

透過配置でのヘテロダイン検出キラル振動和周波発生分光法

筑波大院数理物質

○奥野将成, 石橋孝章

Heterodyne-detected chiral vibrational sum frequency generation spectroscopy in the transmission geometry

○Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 We have developed heterodyne-detected chiral vibrational sum frequency generation (HD-chiral VSFG) spectroscopy in the transmission geometry for the first time. The transmission geometry has longer coherence length than the reflection geometry by several tenfold, improving detection limit and enabling short time acquisition for bulk samples. We have applied the method to neat liquid of limonene and successfully distinguished enantiomers in the PSP and SPP polarization combinations, which are both chiral specific. It should be emphasized that the exposure time to obtain a spectrum is only 1 second, while several tens of minutes are required for the same sample in the reflection geometry. HD-chiral VSFG spectroscopy in the transmission geometry can be used as a sensitive tool for detecting and distinguishing chirality of bulk samples.

【序】キラル振動和周波発生分光法 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) は、SFG 信号が反転対称性の破れた系からのみ発生する性質を用いたキラル敏感な振動分光法である。キラル分子を検出・分析する振動分光法として広く用いられている振動円二色性 (VCD) およびラマン光学活性 (ROA) と比べ、大きな信号強度が得られ、バックグラウンドフリーな分光手法であることから、キラル VSFG 分光法は高感度なキラル敏感な分光手法である。我々はこれまでに、キラル VSFG 分光法にヘテロダイン検出を適応したヘテロダイン検出 (HD-) キラル VSFG 分光法を開発し、電子共鳴条件下における信号発生メカニズムの解明や、有機液体、キラリティーを有する両親媒性分子の水上単分子膜、らせん構造を持つポリマー薄膜などへ応用を行い、キラリティーの検出およびエナンチオマーの区別に成功してきた[1~4]。これまで我々が開発した装置では反射配置で信号を検出していた。一方、キラルなバルク相の検出では、VSFG 信号が発生する領域であるコヒーレンス長が重要であるが、反射配置ではわずか数 10 nm 程度しかない。本研究で我々は、透過配置の HD-キラル VSFG 分光法を開発し、コヒーレンス長を数 μm に伸長することで、バルク相のキラリティーの高感度検出を実現した。

【実験】 Fig. 1 に本研究で開発した透過配置のヘテロダイン検出キラル VSFG 分光装置の概略図を示す。本研究では局所発振器として y-cut 水晶を用い、局所発振器電場

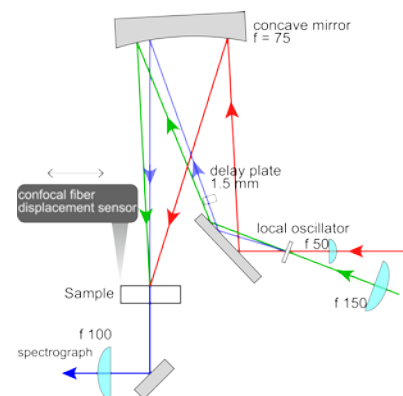


Fig. 1 Experimental schematics of HD-chiral VSFG spectrometer in transmission

は試料上面の空気/液体界面に垂直に入射するようにした。本研究で測定したリモネンの純液体は、石英製のシャーレに入れて測定を行った。発生した VSFSG 信号光は試料を透過したものを集光し、偏光子やフィルターを通し、分光器へ導入し、CCD 検出器で検出した。VSFG 過程の可視光に 630 nm のピコ秒狭帯域光を、赤外光に中心波長 3.3 mm のフェムト秒広帯域光を用いた。それぞれの出力は、5 mW および 3 mW (繰り返し周波数 1 kHz) である。キラリティーを特異的に検出可能な PSP (左から VSFSG 光、可視光、赤外光の偏光を表す) および SPP 偏光配置を用いた。バルク相の試料を測定するために有利な条件となる実験配置をフレネル係数から検討し、可視光の入射角度を 3°、赤外光の入射角度を -15° とした。

【結果・考察】 Fig. 2 に PSP 偏光配置において、R および S 体のリモネン純液体およびそれらのラセミ体から得られた二次非線形光学感受率の虚部スペクトルを示す。R 体および S 体からは CH 伸縮振動に由来する振動バンドが明瞭に観測され、また R 体と S 体の振動バンドの符号が反転している。また、これらと比べてラセミ体からの信号は微弱であることがわかる。このように、透過配置においてもヘテロダイン検出を行うことで、エナンチオマーを区別することができた。また、これらのスペクトルは露光時間 1 秒のスペクトルを 10 回平均したものであり、1 秒の試料測定時間でも十分な信号・ノイズ比を持ったスペクトルを得ることができた。従来の反射配置での HD-キラル VSFSG 測定では、コヒーレンス長が短いため、同じ試料の測定に 10 分程度を必要としたが、透過配置を採用することで、コヒーレンス長が数 10 倍伸長され、信号検出感度が著しく向上した。

Fig. 3 に SPP 偏光配置において同じ試料を測定して得られた虚部スペクトルを示す。PSP 偏光配置と同様に、エナンチオマー同士で符号が反転し、ラセミ体からはほとんど信号が得られていない。また、参照試料である z-cut 水晶からの信号の符号を考慮することで、二つの偏光配置から各エナンチオマーについて同じ符号の信号が得られた。このように、従来法と比較して著しく短時間でキラリティーを敏感に反映する信号を明瞭に得ることに成功した。透過配置による HD-キラル VSFSG 分光法は、キラリティーを持つバルク相に対する強力な手法となりうると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2874-2878 (2014).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 9947-9954 (2015).
- [3] M. Okuno and T. Ishibashi, *Anal. Chem.*, **87**, 10103-10108 (2015).
- [4] M. Okuno, et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11241-11250 (2017).

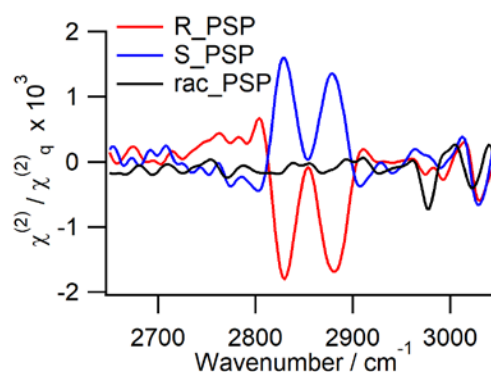


Fig. 2. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra of R-, S-limonene and the racemic mixture in the PSP polarization combination. Red, blue, and black lines correspond to spectra of R-, S-limonene, and the racemic mixture.

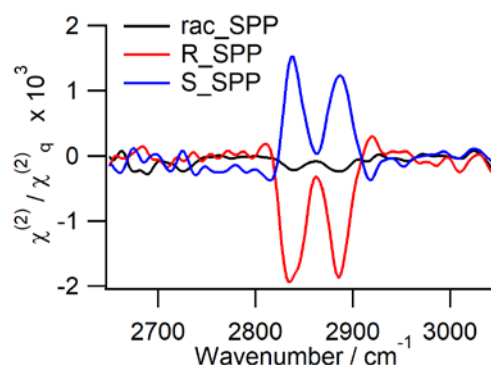


Fig. 3. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra of R-, S-limonene and the racemic mixture in the SPP polarization combination. Red, blue, and black lines correspond to spectra of R-, S-limonene, and the racemic mixture.

**過渡2次元電子分光装置の開発：
反応性電子励起状態における核波束の伝播過程の可視化に向けて**

¹JST さきがけ, ²理研・田原分子分光, ³理研・光量子工学研究センター
○倉持光^{1,2,3}, 竹内佐年^{2,3}, 田原太平^{2,3}

**Development of transient two-dimensional electronic spectroscopy for
visualizing evolution of nuclear wavepacket in reactive excited states**

○ Hikaru Kuramochi^{1,2,3}, Satoshi Takeuchi^{2,3}, Tahei Tahara^{2,3}
¹ JST PRESTO, Japan
² Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan
³ RIKEN Center for Advanced Photonics, RIKEN, Japan

【Abstract】 Chemical reactions proceed on a complex potential energy surface with a vast degree of freedom of nuclear motions. For unraveling the underlying molecular mechanisms, it is essential to clarify how nuclear wavepacket migrates on the reactive potential energy surfaces and reaches the product state, which has been a central interest in both experimental and theoretical chemistries. To accomplish this goal, we have been developing transient two-dimensional electronic spectroscopy (tr-2DES), with the aim to visualize the evolution of nuclear wavepacket with rich structural information and extreme time resolution. In this presentation, we report on the development of a prototype tr-2DES setup based on sub-8-fs pulses. We demonstrate how the present technique can unveil the time evolution of the heterogeneity and molecular structure in the excited state.

