

## 振動コヒーレンスで観る電子供与性溶媒中色素の超高速電子移動反応

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>プリンストン大学

○米田勇祐<sup>1</sup>, Kudisch Bryan<sup>2</sup>, Rafiq Shahnawaz<sup>2</sup>,

Maiuri Margherita<sup>2</sup>, Scholes Gregory<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

## Ultrafast electron transfer reaction of dye in electron-donating solvent probed by vibrational coherence

○Yusuke Yoneda<sup>1</sup>, Bryan Kudisch<sup>2</sup>, Shahnawaz Rafiq<sup>2</sup>,  
Margherita Maiuri<sup>2</sup>, Gregory Scholes<sup>2</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

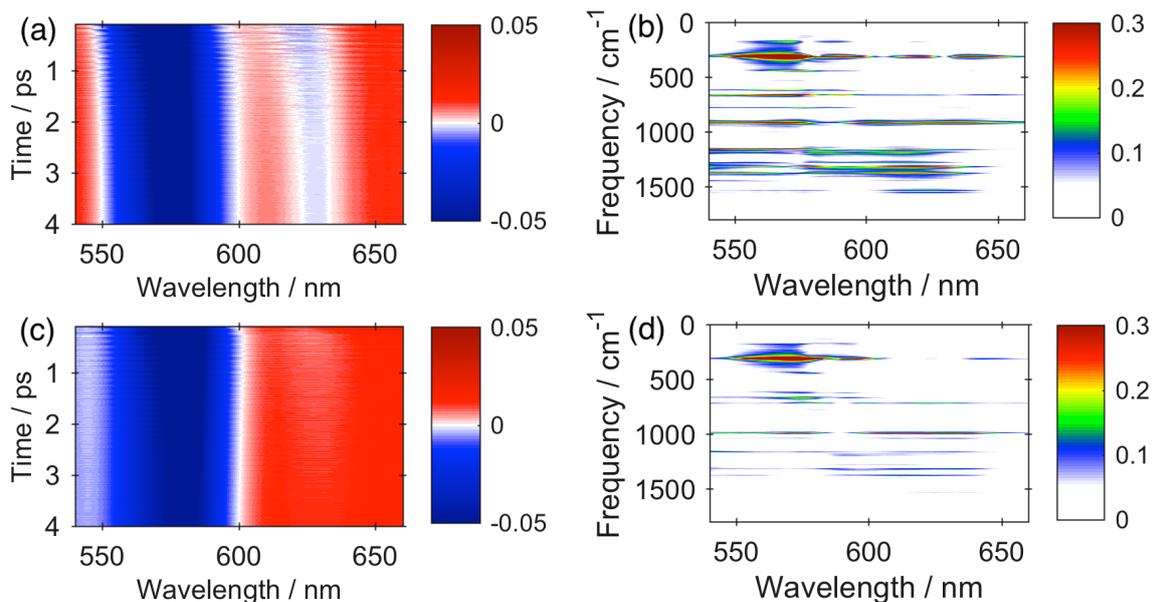
<sup>2</sup> Department of Chemistry, Princeton University, USA

**【Abstract】** Photoinduced electron transfer (ET) is one of the most important processes in light energy conversion systems. Marcus theory is one of the most famous frameworks on ET reaction in condensed phase. In this theory, reorganization of surrounding media is regarded as a main reaction coordinate. However, ultrafast ET beyond Marcus' framework has been reported in various systems. To elucidate the role of molecular vibration in ultrafast ET, we have investigated the ET dynamics between a naphthacene dye and aniline derivatives by means of broadband transient absorption spectroscopy. Coherent wavepacket motions of naphthacene dye with frequencies of 300-1600  $\text{cm}^{-1}$  were clearly observed in time domain. The vibrational coherence of 310  $\text{cm}^{-1}$  mode was reduced with increasing ET rate, suggesting this vibration is coupled to ET reaction.

