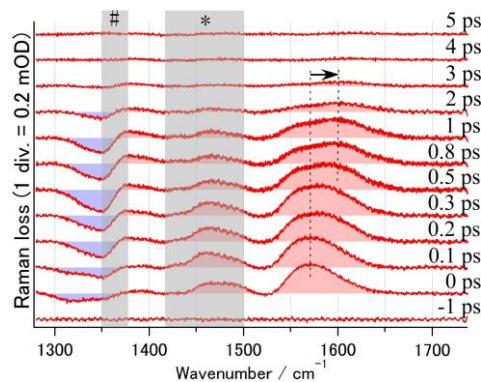


図 4 ラマン励起波長 1100 nm で測定した FSRS スペクトル

フーリエ変換型2次元過渡吸収分光システムの開発 —多波長多段階過程の観測—

(神戸大、畿央大) 安西宇宙・Neeraj. K. Joshi・冬木正紀・○和田昭英

Development of Fourier Transform Two Dimensional Transient Absorption Spectrometer: Observation of Multicolor Multistep Process

(Kobe Univ.*, Kio Univ.*) Hiroshi Anzai*, Neeraj K. Joshi*, Masanori Fuyuki**, ○Akihide Wada*

【序論】光化学反応の経路には、1光子励起だけでなく、1光子励起された準位や励起後に緩和した準位からのさらなる励起や脱励起といった多光子・多段階の反応経路も並行して存在する[1,2]。したがって、光化学反応を理解して制御するためには、こういった入り組んだ光反応経路のネットワークの全体像に関する知見が必要となる。光反応ネットワークの全体を俯瞰するためには、1光子励起だけでなくネットワークに関与する様々な励起波長を検出してその役割を明らかにしなければならない。そのためには、白色光のような光を用いて同時に多数の波長の光を試料に照射する必要がある。しかし、その場合には生じた反応に関与した波長の識別が問題になる。

我々は、これまでに白色光を励起光源として用い、それを掃引型ファブリー・ペロー干渉計に通して波長毎に異なる変調を掛けすることで波長毎にマーキングを施し、白色光励起においても関与する波長を識別できるフーリエ変換型2次元発光励起スペクトル計を作製し、それが同時発生する複数のイベントを分離して観測できることやエネルギー移動を観測できることを示した[3]。作製したシステムの特徴の一つとして、励起光の変調に用いる干渉計としてファブリー・ペロー干渉計を直列につないだタンデム型ファブリー・ペロー干渉計を用いた点が挙げられる。干渉計をタンデムにすることで、励起光強度には2つの干渉計のビート成分を含むようになり、これは実効的なミラー間隔が正負の領域にまたがった範囲での掃引が可能であることを意味する。したがって、このシステムでは 100THz 以上の幅を持つ凝縮系の吸収バンドも変調することが可能となっている。

本研究では、この白色光励起2次元観測システムを過渡吸収測定システムへと改良・発展させた。さらに、作製したシステムを用いてアズベンゼン誘導体の一種である sudan red 7B (SR7B、別名 oil violet、右図) の白色光励起による多色多段階の光異性化過程の観測に成功したので報告する。

【システム構成・実験】 Fig.2 に作製したフーリエ変換型2次元過渡吸収システムの概要を示す。励起用の白色光源(本研究では Xe ランプ、朝日分光、MAX-302 型)からの光をレンズでコリメートした後に、直列に配置した2つのファブリー・ペロー干渉計(FP-1, FP-2)を通して、その透過光を試料に集光照射した。ここで FP-1 のミラー間隔 L_1 は固定しており、FP-2 は片方の鏡をピエゾ駆動ステージ(Piezosystem jena 社、NV40/1-CLE)に固定して、最小で 10nm 間隔で移動させることができる。プローブ光源には白熱電球(MINI-MAGLITE, 2AA)を用いて、各 L_2 において透過光強度スペクトルを分光器(Ocean Photonics, USB-4000)により観測すること

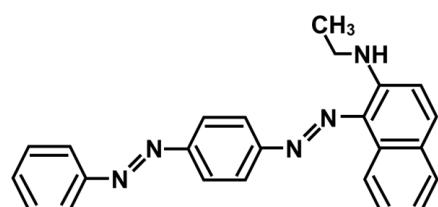


Fig.1. Sudan Red 7B

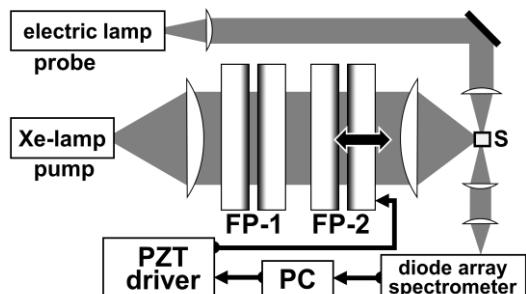


Fig. 2. Schematic diagram of Fourier transform two-dimensional transient absorption spectrometer (FT-2DTAS).