【序】 化学反応は単純化された 1 次元ポテンシャル図を用いてしばしば記述され、反応物から生成物に至るまでの 2 状態間の遷移として理解される。一方で実際の化学反応において分子が多く自由度からなる多次元ポテンシャル曲面上をどのように伝播し、どのようにして反応生成物が生まれるのかは自明ではない。このようなポテンシャル曲面上の分子の振る舞い、すなわち波束の伝播過程を明らかにすることは化学反応を理解する上で根源的な重要性を持つが、既存の時間分解分光法から得られる情報は極めて限られている。そこで我々はこうした反応性励起状態ポテンシャル曲面上における波束の伝播過程を可視化するべく、紫外~可視モノサイクルパルスを用いた“過渡 2 次元電子分光法”の開発に取り組んでいる。2 次元電子分光法は系の不均一性、分子の構造情報を得る上で極めて強力な手法であり [1], これを励起状態分子に対して適用し、得られる過渡 2 次元電子スペクトルの時間変化を解析することで励起状態ポテンシャル曲面上における核波束の伝播過程を可視化することを目指す。今回可視 8 fs パルスを用いた過渡 2 次元電子分光装置の開発を行ったので報告する。

【実験】 Fig. 1A に過渡 2 次元電子分光法のスキームを示す。この手法では反応開始光により電子励起状態を生成させた後、任意の遅延時間 ΔT においてパルス対からなる励起光 (2D 励起光) とプローブ光の 3 つの極短パルスを用いて 2 次元電子分光を行う。パルス対間の遅延時間 τ_{12} を掃引しながら遅延時刻 τ_{23} における時間分解吸収スペクトルをプローブ光により測定し、一連のデータを τ_{12} 軸に対してフーリエ変換することで 2 次元電子スペクトルを得る。構築した実験装置の概略図を Fig. 1B に示す。

反応開始光には基本波の第 2, 3, 4 高調波, または非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) の出力を用いた. 2D 励起光, プロブ光には NOPA の出力を用いた. パルス対は複屈折性媒質 α -BBO で作られたウェッジペアを用いて同軸光路上で発生させ[2], これにより長時間に渡って極めて高い位相安定性 ($<\lambda/780$, ~ 3 as)を得るとともに, パルス対間の遅延時間を 2.2 as の精度で操作することを可能にした. 2D 励起光, およびプロブ光の群遅延分散は可変形鏡を取り入れた 4f パルス整形器で補償し, 試料位置において 8 fs のパルス幅を得た.

【結果・考察】 新たに構築した装置の性能を評価するため, 定常状態にある Rhodamine 800 (R800) に対して 2 次元電子スペクトル測定を行った. $\tau_{23} = 30$ fs における R800 の 2 次元電子スペクトルを Fig. 1C に示す. 観測されるピークは対角線上に伸長しており, 基底状態における不均一性の存在を示唆する. さらにこの測定を様々な遅延時間 τ_{23} において行い, スペクトル上の各点における強度を遅延時間 τ_{23} に対してプロットした結果を Fig. 1D に示す. 信号は分子の核波束運動に由来する明瞭な変調成分を示しており, 高い感度で 2 次元電子スペクトルが得られていることが分かる. これら変調成分のフーリエ変換からは R 800 のラマンスペクトルが得られ (Fig. 1E), 2 次元電子分光が系の不均一性を検出可能なだけでなく, 分子の構造情報も与えることができる強力な手法であることを示している. 講演では反応開始光を導入し得られた励起状態分子に対する過渡 2 次元電子スペクトル測定の結果についても議論する.

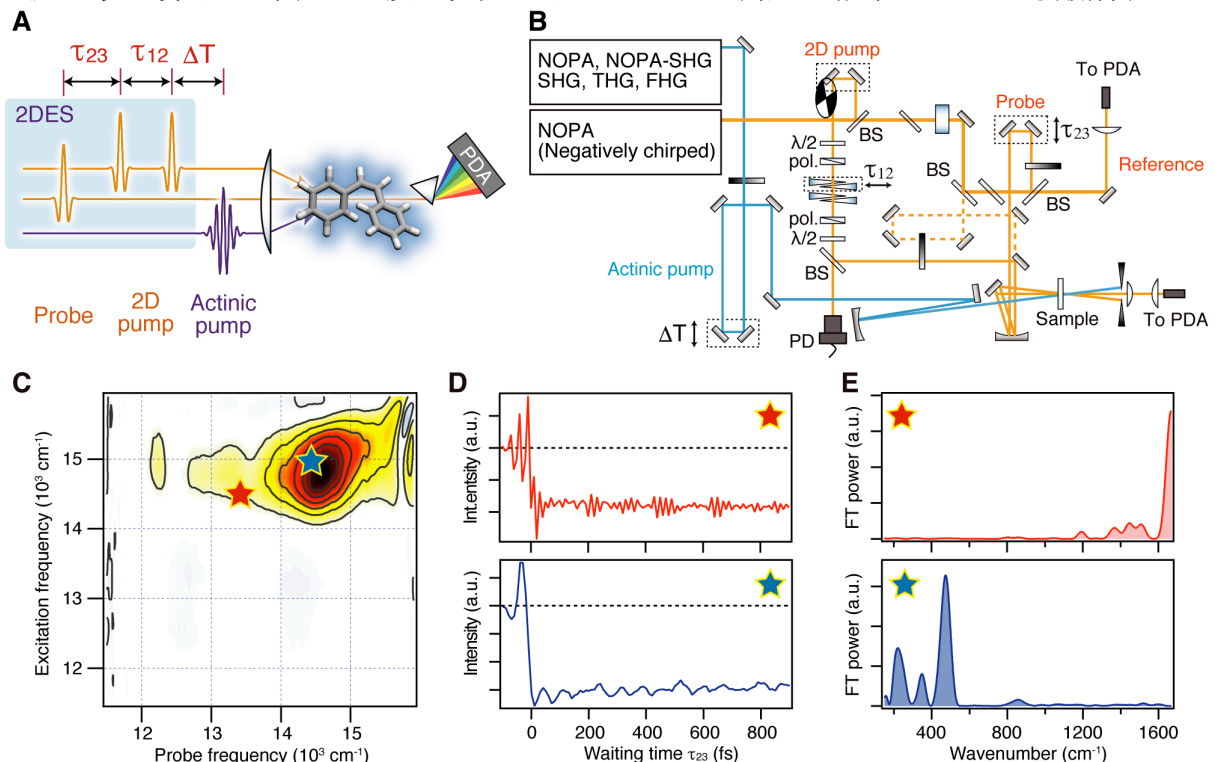


Fig. 1 (A) Principle and pulse sequence of the transient two-dimensional electronic spectroscopy (tr-2DES). (B) Setup of the tr-2DES. (C) Two-dimensional electronic spectrum of R800 at $\tau_{23} = 30$ fs. (D) Temporal evolution of the intensity of the two-dimensional electronic spectrum against τ_{23} at selected points. (E) Fourier transform power spectra of the oscillatory component of the two-dimensional electronic spectra.

【参考文献】

- [1] J. D. Hybl, A. A. Ferro, D. M. Jonas, *J. Chem. Phys.* **115**, 6606 (2001).
 [2] D. Brida, C. Manzoni, G. Cerullo, *Opt. Lett.* **37**, 3027 (2012).