**【序】** 光誘起電子移動(ET)反応は光エネルギー変換にも関係する最も基礎的で重要な素反応の一つである。凝縮系における ET で有名な Marcus の理論では、周囲媒体の再配向過程が ET の主な反応座標として捉えられ、ET 速度は始・終状態間のエネルギーギャップに対してベル型の依存性を示すことが導かれる。しかし、この理論は系の平衡状態を仮定したものであり、Marcus 理論の範疇を超えた超高速 ET も報告されている。特に近年では光合成反応中心の超高速 ET において振動コヒーレンスが関与していることが示唆されている[1]。

我々は超高速 ET における分子内・分子間振動の役割を明らかにするために、超高速 ET 系である「電子供与性溶媒中の色素系」を研究している[2]。この系では、電子受容体である色素分子が電子供与性溶媒に常に囲まれているため、拡散的な溶媒和に律速されることなく高速に ET が進行する。さらに、還元電位の低い色素であれば、電子受容体のある程度自由に選択することができる。今回我々は、電子受容体として 5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPEN)を用いた。BPEN は吸収スペクトルに振動構造を示すことから、超短パルスレーザーを用いることでコヒーレントな核波束運動を観測することができると期待される。さらに、電子供与性溶媒として 5 つのアニン誘導体を用い、それらに対して広帯域過渡吸収(TA)分光を応用することで、振動コヒーレンスと ET 速度の関係を系統的に研究した。

**【方法 (実験・理論)】** 再生増幅された Ti:Sapphire レーザーを光源として自作の非同軸型光パラメトリック増幅器によって波長 540-660 nm の広帯域光パルスを発生させ、広帯域 TA 分光に用いた。パルス幅は偏光ゲート型周波数分解光ゲート法によって 10 fs と見積もられた。ポンプ光とプローブ光の偏光は平行になるよう調整された。



**Fig. 1.** TA map of BPEN in (a) THF and (c) DEA. Amplitude of Fourier transformed spectra of the residuals obtained by subtracting slow varying dynamics of TA signals of BPEN in (b) THF and (d) DEA.

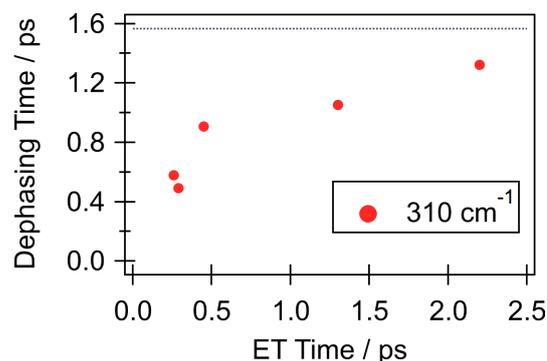
**【結果・考察】** 非反応性溶媒である THF 中の BPEN の TA スペクトルは、550-600 nm に基底状態のブリーチ、620-630 nm に誘導放出に起因する負の信号を示した (Fig. 1a). 一方で電子供与性溶媒である diethylaniline (DEA) 中では、620-630 nm の誘導放出が ET によって消光され、600-660 nm に BPEN アニオンに起因する新しい正のバンドが出現することが観測された (Fig. 1c). 全ての観測波長の TA 信号からゆっくり変化する成分を差し引き、時間領域で高速に振動する残差成分をフーリエ変換すると、周波数領域の振動スペクトルを得ることができる (Fig. 1b,d). Figure 1b において、THF 単体の実験結果との比較から、 $913\text{ cm}^{-1}$  以外のバンドは全て溶質の BPEN に帰属することができる. さらに、基底状態吸収との比較から、600 nm より長波長側の信号は励起状態もしくは反応生成物の信号に帰属することができる. 電子供与性溶媒中の振動スペクトル (Fig. 1d) は、非反応性溶媒中の振動スペクトル (Fig. 1b) と比較すると、励起状態の振動強度が減少している. このことは、ET によって BPEN の核波束運動が影響を受けていることを示している.

溶媒由来の信号を取り除き、それぞれの振動の位相緩和の時定数を求めるため、観測波長 620 nm のフーリエ変換スペクトルに super-Gaussian フィルター関数を掛けて逆フーリエ変換を行い、再構成された時間領域の信号の回帰分析を行なった[3]. その結果、 $310\text{ cm}^{-1}$  の振動の位相緩和の時間は ET 速度の増大とともに速くなっていることが明らかになった (Fig. 2). このことは、 $310\text{ cm}^{-1}$  の振動が超高速 ET とカップルしていることを強く示唆する.

講演では他の振動モードと ET の関係、振動モードの役割に関して議論する.

#### 【参考文献】

- [1] F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, *et al.*, *Nature Chemistry* **6**, 706 (2014).  
 [2] Y. Yoneda, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **313**, 79 (2015).  
 [3] S. Rafiq, G. D. Scholes, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 500 (2017).



**Fig. 2.** Dephasing time constant of  $310\text{ cm}^{-1}$  mode at 620 nm in each electron donating solvent plotted against electron transfer time. Dashed line represents dephasing time in THF.