

超高速全反射過渡レンズ法による水／石英界面での
吸着色素分子の緩和ダイナミクスの測定

(東大院新領域¹⁾・ 科技団 CREST²⁾) ○杉本強¹⁾ 広瀬 靖¹⁾ 由井宏治^{1), 2)} 藤浪真紀^{1), 2)} 澤田嗣郎^{1), 2)}

【緒言】当研究室では、溶液中での超高速時間分解測定法として過渡レンズ (Ultrafast Transient Lens 以下 UTL) 法を開発してきた。UTL 法は吸収や発光を用いた従来の時間分解測定法では測定が困難であった、分子間配置や分子構造の変化に伴う局所的な体積(密度)変化や、分子の配向変化、分子の振動緩和に伴うエネルギーの散逸過程などの無輻射過程を、fs/ps オーダーで屈折率変化を介して測定する手法である。これまで当研究室では、アゾベンゼン誘導体の光異性化に伴う溶質溶媒効果や、溶液中での金属ナノ粒子の緩和プロセスの測定に適用してきた¹⁾。

本研究では、界面での分子ダイナミクスや固体表面に担持させた光機能性薄膜の過渡的な構造や物性変化の測定に UTL 法を適用することを目的とし、UTL 法に全反射配置光学配置を導入した全反射 UTL 法を新たに開発した。さらに試作した全反射 UTL 法を水／石英界面における吸着色素分子のダイナミクス計測に適用し、バルク中のダイナミクスとの違いを比較考察した。

【原理】UTL 法の原理を以下に示す。ガウス関数型の空 ①励起光により試料に屈折率分布が生成
間的強度分布を持った励起パルスを試料に照射すると、
それに伴う光化学現象によって同心円状の屈折率変化
が起こる。これを UTL 効果と呼び、光学的にレンズと等
価な役割を持つ。さらに励起パルスに対して時間遅延し
た、試料と相互作用しない波長のプローブパルスを同軸
に照射すると、UTL 効果によりプローブパルスの広がり
が変化する。この広がりの変化をピンホールを通る光量
変化としてフォトダイオードで測定することで、過渡的
な屈折率変化を検出する。

全反射 UTL 法は全反射条件で光を入射した際に低屈折率媒体側に生じるエバネッセント光により界面近傍に UTL 効果を起こす。水に比べて高屈折率である石英プリズム側から励起パルスを全反射条件で入射すると、エバネッセント光のしみこみ深さは波長スケール程度で、かつその強度は界面から離れるほど指数関数的に減少するので、主に界面近傍の分子の状態変化に由来する屈折率変化が起こる。それを同軸入射したプローブパルスで検出することで、界面近傍での分子ダイナミクス計測が可能となることが期待される (図 1)。

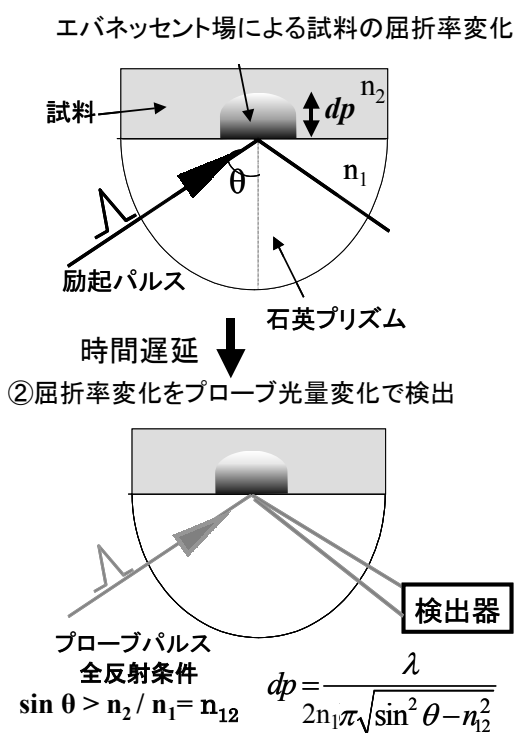


図1 全反射UTL法の原理図

【実験】試料としてトリフェニルメタン (TPM) 系の色素であるマラカイトグリーン (以下 MG、図 2) 水溶液 0.1mM を用いた。TPM 系の色素分子は励起状態と基底状態では最安定なフェニル基の角度が異なるため、分子内回転による無輻射緩和が起こる。このとき溶媒粘性の増大により分子内回転が阻害されると、無輻射緩和の時定数が増大し²⁾、蛍光収率が増大する³⁾ことが過去の報告から知られている。