水溶液中におけるテトラシアノ白金(II)錯体の3量体、4量体 電子励起状態の核波束運動と緩和過程

¹富山大院理工, ²理研田原分子分光

○岩村宗高¹, 野崎浩一¹, 倉持光², 竹内佐年², 田原太平²

Nuclear Wavepacket Motions and Relaxation Processes of Excited-state Trimer and Tetramer of Tetracyano Pt(II) Complex

○Munetaka Iwamura¹, Koichi Nozaki¹, Hikaru Kuramochi², Satoshi Takeuchi² and Tahei Tahara²

¹ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

² Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan

【Abstract】 Nuclear wavepacket motions of $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ oligomers in aqueous solution were observed with femtosecond time-resolved absorption spectroscopy. Selective excitations of oligomers were accomplished by photo-irradiation at 340 nm of aqueous solutions of 0.6-mol/dm^3 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Oscillations corresponding to the vibrational frequencies of 130 cm^{-1} and 70 cm^{-1} were clearly recognized in the temporal change of the transient absorption at 360 nm and 400 nm, respectively. TDDFT calculation indicated that the 130-cm^{-1} and 70-cm^{-1} vibrations are assignable to the excited-state trimer and tetramer, respectively. Based on these assignments and analysis of the transient absorption data, the lifetime of the excited singlet state of the trimer was determined as 0.1 ns and that of the tetramer was ~ 0.4 ns. Because the emission band located at ~ 400 nm decays with the time constant of 0.1 ns, this emission is attributable to the fluorescence from excited singlet trimer. The 450 nm emission band decaying with lifetime of 0.44 ns is assignable to the fluorescence of the tetramer.

【序】 超高速時間分解分光法による核波束運動の観測は、励起直後の化学種の同定、構造の推定、構造変形ダイナミクスの追跡に有効な情報を与え、基本分子だけでなく複雑な分子集合体の励起状態ダイナミクスの研究にも極めて有用である。最近我々は励起状態で金属原子間結合が生成する金(I)錯体会合体を対象として、超高速時間分解分光計測を行った[1]。ジシアノ金(I)錯体の2量体、3量体、そして4量体より大きい会合体の過渡吸収スペクトルを、金-金原子間結合生成に伴うビート信号の振動数とその観測波長に基づき帰属し、それぞれの緩和速度を明らかにした。

平面型錯体のテトラシアノ白金(II)錯体の会合体も、励起状態で白金間結合が形成されることが知られている[2]。この錯体の水溶液は、290 nm より長波長側に会合体の電子遷移に帰属される吸収帯を示し、これを光励起すると可視部に蛍光と燐光に帰属される発光を示す。今回、この吸収帯を励起し、フェムト秒過渡吸収・ピコ秒時間分解発光測定を行うことで、3量体、4量体の吸収・発光帯の帰属と励起状態ダイナミクスを明らかにすることができた。

【実験】 0.6 mol/dm^3 の $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 水溶液を調製し、これに340 nmの励起パルス照射してフェムト秒過渡吸収スペクトル、ピコ秒時間分解発光スペクトルを計測した。また、

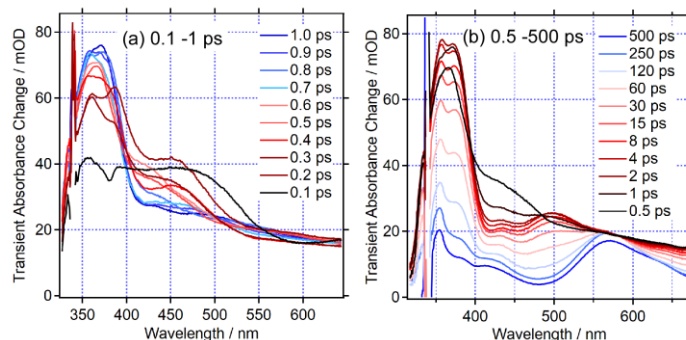


Fig. 1. Transient absorption spectra of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ aqueous solution in the time regions of 0.1-1.0 ps(left) and 0.5-500 ps (right). ($[\text{Pt}] = 0.6\text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 340\text{ nm}$)

理研共同利用計算機システムを用い、TDDFT計算を行った。

【結果・考察】0.6 mol/dm³のK₂[Pt(CN)₄]水溶液に波長340 nmのフェムト秒パルス照射し、得られた時間分解吸収スペクトルをFig.1に示す。励起直後に350-550 nmに広がるブロードな吸収帯が現れ、1 ps以内に360 nmの鋭いピークと400 nmから600 nmに広がるブロードな吸収帯に変化した(Fig.1a)。

これらの吸収帯は360 nmと500 nm付近で時定数90 ps、400 nmと600 nm付近で時定数0.4 nsで減衰し、570 nmを主なピークとする長い寿命を持つ吸収帯が残った(Fig.1b)。

励起直後から2~3 psまでの間、過渡吸収信号に強いビートが観測された(Fig.2a)。横軸に過渡吸収の観測波長、縦軸に振動の振動数として、ビートする成分のFFTパワー強度を色調変化で示した二次元図をFig.2bに示す。この図から360 nmと500 nmの吸収帯が振動数130 cm⁻¹、400 nmの吸収帯が振動数70 cm⁻¹で振動していることが見てとれる。

TDDFT法による一重項励起状態の振動計算を行った結果、励起3量体のPt-Pt伸縮振動に対応する振動数が128 cm⁻¹と得られた。したがって130 cm⁻¹の振動は励起3量体、これより低い70 cm⁻¹の振動数は4量体に帰属される。それぞれの振動が観測された吸収波長から、3量体の吸収は360 nmと500 nm、4量体は400 nmと帰属された。ここから90 psと0.4 nsの減衰時定数は、それぞれ励起1重項状態の3量体、4量体の緩和時間に帰属することができる。

時間分解発光スペクトルをFig.3に示す。励起直後、410 nmにピークを持つ強い発光と、若干弱い発光450 nmの発光帯がそれぞれ時定数0.10 ns、0.44 nsの速度で減衰した。時間分解吸収信号から得られた時定数と比較し、これらの発光をそれぞれ3量体、4量体の蛍光と帰属した。また500 nm付近にサブナノ秒の時定数で立ち上がる比較的弱いブロードな発光帯が観測された。これらは3量体と4量体の燐光に帰属できる。この発光帯は8.2 nsの時定数で長波長シフトし、20 nsより後では540 nmをピークとするブロードな発光になった。時定数は拡散速度に近く、このりん光の波長シフトは拡散による衝突で大きな励起会合体へ変化する過程に帰属できる。したがって540 nmの発光は5量体以上の会合体の燐光である。この発光帯の寿命は550 nsであった。

【参考文献】

- [1]a) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 538-541; b) M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5103-5107; c) M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, in preparation.
[2] J. W. Schindler, R. C. Fukuda, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3596-3600.

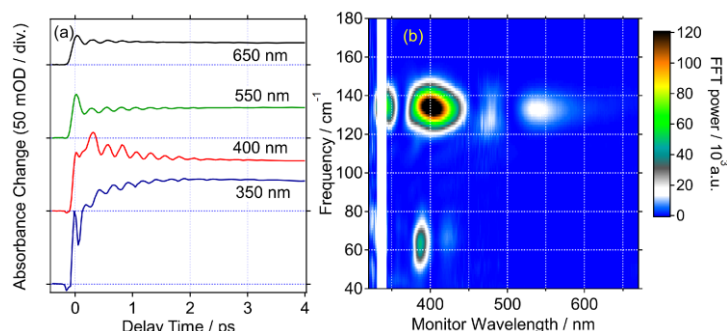


Fig. 2. Temporal profiles (a) and Two dimensional plot of the observed oscillation (b) of transient absorption signals of K₂[Pt(CN)₄] in water. ([Pt] = 0.6 mol/dm³, λ_{ex} = 340 nm)

