

無極性溶媒中の全トランスレチナールの二光子吸収スペクトルを初めて測定した。ポンプ-プローブ法を用いて、プローブ光をマルチチャンネル検出することにより、波長点が細かく S/N 比の高い二光子吸収スペクトルを得ることができた。全トランスレチナールの二光子吸収スペクトルのピーク波長は 376 nm で、一光子吸収のそれよりも 7 nm 長波長側にシフトしていることが分かった。今回得られた二光子吸収スペクトルと、以前の蛍光アップコンバージョンのデータから、 A_g 状態の 0-0 遷移エネルギーを $2.47 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と決定した。

1. 序

無極性溶媒中の全トランスレチナール（以下単にレチナールと呼ぶ）は、最低励起エネルギーの領域に 3 つの近接した励起一重項状態を有する。その複雑な電子構造は、これまで主に時間分解分光法を用いて励起状態のダイナミクスの観点から研究されてきた。例えば 3 つの準位の順序については、蛍光アップコンバージョンの結果から、 S_1 , S_2 , S_3 状態はそれぞれ $n\pi^*$, A_g , B_u 状態と帰属された (*J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 3052)。一方、二光子吸収分光法は、ポリエンの A_g 状態のような一光子禁制・二光子許容な励起状態のエネルギーを知るための直接的な方法として良く知られている。しかし、無極性溶媒中のレチナールの場合は、二光子吸収スペクトルから A_g 状態のエネルギーを決定することはこれまで行なわれていなかった。それは、レチナールの A_g , B_u 状態が非常に近接しているため、一般に波長点が粗いとされる従来の二光子吸収法を用いても、一光子吸収スペクトルと区別できる形状のスペクトルを得ることが困難だったからである。

我々は、フェムト秒白色光と近赤外光による非縮退二光子吸収分光を行ない、レチナールの二光子吸収スペクトルを精度良く測定した。それによって、 A_g 状態の 0-0 遷移エネルギーを決定することができた (*Chem. Phys. Lett.* **376** (2003) 237)。

2. 実験

図 1(a) に二光子吸収のダイアグラムを示す。 ω_1 光としてフェムト秒近赤外パルスを用い、 ω_2 光としてフェムト秒白色光を用いる。 ω_1 光はポンプ光として $\omega_1 + \omega_2$ のエネルギーの非縮退二光子吸収

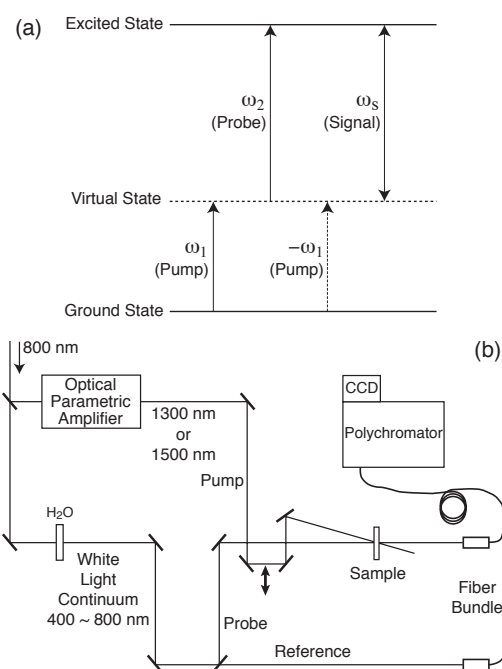


図 1. (a) 非縮退二光子吸収のダイアグラム. (b) 二光子吸収測定の配置.

を誘起し、 ω_2 光はプローブ光としてマルチチャンネル検出される。ポンプ-プローブの過渡吸収測定と同様にして、二光子吸収スペクトルを得ることができる。レーザー波長の掃引は不要で、一光子吸収スペクトルと同程度のきめ細かい波長点が得られる。ポンプ光による縮退二光子吸収を避けるため、近赤外光を用いている。励起状態に上げられる分子数はポンプ光とプローブ光の強度の積に比例するので、プローブ光のパワーを非常に弱く設定することによって、実質的に分子をほとんど励起しない条件での測定が可能となる。この点は、レチナールのような光に対して不安定な分子を測定する場合に重要であって、縮退

法に対する非縮退法の利点の1つである。図1(b)に実際の測定系を示す。ポンプ光の波長は1305 nm ないし 1504 nm で、プローブ光は400 nm から 800 nm までの広帯域光である。ポンプ光とプローブ光の相互相関時間は300 fs で、共に直線偏光で偏光面は互いに平行である。サンプルはレチナールのヘキサン溶液 ($3.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) で、光路長1 mm のセルを用いた。

3. 結果

図2は近赤外ポンプ光によって誘起された吸収スペクトルである。横軸はプローブ光の波長である。図2の吸収スペクトルの形は、ポンプ波長の異なる(a)と(b)で良く似ているが、ピークの