既にUTL測定によりバルク中のMGの信号が取れることを確認しているので、今回、まず試作した全反射型の装置でも、UTL信号が取得できることを確認した。さらに、全反射UTL信号とバルクでの信号を比較することで、界面との相互作用を受けているMG分子の緩和ダイナミクスを比較考察した。

UTL測定用の光源にはTi:Sapphireレーザー(波長800 nm、繰返し周期76 MHz、パルス幅120 fs)を使用し、第二高調波(400 nm)を励起光、基本波(800 nm)をプローブ光として用いた。また入射角は $\theta = 78^\circ$ (130 nm)とした。

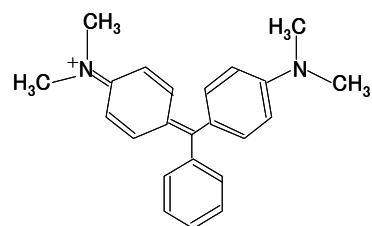


図2 MGの構造式

【結果と考察】図3にバルク水溶液中でのMGのUTL信号と全反射UTL信号を示す。両測定とも励起パルスが試料に入射した時間を $t=0$ としている。まずバルクでのUTL信号を過去の研究⁴⁾(図4)から帰属した。UTL信号に指数関数型のカーブフィッティングを行ったところ、時定数0.4ps以下、0.7psの二つの緩和成分が得られた。励起パルス照射と同時に負の向きに屈折率が下がるのは $S_0 \rightarrow S_2$ への遷移に、その後の時定数0.4ps以下の正への屈折率変化は $S_2 \rightarrow S_1$ の遷移に、その後、時定数0.7psでベースラインへ減衰していくのは分子内回転を伴う中間状態(S_x)への遷移に対応する。今回、 $S_x \rightarrow S_0$ への遷移は屈折率変化として観測されなかった。

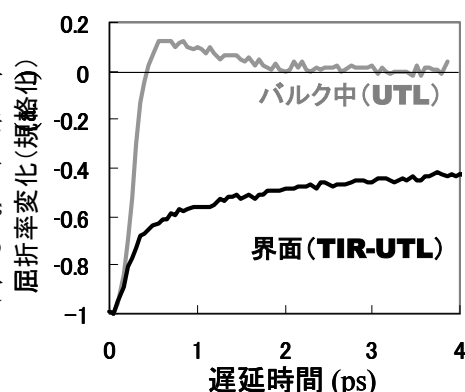


図3 MG水溶液のUTL信号と全反射UTL信号の比較

次にバルクにおけるUTL信号と界面における全反射UTL信号を比較したところ、全反射UTL測定ではバルク中でも観測された時定数0.4ps以下の成分の他に、①屈折率が正に変化せず負のまま減衰する、②さらにその緩和時定数がバルク中に比べて 10^{-10^3} 倍遅い、という2つの特徴を見出した。この2つの特徴はバルク中では見られないことから、界面における分子ダイナミクスを反映していると考えられる。まず屈折率が正の値をとらないで緩和することから、通常バルク中でみられるような S_1 状態を経ずに、緩和していくことが考えられる。さらに、MGは分子内回転を伴い緩和していくことを考えると、②の結果は分子内回転が強く阻害されることを示していると考えられる。このような異常な時定数の増大の原因として、カチオン種の色素分子であるMG分子が水中で負の電荷を帯びている石英表面に強く吸着することにより、フェニル基の回転が著しく阻害されていることが考えられる。その結果、 S_1 を経ない界面特有の緩和過程を経ると考えられる。

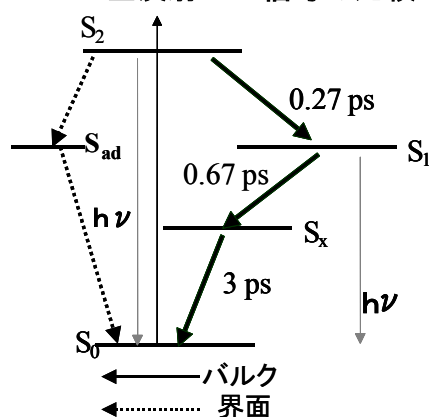


図4 MGのバルク中と界面における緩和過程

【結論】界面計測が可能な全反射UTL法を開発し、界面に相互作用を受ける分子の緩和ダイナミクスの測定に成功した。また緩和時定数の著しい増大および、緩和過程における屈折率の正負の違いから、界面に吸着したMGの緩和の経路そのものがバルクとは異なることが示唆された。

- 【参考文献】 1) Y. Hirose *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 29-34 (2001)
 2) Y. Nagasawa *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2025-2034 (2002)
 3) M. Yosizawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **290** 43-48 (1998)
 4) A. Mohhtani *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **6**, 3429-3436 (1987)