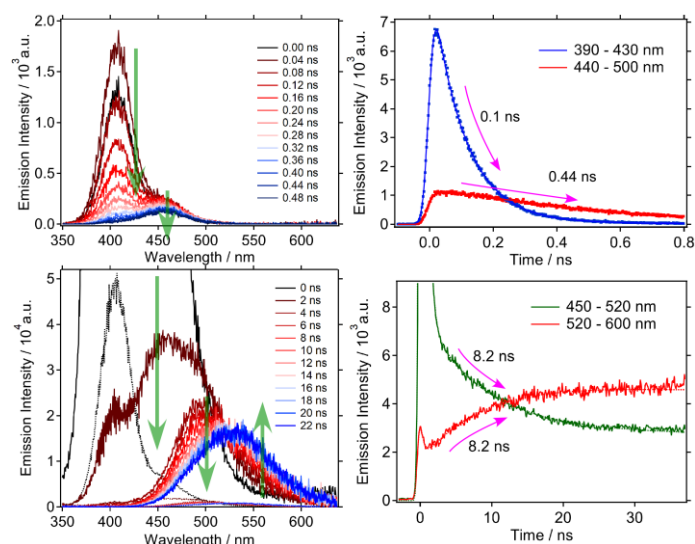


Fig. 3. Time-resolved emission spectra and their temporal profiles of K₂[Pt(CN)₄] in water in the delay time range of 0-1 ns (upper) and 0-50 ns (lower). ([Pt] = 0.6 mol/dm³, λ_{ex} = 340 nm)

時間角度分解光電子分光法による水和電子の非断熱遷移の研究

¹京大院・理○唐島 秀太郎¹, 鈴木 俊法¹

Non-adiabatic dynamics of hydrated electron studied by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy

○Shutaro Karashima¹, Toshinori Suzuki¹¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We present time- and angle-resolved photoemission spectroscopy on the excited-state dynamics of hydrated electron. We prepare one of the three quasi-degenerate p state of hydrated electron using one-photon excitation from the s state with the 700-nm pulses, and observed photoemission with the 350-nm pulses. The decays of the photoemission intensity and anisotropy indicate that $p \rightarrow s$ internal conversion occurs within 60 fs, which is preceded by non-adiabatic transitions among the p states in 25 fs.

【序】 水和電子は、放射線による水のイオン化や水溶液中での溶質から溶媒への電子移動(CTTS)反応によって生成する基本的な過渡化学種であり、これまでも多くの研究が為されている。しかし、その構造や反応には未解明の点が多く、基底電子状態 (s 状態)における幾何・電子構造ですら確立されているとは言えない。

水和電子の第一励起状態(p 状態)への光吸収は 720 nm を吸収極大とする強い吸収スペクトルを示す。Barbara らは、1990 年代に過渡吸収分光による励起状態動力学の先駆的な研究を行い、 $p \leftarrow s$ 励起後の p 状態は水和構造の変化(300 fs)に続いて、1 ps で s 状態への内部転換を起こすと報告した[1]。これに対し、Wiersma らは同様の研究から内部転換は 50 fs で起こると主張し[2]、最近、京大グループ[3]ならびに Neumark ら[4]は、液体の光電子分光によって内部転換の時定数を 60 - 75 fs とし Wiersma に近い結果を得た。また、Schwartz らは過渡吸収分光を再検討し、単一温度で測定された実験結果からは時定数の唯一解を導けないとし、複数の温度での実験から内部転換の時定数を 140 fs とした[5,6]。以上の結果から、Barbara らの実験結果の解釈はおそらく修正が必要である。

一方、水和電子の p 状態は、箱の中の粒子の第一励起状態と同様に三重縮重しているが、 p 状態間の非断熱遷移に関しては殆ど研究例が無い。そこで、我々は 2016 年の報告で、偏光した 700 nm の励起光で p 状態の一つを優先的に生成し、その後の光電

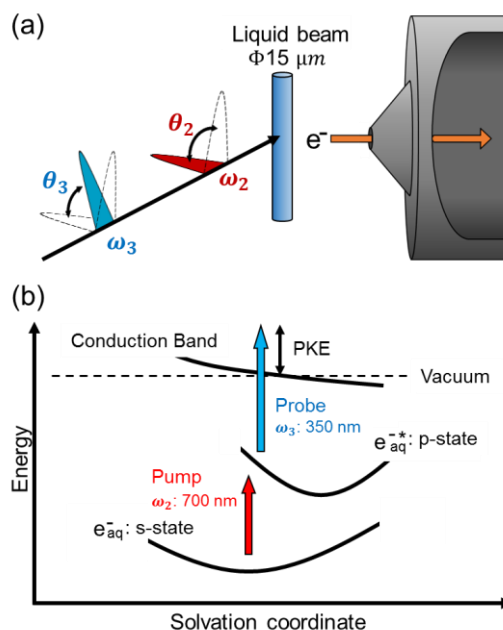


Figure 1 (a) Experimental geometry and (b) schematic energy diagram.

子角度異方性の時間発展を追跡して、 p 状態間の非断熱遷移が 40 fs 以内に起こると報告した[3]。しかし、この実験では時間分解能が 55 – 80 fs に留まったため、より詳細な測定を行うことが望ましいと考えた。そこで、本研究では、より安定で時間分解能の高い実験を行うために光源の改良を行い、時間分解能 25 fs で測定を行った。

【方法】 0.3M の NaBr 水溶液を直径 15 μm の液体ジェットとして光電子分光装置に導入し、液体流に 3 パルス光(200 nm, 700 nm, 350 nm)を照射した (Figure 1)。10 kHz のチタンサファイア再生増幅器から発生した 200 nm パルス光で Br⁻を光励起し、溶質から溶媒への電荷移動(CTTS)反応を介して水和電子を生成した。この水和電子を 500 ps の間、熱的に緩和させた後、700 nm パルス光で水和電子を p 状態へ励起し、遅延時間(Δt_{23})を変えながら 350 nm パルス光によって電子放出させた。700 nm と 350 nm の交差相関幅は 25 fs であり、光電子運動エネルギーは飛行時間型エネルギー分析器を用いて測定した。各パルス光は直線偏光で、電子の検出方向に対してポンプ光とプローブ光の偏光を傾けることで光電子の放出角度異方性を観測した。光電子エネルギー検出器の検出立体角は 0.18 steradian であった。

【結果】 時間角度分解光電子分光実験を行った結果を Figure 2 に示す。遅延時間 10 fs 間隔で測定を行った結果、いずれの場合でも $\theta_3=0$ の場合に最も高い光電子信号が観測された。これは、プローブ光の偏光方向に光電子が多く放出されていることを意味している。400 fs 後には異方性が完全に消失しているが、以前の我々の研究で s 状態の水和電子は等方的な光電子分布を示すことがわかっているため[7]、400 ps 後のスペクトルは s 状態の振動励起状態と解釈される。実験の結果、光電子異方性は 20 fs 以内に減少した後、50 fs 以内に消失することがわかった。以上の結果から、以前の我々の研究結果が基本的に確認され、さらに時定数は短いことが明らかになった。

講演ではポンプ光の偏光角度に対する依存性や重水素効果を含めて、励起状態水和電子の緩和過程について議論する。

【参考文献】

- [1] K.Yokoyama, et al., J. Phys. Chem. A, 1998. **102**: p. 6957.
- [2] M.S.Pshenichnikov, et al., Chemical Physics Letters, 2004. **389**: p. 171.
- [3] S.Karashima, et al., Phys Rev Lett, 2016. **116**: p. 137601.
- [4] M.H.Elkins, et al., SCIENCE, 2013. 342: p. 1496.
- [5] C.C.Zho, et al., J Chem Phys, 2017. 147: p. 074503.
- [6] E.P.Farr, et al., J Chem Phys, 2017. 147(7): p. 074504.
- [7] Y.Yamamoto, et al., Phys Rev Lett, 2014. **112**(18): p. 187603

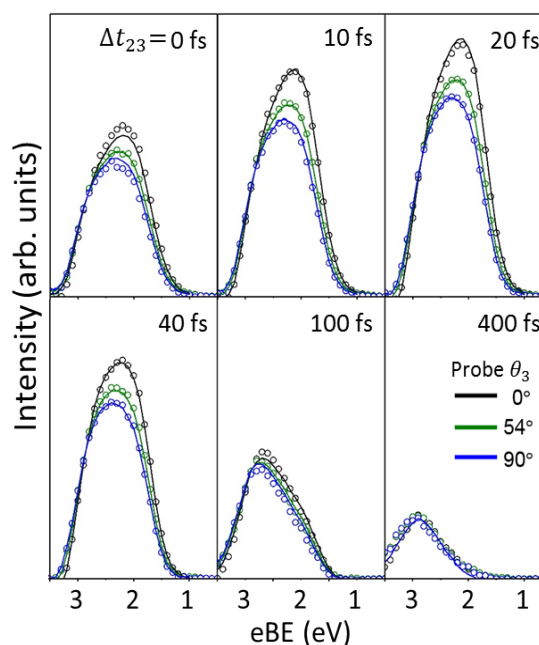


Figure 2 Angle-resolved photoemission spectra of hydrated electron in H₂O. The linear polarization of the pump pulses are parallel to the detection axis. The dots and solid line show the raw data and fitting results.