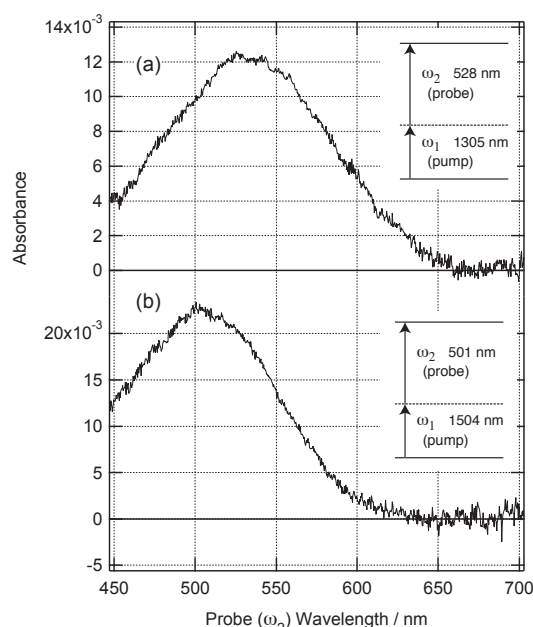


図2. 近赤外ポンプ光誘起のレチナールの吸収スペクトル。ポンプ波長は(a)1305 nm, (b)1504 nm。

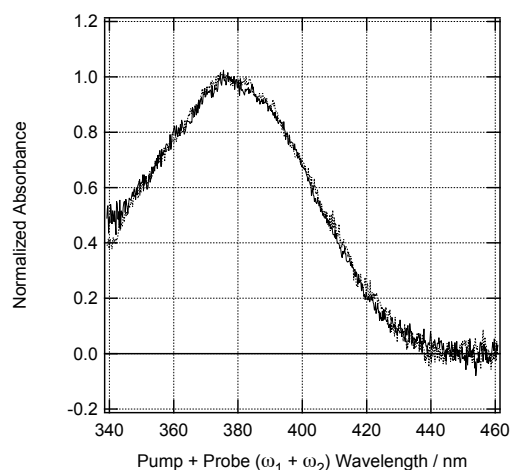


図3. レチナールの二光子吸収スペクトル。ポンプ波長は、実線：1504 nm, 点線：1305 nm。

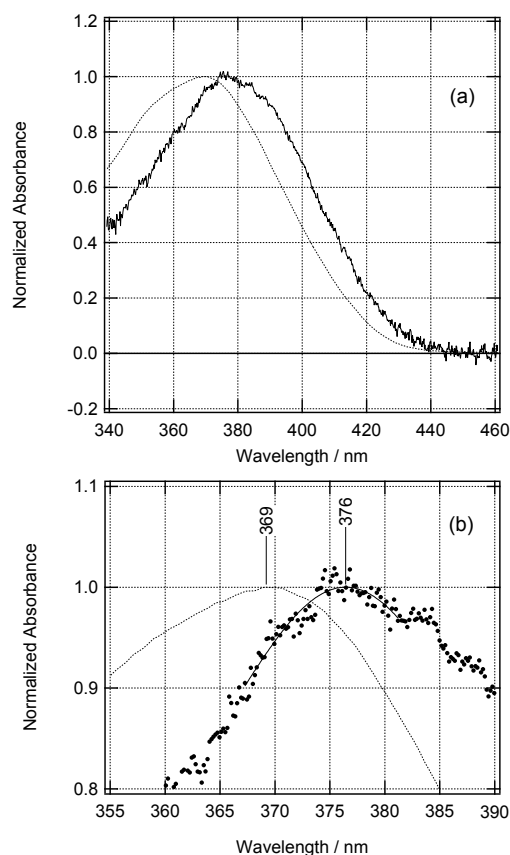


図4. (a)一光子(点線)／二光子(実線)吸収スペクトルの比較。(b)一光子(点線)／二光子(黒丸)吸収のピーク波長。

位置が異なっている。横軸をポンプ光とプローブ光の和周波に対応する波長として、図2の(a)と(b)のスペクトルをプロットし直したのが図3である。2つのスペクトルは良く一致している。このことは、ポンプ光とプローブ光が、レチナールの電子遷移に和周波共鳴していることを意味している。また、信号のポンプ光強度依存性や遅延時間依存性が図1(a)のダイアグラムと整合していることを別に確認した。従って、図3のスペクトルはレチナールの二光子吸収スペクトルであると言える。図4に一光子吸収と二光子吸収のスペクトルの比較を示した。二光子吸収のバンドは一光子に比べて7 nm 長波長側に位置している。このように、バンド幅の1/10程度のピーク波長の差をはっきりと決めることは、従来の測定法では不可能であったと思われる。図4の結果は、以前の蛍光アップコンバージョンのデータと良く整合している。二光子吸収に寄与しているのが主に A_g 状態であると考えて、吸収と蛍光のスペクトルの鏡像関係を仮定すると、 A_g 状態の0-0遷移エネルギーは $2.47 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と決定される。