で過渡吸収の2次元インターフェログラムを得た。本研究では、 L_1 は $20\mu\text{m}$ に固定し、FP-2 のミラー間隔 L_2 は $18\mu\text{m}$ から $22\mu\text{m}$ までを 30nm 間隔で掃引した。得られた2次元インターフェログラムにおいて、分光器の観測波長毎に2つの干渉計のミラー間隔の差 $\Delta L (= L_1 - L_2)$ に関してフーリエ変換を行うことで2次元過渡吸収スペクトルを得た。

作製したシステムの原理検証実験のための試料として、アズベンゼン誘導体である SR7B のアセトン溶液(0.1mM)を用いた。SR7B はアセトン溶液中で 540nm 付近の光励起により cis 体と考えられる異性体を生成し、その寿命は室温において約 0.6 秒と長い。その為、定常光照射下でも異性体による過渡吸収を観測することができる。

【結果と考察】Fig.3 に作製したシステムで得られた SR7B の2次元過渡吸収スペクトルを示す。Fig.3(a)が振幅スペクトルで、Fig.3(b)が位相スペクトルである。横軸が分光器で観測している波長で、縦軸がフーリエ変換から得られる励起波長を表している。Fig.3(a)において、5本のピーク(領域 A~E)が観測されている。図よりピーク A とピーク B は波長 540nm 付近の光による励起により生じていることが分かる。また Fig.3(b)より、ピーク A と B は位相が約 180 度異なることが分かる。励起光として白色光の代わりに波長 532nm のレーザー光を用いた過渡スペクトルにおいては、 540nm 付近に過渡ブリーチングが観測され 640nm 付近に過渡吸収が観測された。以上の結果から、ピーク A は過渡ブリーチングで、それと位相が 180 度ずれたピーク B は異性体による過渡吸収の信号であると結論した。

ピーク C~E に関しては、Fig.3(b)よりピーク C とピーク E がピーク B と同じ位相を持つことから過渡吸収ピークであり、ピーク D はピーク A と同位相であることから過渡ブリーチングのピークであることが分かる。すなわち、 650nm の励起により過渡吸収(ピーク C)と過渡ブリーチング(ピーク D)が起きていることが分かる。SR7B は 650nm には吸収を示さないので、ピーク C, D は異性体に起因するピークであり、 540nm 励起によって生じた異性体が 650nm 励起によって元の状態に戻る逆光異性化反応によるものであると考えられる。このモデルの検証実験として、励起光として白色光の代わりに 650nm と 532nm の2色のレーザー光を照射した場合の吸収スペクトルから 532nm のみを照射した場合の吸収スペクトルを差し引いて得られる過渡スペクトルにおいては、 540nm 付近に過渡吸収が観測され 640nm 付近に過渡ブリーチングが観測された。すなわち、逆反応による異性体の減少による吸収の減少(ブリーチング、ピーク D)と元の基底状態の増加による吸収の増加(過渡吸収、ピーク C)が観測されたと結論した。この結果は、 540nm 励起による光反応に引き続いで生じる 650nm 励起による光反応という多色多段階の過程を2次元的に観測できたことを意味している。さらなる詳細については発表で述べる。

[1] M. Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *RSC Adv.*, **3**, 7313 (2013).

[2] K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, *Chem. Phys.*, **42**, 418(2013).

[3] H. Anzai, N. J. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *Rev. Sci. Inst.*, **86**, 014101 (2015).

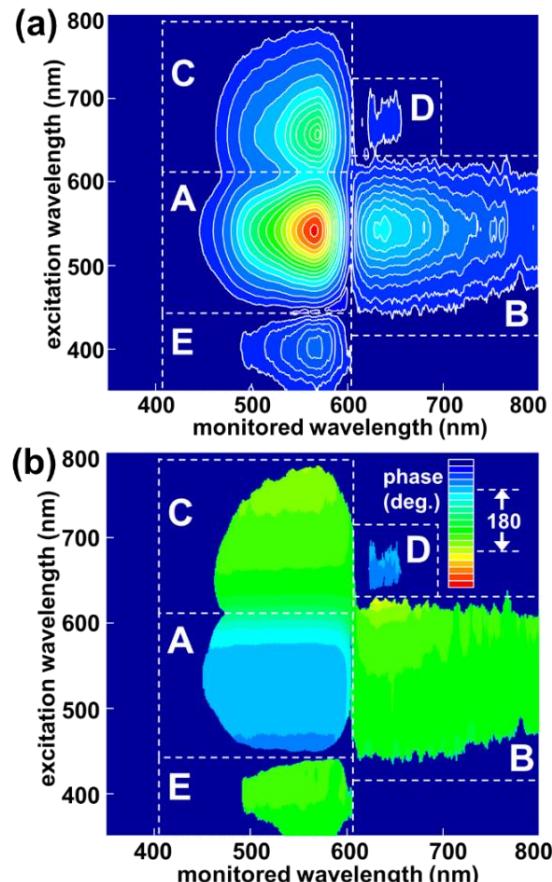


Fig. 3. 2D spectra of SR7B