レチナールモデル分子の励起寿命に対する溶媒効果

¹横浜市大・生命ナノ, ²上智大院・理工, ^{1,3}横浜市大院・データサイエンス
○小林理¹, 南部伸孝², 立川仁典^{1,3}

The Solvation Effect on the Excited State Lifetime of the Model Molecule of Retinal

○Osamu Kobayashi¹, Shinkoh Nanbu², Masanori Tachikawa³

¹Yokohama City Univ., Japan

²Graduate School of Sophia Univ., Japan

³Graduate School of Yokohama City Univ., Japan

【Abstract】 It is reported by El-Sayed and coworkers that the lifetime of PSB3 in electronic excited state, which is known as the model molecule of retinal, becomes longer in solution than in vacuo. The computational studies of PSB3 isomerization in solution has, however, failed to describe solvent effect on the lifetime for 25 years. Recently, we successfully achieved the theoretical reproduction of this experimental trends by employing the nonadiabatic molecular dynamics (MD) based on Zhu-Nakamura version trajectory surface hopping (ZN-TSH) technique and Particle-mesh Ewald summation our Own *N*-layered integrated molecular Mechanics and molecular Orbital (PME-ONIOM) method. The detailed analysis revealed that the dynamics of the solvent plays a critical role to the nonadiabatic hopping mechanism from electronic excited state to ground state; the free-energy of the system was calculated from the short-time Fourier transform technique, and the free-energy should behave as the barrier on the free-energy surface along the classical trajectories.

【序】 El-Sayed らは溶液中での過渡吸収スペクトル測定より、溶液中でのレチナールの電子励起状態からの失活過程は2つの時定数を持つこと、特にその1つはピコ秒オーダーの長い時定数であることを実験的に報告した[1]。レチナールの非断熱遷移は理論的観点から

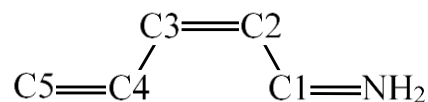


図 1. PSB3 の構造式

からも多くの研究が行われてきた。理論計算ではレチナール全体の計算ではなく、図 1 に示す PSB3 のようなモデル分子を用いた研究も多く行われており、例えば、加藤らは自由エネルギーの計算から PSB3 の非断熱遷移は主に C2=C3 がねじれる Channel-1 と N=C1 がねじれる Channel-2 の2つの機構により起こりうることを報告した[2]。しかし、多くの研究が行われたにもかかわらず、溶媒効果による寿命の変化を再現することは分子動力学の観点からは25年間達成されていなかった。近年我々は溶媒をあらわに考慮した非断熱分子動力学によりピコ秒オーダーの時定数を理論的に再現することに初めて成功し、遅い時定数と速い時定数はそれぞれ Channel-1、Channel-2 に対応していることを報告した[3]。我々の以前の報告においては、非断熱遷移を PSB3 の挙動から考察したが、我々はその後、系の自己相関関数の短時間フーリエ変換を通じ溶媒の運動を解析した。これにより以前の報告では明らかではなかった溶媒の運動と寿命の関係を解析することに成功した。本発表では溶媒効果によりなぜ電子励起状態における寿命が長くなるのかを中心に、PSB3 の非断熱遷移における溶媒効果について議論する。

【計算】非断熱分子動力学の初期構造は Amber 9 プログラムパッケージにより行った 10 ns の古典分子動力学シミュレーションの最終構造を用い、初期運動量は 300 K での Maxwell 分布に従う乱数により決定した。分子力場計算には Generalized Amber Force Field (GAFF) と Restrained Electrostatic Potential (RESP)電荷を用いた。引き続き PSB3 のメタノール溶液に対し、朱-中村理論[4]に基づく古典軌道ホップ法を用いた非断熱分子動力学を実行した。分子動力学の時間刻みは 0.5 fs とし、NVE アンサンブル条件下においてシミュレーションを行った。各時刻において系のポテンシャル及び力は Particle-mesh Ewald our Own N -layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (PME-ONIOM)法[3](図 2)で評価した。量子化学計算は Molpro 2012 プログラムパッケージを用い Complete Active Space (6e,6o) Self-consistent field (CAS(6e,6o) SCF)/MIDI4*で行った。分子力場計算は古典分子動力学計算と同じ分子力場を用い、我々が独自に開発した分子力場計算プログラムを用いて行った。非断熱分子動力学から典型的な古典軌道を選び、運動量の時間変化を 64 fs ごとに短時間フーリエ変換することで各時刻の自由エネルギーを計算した。一方、各時刻の溶質の窒素原子とメタノールの酸素原子の動径分布関数も併せて求め、溶媒構造の時間変化も解析した。自由エネルギーと動径分布関数の比較から、自由エネルギーと構造との動的な相関を解析した。さらに、PSB3 の分子構造と比較することにより溶媒効果が非断熱遷移のどの段階で重要であるのかを検討した。

【結果】図 3 に示す通り自由エネルギーは時間発展に対し 6 eV 程度変動した。この変動は点線で示した非断熱遷移の時刻以外でも大きな変動が見られた。変動の大きい部分と時間分解した動径分布関数との比較から、自由エネルギーが大きい時刻で溶質の窒素原子とメタノールの酸素原子が接近する傾向が見られた。

【考察】動径分布関数と自由エネルギーの比較から、図 3 に示す大きな振幅はノイズではなく溶媒との接近を表すと考えられた。溶媒と溶質が接近するときに自由エネルギーが上昇する傾向がみられており、PSB3 から見ると溶媒は自由エネルギー面上の障壁として解釈できる。この古典軌道では気相中の寿命よりも長い時間 PSB3 は平面構造を維持していた。このことは励起状態での構造緩和の段階に溶媒効果が寄与することを示唆している。従って、溶液中で遅くなる原因は擬交差近傍のポテンシャル面の変化というよりもむしろ電子励起状態での回転が溶媒により阻害されたためと考えられた。

【参考文献】

- [1] S. L. Logunov *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18586 (1996).
- [2] T. Mori *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **133**, 064107 (2010).
- [3] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47 (2015).
- [4] H. Nakamura, “Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications, second ed.,” (World Scientific, Singapore, 2012).

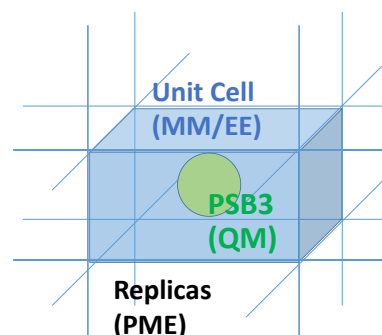


図 2. PME-ONIOM モデル。溶質分子は量子化学計算、単位セルは分子力場法を用いて計算する。周期境界条件によるレプリカからの静電相互作用は Particle-Mesh Ewald 法で古典的に評価する

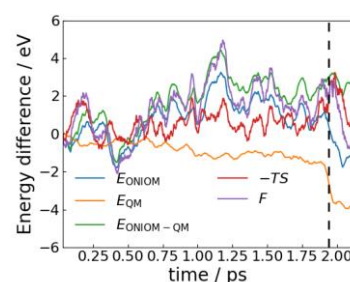


図 3. 自由エネルギーの時間変化。自由エネルギーの大きな変動は溶媒の運動に起因すると思われる。

ナノキューブ水溶液中の*cis*-スチルベンの長寿命けい光

¹学習院大理, ²東大院総合

○梶田瑞穂¹, Jingyuan Liao², 高屋智久¹, 平岡秀一², 岩田耕一¹

Long fluorescence lifetime of *cis*-stilbene in nanocube aqueous solution

○Mizuho Kajita¹, Jingyuan Liao², Tomohisa Takaya¹, Shuichi Hiraoka², Koichi Iwata¹

¹Department of chemistry, Gakushuin University, Japan

² Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The photoinduced isomerization reaction of stilbene has been studied extensively. The isomerization of *cis*-stilbene in its first excited singlet (S_1) state proceeds faster than the isomerization of *trans*-stilbene: the S_1 lifetime of *cis*-stilbene is 1.5 ps or shorter, while that of *trans*-stilbene is 30 to 150 ps. Characterization of S_1 *cis*-stilbene is therefore a challenging task. Six gear-shaped amphiphiles self-assemble into a “nanocube” in water. The nanocube has a hydrophobic inner space, in which some hydrophobic molecules are encapsulated. It was found that two molecules of *cis*-stilbene are selectively encapsulated in the nanocube, which was revealed by ¹H NMR spectroscopy, and that the fluorescence decay curve of the *cis*-stilbene encapsulated in the nanocube has a fluorescence lifetime longer than the ordinary lifetime by 10^4 . This result strongly suggests that the *cis*-*trans* isomerization of S_1 *cis*-stilbene is hindered in the limited inner space of the nanocube.

【序】 スチルベンの *trans*-*cis* 光異性化反応は基本的な化学反応のひとつとして広く研究されている[1]. 最低励起一重項(S_1)状態に電子励起された *trans*-スチルベンの *cis*-体への異性化反応は 30 から 150 ps 程度の時定数で進行する. 一方で, *cis*-スチルベンの S_1 状態では 1.5 ps 以下の時定数で *trans* 体への光異性化反応が進行する. 光異性化反応の速度によって決定される *cis*-スチルベン S_1 状態の寿命は 1 ps 程度のため, その特性を評価することは容易でない. *cis*-スチルベンの光異性化反応では, スチルベン中央の C=C 二重結合が 180° 回転する. 電子励起に際してこのような大きな構造変化を示す *cis*-スチルベン分子を「限られた空間」に閉じ込めて光励起したときに, *cis*-スチルベンがどのような挙動を示すのかは興味深い問題である.

本研究では, *cis*-スチルベンを箱型の超分子「ナノキューブ」[2]の中に閉じ込めた. ナノキューブは, 6 個のヘキサアシルベンゼンの水溶液中での自己組織化によって形成される (Fig. 1). ナノキューブの内側には(0.8 nm)³ の疎水空間が存在するため, ナノキューブ内に疎水分子を包接できる. 今回, ナノキューブ内に包接された *cis*-スチルベン分子の時間分解けい光スペクトルを測定し, その結果から包接された *cis*-スチルベン S_1 状態の特性を検討した.

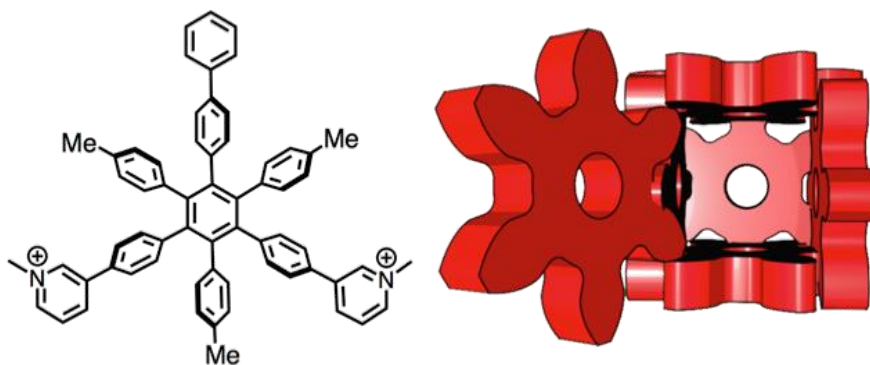


Fig. 1. Chemical structure of gear-shaped amphiphile (left) and the schematic representation of the nanocube (right).

【実験方法】 ナノキューブが水溶液中で疎水分子を包接することを利用し、*cis*-スチルベン分子を包接させた。¹H NMR の測定により 1 個のナノキューブ中に *cis*-スチルベン 2 分子が包接されることを確認した。同様の実験で *trans*-スチルベン分子は包接されなかった。

cis-スチルベンを包接したナノキューブの水溶液に紫外光を照射し、その後の挙動をピコ秒時間分解けい光分光法測定で観測した。再生増幅された Ti:sapphire レーザーからの出力を OPA により 305 nm に波長変換して励起光とした。得られたけい光を分光器で分析し、ストリークカメラで時間分解スペクトルを検出した。

【結果・考察】 上述のように、*trans*-スチルベンはナノキューブに包接されなかったが、*cis*-スチルベンは 2 分子包接された。この結果は、ナノキューブ内の疎水場の形と大きさが *cis*-スチルベンの包接には適すが、*trans*-スチルベンの包接には適さないことを示す。

ナノキューブのみの水溶液の時間分解けい光スペクトル(Fig. 2, 青)と *cis*-スチルベンを包接したナノキューブ水溶液の時間分解けい光スペクトル(黄)の差スペクトルを計算して、ナノキューブに包接された *cis*-スチルベンのみによる時間分解けい光スペクトルを得た(赤)。通常の溶液中では *cis*-スチルベンの異性化反応が 1.5 ps 以下で進行するため、ナノ秒の時間領域でそのけい光信号は観測されない。これに対してナノキューブに包接された *cis*-スチルベンは数十ナノ秒のけい光寿命を示しており、通常の *cis*-スチルベンと比べて S₁ 状態が 10⁴ 倍程度長寿命化していることがわかる。このけい光寿命は S₁ *cis*-スチルベンの放射寿命に近い。*cis*-スチルベン S₁ 状態で進行する *cis-trans* 異性化反応がナノキューブという限られた空間によって阻害されたため、長寿命のけい光が観測されたと考えられる。本研究によって、短寿命分子種を安定化させてその分光計測を可能にする新たな実験法を見出すことができたと考えている。

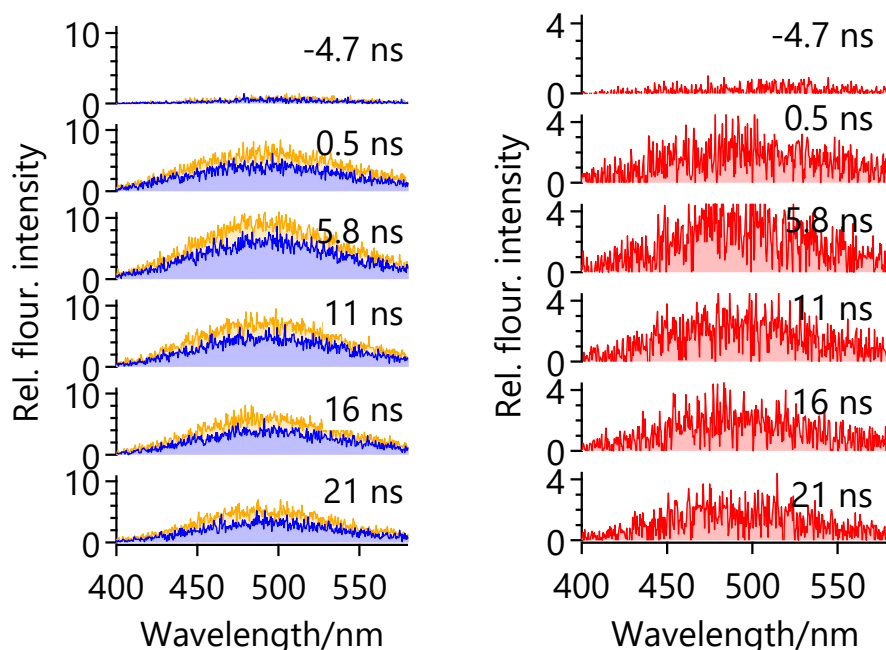


Fig. 2. Time-resolved fluorescence spectra of nanocubes (blue), nanocubes with *cis*-stilbene (yellow) and *cis*-stilbene in nanocubes (red, calculated from the blue and yellow spectra).

【参考文献】

- [1] H. Hamaguchi, K. Iwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 883 (2002).
- [2] Y.-Y. Zhan, K. Ogata, T. Kojima, T. Koide, K. Ishii, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Uchiyama, S. Hiraoka, *Commun. Chem.* **1**, 14, (2018).

熱活性化遅延蛍光材料の光励起構造ダイナミクスと発光特性

¹九州大理, ²東工大理, ³九州大OPERA, ⁴JST-ERATO, ⁵京都大福井謙一記念センター
 ○宮田 潔志¹, 西郷 将生¹, 田中 誠一², 向田 達彦², 中野谷 一^{3,4}, 安達 千波矢^{3,4},
 佐藤 徹⁵, 恩田 健¹

Structural Dynamics and Emission Properties on Thermally Assisted Delayed Fluorescence Molecules

○Kiyoshi Miyata¹, Masaki Saigo¹, Sei'ichi Tanaka², Tatsuhiko Mukuta²,
 Hajime Nakanotani^{3,4}, Chihaya Adachi^{3,4}, Tohru Sato⁵, Ken Onda¹

¹*Department of Chemistry, Kyushu University, Japan*

²*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

³*OPERA, Kyushu University, Japan, ⁴ERATO, Japan Science and Technology Agency, Japan*

⁵*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 To achieve efficient organic light emitting diodes, thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules are actively investigated. Although the structural dynamics in excited states are believed to be of great importance, experimental observation in real time is still lacking. We employed time-resolved infrared vibrational (TR-IR) spectroscopy to gain direct information about structural dynamics upon photoexcitation and applied to prototypical donor-acceptor TADF molecules. Comparison with quantum chemical calculations allows us to shed light on the molecular structure in both ground and excited states. Phenoxazine-triazin-type molecule shows drastic difference in both frontier orbitals due to huge difference in the dihedral angle between donor and acceptor groups, indicating dynamic increase of the energy difference between S_1 and T_1 associated with structural relaxation. We emphasize the potential importance of structural isomerization in the excited states to establish the design strategies of TADF materials.

【序】 熱活性化遅延蛍光 (Thermally Assisted Delayed Fluorescence : TADF) は有機 EL の発光効率を飛躍的に向上する可能性から注目されている[1]。三重項励起状態 (T_1) から熱励起による一重項励起状態 (S_1) の生成を可能にするために、両者のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を小さくすることが重要とされているが、同様の ΔE_{ST} を持つとされる分子群でも発光効率が大きく異なる場合も報告されている[2]。本研究ではドナー - アクセプター型 (D-A 型) の典型的な TADF 分子について、時間分解赤外分光 (TR-IR) 及び時間分解発光分光 (TR-PL) を用いて電子励起状態での分子構造を調べ、発光過程の微視的な起源の解明に取り組んだ。

【実験】 TR-IR 測定はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーおよびナノ秒 Nd:YAG レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った。これらの光源を組み合わせることで、時間領域 100 fs - 4 ms、ポンプ波長 266 - 2500 nm、プローブ波長 1000 - 4000 cm⁻¹ で測定が可能な装置を開発した[3]。試料は 1-3 mM のテトラヒドロフランまたはジクロロメタン溶液とし、窓材として BaF₂ を用いた自作の赤外用フローセルを用いて循環させた状態で測定した。また、空気中の酸素による T_1 の失活を抑えるため、測定中は N₂ ガスでバブリングを行った。

【結果と考察】 Fig. 1にTADF材料として開発されているフェノキサジン-トリアジン (PXZ-TRZ)[4]について遅延時間を100 psに固定して観測したTR-IRスペクトルと量子化学計算によるスペクトル、構造解析の結果を示す。基底状態のブリーチング信号と励起状態由来の過渡吸収が観測され、スペクトルのパターンは量子化学計算でよく再現することができた。これは光励起後 S_1 のポテンシャル面に沿った構造変化が100 ps以内に生じ、項間交差により T_1 が生じた後も構造を維持していることを示唆している。推定された励起状態の分子構造を比較したところ、基底状態ではほぼ直交していたPXZ基とTRZ基の二面角が、励起状態では 30° 近く変化していることが推定された。この構造変化により、基底状態ではほぼ完全に空間的に分離していたHOMOとLUMOが、励起状態での構造緩和を経てある程度重なりを持つことが予想される。 S_1 と T_1 のエネルギー差は交換相互作用で決まるため、電子励起状態において ΔE_{ST} を始めとした諸電子物性が変化している可能性が高い。

類似分子であるPTZ-TRZではD-A二面角がほぼ 0° である構造異性体の存在が示唆されており[5]、この異性体はHOMO-LUMOの軌道重なりが大きいため ΔE_{ST} が大きくなり、TADF不活性であると考えられている。PXZ-TRZでは同様の ΔE_{ST} の増大が励起状態の構造緩和で生じている可能性が高く、他のTADF材料と比較して活性が少ないことと対応している。

講演では、代表的なTADF材料であるカルバゾール-シアノベンゼン系について測定した結果も含めて、励起状態の構造と発光特性の相関について議論する。

【参考文献】

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature*, **492**, 234-238 (2012). [2] T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, K. Nasu, H. Nomura, M. Yahiro, and C. Adachi, *Sci. Adv.*, **3**, e1603282 (2017). [3] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, and K. Onda, *Inorg. Chem.*, **53**, 2481-2490 (2014). [4] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, *Chem. Commun.*, **48**, 11392-11394(2012). [5] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, and C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15985-15994 (2014).

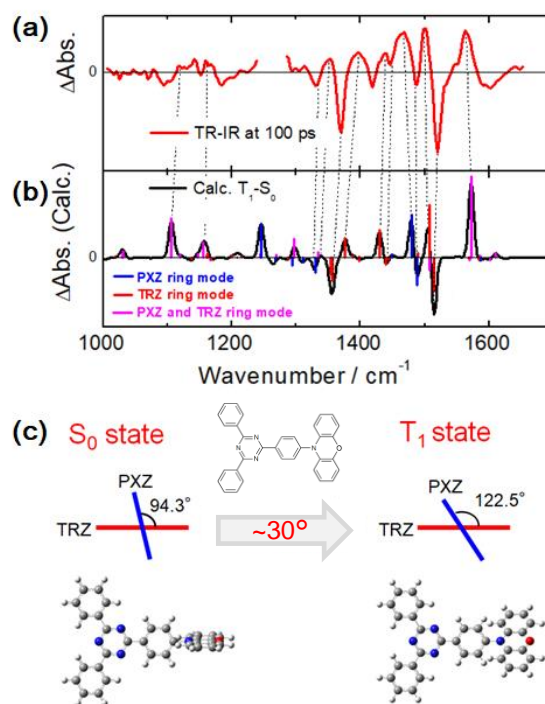


Fig. 1. (a-c) Results for PXZ-TRZ. (a) TR-IR spectrum at 100 ps (exc. at 400 nm), (b) Difference spectrum between S_0 and T_1 . (c) Molecular structures in S_0 and T_1 states estimated from DFT calculation.

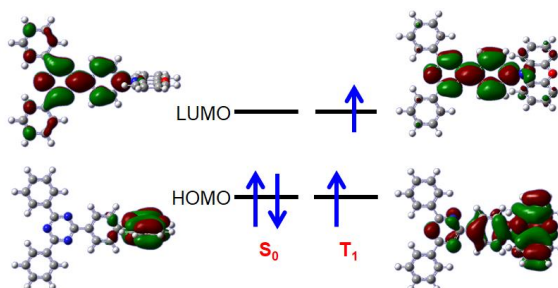


Fig. 2. Frontier orbitals of PXZ-TRZ at the optimized structures at (left) singlet ground state and (right) triplet excited state.

時間分解赤外分光で観る ヒドロキシカルコンとフラベノールのフォトクロミック反応

¹筑波大院数理, ²広島大理, ³広島大院理, ⁴広島大QuLiS
○近藤正人¹, 作田光¹, 岡澤一樹², 赤瀬大^{3,4}, 相田美砂子^{3,4}, 石橋孝章¹

Photochromic reaction of hydroxychalcone and flavenol monitored by time-resolved infrared spectroscopy

○Masato Kondoh¹, Akira Sakuta¹, Kazuki Okazawa², Dai Akase^{3,4}, Misako Aida^{3,4}, Taka-aki Ishibashi¹

¹ Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ² School of Science, Hiroshima University, ³ Graduate School of Science, Hiroshima University, ⁴ Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima University

【Abstract】 Photochromic reaction of hydroxychalcone and flavenol has been studied by time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy and quantum chemical calculations. Here, the photo-induced ring-opening reaction from flav-3-en-2-ol to *trans*-2-hydroxychalcone is discussed. A vibrational band due to a C=O stretching mode of an intermediate species, enol form of 2-hydroxychalcone, was detected at 1632 cm⁻¹ in TR-IR spectra obtained after photoexcitation of flav-3-en-2-ol. We also found that a vibrational band at 1664 cm⁻¹, where a C=O stretching mode of *trans*-2-hydroxychalcone appears, appeared immediately after the photoexcitation and increased in intensity upon depletion of the enol intermediate. The DFT calculation showed that the enol intermediate has no vibrational modes at around the 1664 cm⁻¹. These findings indicate that *trans*-2-hydroxychalcone is produced not only via the enol intermediate but also directly from flav-3-en-2-ol without via the enol intermediate.

【序】 カルコン誘導体やアントシアニン類は、植物の色素として天然に広く存在する。これらの間の反応はフォトクロミックであることが知られており、その最も単純な系が、*trans*-2-hydroxychalcone (Ct) と flavylum cation (AH⁺) の反応系である。着色過程では、まず、Ct が紫外光照射により閉環種 flav-3-en-2-ol (B) に変換され、続いて B が酸塩基反応により着色体 AH⁺ に変換される。着色過程が 1 s 以内に起きる一方で、消光過程は B から Ct への熱反応が律速となり、数週間かかる。しかし、B に紫外光を照射すると Ct に迅速に戻ることができる。この光開環反応の理解は、Ct と AH⁺ のフォトクロミック反応の制御のために重要である。これまでに、B からの光開環反応が enol 型中間体を経て起きる (図 1) ことが、紫外可視過渡吸収分光 (TA) 法により提案されている[1]。本研究では、時間分解赤外 (TR-IR) 分光により B から Ct への光開環反応を観測した。分子構造に敏感な振動スペクトルの時間変化を通して、中間体の構造や、紫外可視スペクトルでは検出が難しい中間体を捉えることを目指した。

【方法】 Ct の 10 mM アセトニトリル溶液に、紫外光 (354 nm) を照射して、B の溶液を得た。この溶液を 266 nm 光で励起後の IR スペクトルの時間変化を、AC 結合方式分散型 TR-IR 分光装置で測

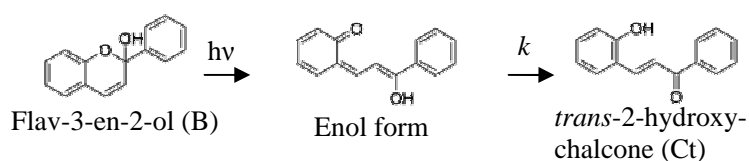


Fig.1. Scheme for photo-ring-opening-reaction of flav-3-en-2-ol

定した。量子化学計算には、DFT (B3LYP)、MP2 法を用い、基底関数として 6-31G(d)を用いた。

【結果・考察】 B および Ct の 1550-1700 cm^{-1} での IR スペクトルを図 2a および 2b にそれぞれ示す。B はこの波数領域に目立った振動バンドを示さなかった。一方で、Ct は、1664 と 1604 cm^{-1} に振動バンドを示した。これらのバンドを、CO 伸縮と CC 伸縮振動にそれぞれ帰属した。

B を光励起後の TR-IR 差スペクトルを図 2c に示す。TR-IR 差スペクトルは、光励起前後での IR スペクトルの差 (生成物-反応物) を示している。TR-IR 差スペクトルに現れた振動バンドは、光励起後に生じた生成物 (中間体も含む) のものを示している。

TR-IR 差スペクトルには 1664、1632、1604 cm^{-1} にバンドが観測された。どのバンドも光励起直後に現れ、数 μs の時間領域で、1664 cm^{-1} のバンドには強度の増大が、1632 と 1604 cm^{-1} のバンドには強度の減衰が、観測された。また、光励起 10 μs 以降の時間では、TR-IR 差スペクトルの形状や強度に時間変化が観られなかった。これは、B の光開環反応がこの時間で完了したことを示している。光励起 10 μs 以降のスペクトルは、Ct のもの (図 2b) とよく似ていた。このことは、B の光開環反応の最終生成物が Ct であることを明確に示している。1664、1632、1604 cm^{-1} でのバンド強度の時間変化を図 2d に示す。いずれも、 $A(v)\exp(-t/\tau)+C(v)$ の関数を用い、共通の時定数 $\tau=6.7 \mu\text{s}$ で再現された。この結果は、スペクトルの時間変化がただ一つの時定数で記述されることを示している。これを、Ct を生成する反応だと同定した。

光開環反応の機構を理解するには、Ct が生成する前の時間領域で現れた 1664、1632、1604 cm^{-1} のバンドの帰属が鍵となる。これらのうち、1632 cm^{-1} のバンドは、Ct のスペクトルには観られておらず、中間体に特徴的である。TA 法で提案されたスキームに基づき、このバンドを enol 中間体のものと帰属した。一方で、1664 と 1604 cm^{-1} のバンドは、Ct にも観られたことから、その帰属には主に二つの可能性が考えられる。一つ目の可能性として、TA で提案されたスキームにそのまま従うと、これらのバンドも enol 中間体のものと帰属される。しかし、enol 中間体と Ct の CO 基は異なる環境にあるため、振動バンドが現れる波数も異なると思うのが自然である。そこで、二つ目の可能性として、Ct と似た振動スペクトルを持つ中間体が、enol 中間体とは別に生じており、その振動バンドが光励起直後に観測された 1664 と 1604 cm^{-1} バンドであるという反応モデルが考えられる。

どちらの可能性が妥当なのかを検討するために、量子化学計算を行った。計算で確認されたいくつかの安定構造のうち、enol 種だけが 1632 cm^{-1} 付近に CO 伸縮振動モードを示すことが分かった。この結果は、1632 cm^{-1} バンドが enol 中間体に由来することを支持している。また、enol 種は、1664 cm^{-1} 近傍には振動モードを持たず、この波数に振動モードを持つのは Ct だけであることも分かった。この結果は、二つ目の可能性を支持している。すなわち、B の光励起後には、enol 中間体を経由して生じる Ct のほかに、B から直接生じる Ct があることを示唆している。

【参考文献】

[1] H. Horiuchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 2479-2435. (1999)

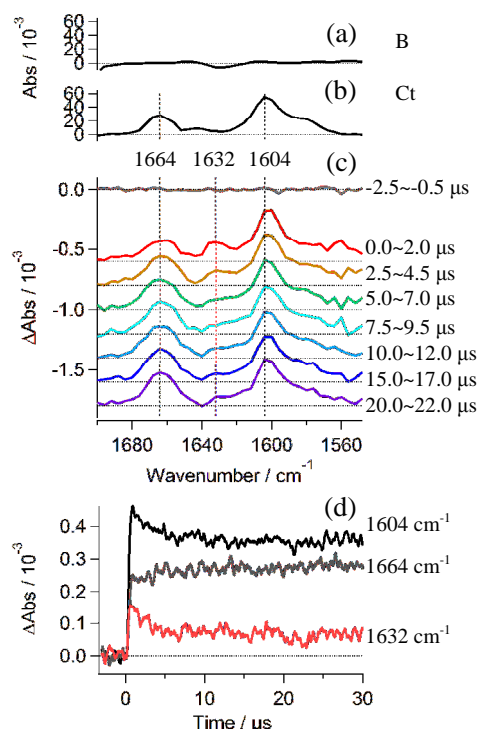


Fig. 2. (a, b) IR spectra of B and Ct. (c) TR-IR spectra after photoexcitation of B. (d) Time profiles of band intensity at 1664, 1632, and 1604 cm^{-1} .