

ペリレン濃厚溶液における蛍光量子ビート

(北大院・工) 木場 隆之, 佐藤 信一郎, 秋本 誠志, 笠嶋 辰也, 山崎 巖

【序】我々はこれまでに、種々の分子および分子集合体の励起緩和過程および励起エネルギー移動過程を検討してきた^[1]。分子が近接して存在する連結系分子二量体においては、分子間の比較的強い相互作用により、エネルギー準位が分裂する。この分裂した2準位を超短パルスレーザーによってコヒーレントに励起した場合、励起エネルギーの回帰運動が蛍光量子ビートとして観測されるということが見出されている^[1,2]。

希薄溶液中では、溶質分子間の相互作用は非常に弱く、連結系などで見られるようなコヒーレントな励起エネルギー移動は起こらない。しかし、濃厚溶液においては溶質分子間の相互作用が比較的強く、分子二量体の形成、およびコヒーレントな励起エネルギー移動が起こる可能性もある。

今回はフェムト秒アップコンバージョン法を用い、典型的な芳香族分子であるペリレンの濃厚溶液における蛍光減衰曲線を測定し、ダイマー形成とそれに伴う励起エネルギー移動過程について、観測波長依存性、溶媒依存性、および濃度効果の観点から検討した。

【実験】フェムト秒チタン-サファイアレーザー(パルス幅 約 80 fs)の第二高調波(388 nm)を用いて、ペリレンに対して $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収の 0→2 遷移(振動余剰エネルギー、約 2900 cm^{-1})を励起し、蛍光アップコンバージョン法により蛍光減衰曲線を測定した。溶媒は直鎖アルカン系、ケトン系溶媒を用いた。蛍光減衰曲線は、定常光蛍光スペクトルの各振動バンドのピーク波長4点(Figure 1)で測定を行った。偏光はすべてマジックアングルで測定した。

【結果と考察】ケトン系溶媒(3-decanone)中のペリレンに対して、蛍光アップコンバージョン法により蛍光減衰曲線を測定した。濃厚溶液($\sim 10^{-4} \text{ M}$)で測定を行ったところ、時間初期に量子ビートが観測された(Figure 2)。蛍光減衰曲線は、振動緩和に由来する3成分($\tau_1 = 70 \sim 170 \text{ fs}$, $\tau_2 = 0.6 \text{ ps}$, $\tau_3 = 3.3 \text{ ps}$)と、 S_1 の蛍光寿命に対応する成分($\tau_4 = 4 \text{ ns}$)、さらに周期が時間依存変化する振動成分で表される。観測されたビートの周期は時間とともに変化し、長くなっている。ビートは約 3 ps 程度まで続いている。ビートの周期は時間初期で 1 ps 前後($\approx 30 \text{ cm}^{-1}$)であり、希薄溶液ではこのビートは観測されない。これらの観測結果から、電子励起状態における分子内振動のコヒーレンスに由来する量子ビートではないことが示唆される。

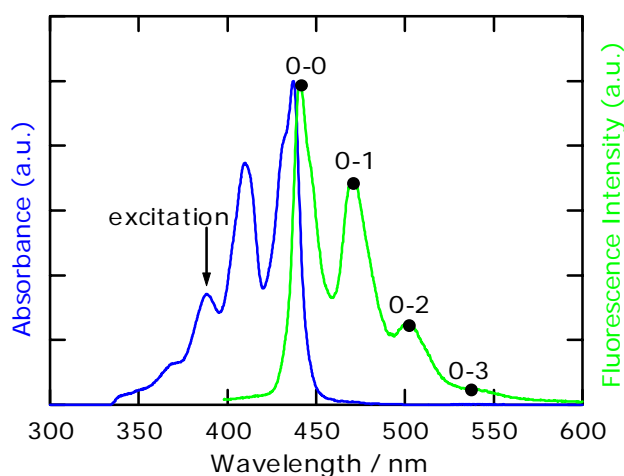


Figure 1. Steady-state absorption (dotted line) and fluorescence (solid line) spectra of perylene in 3-decanone. An arrow indicates the excitation wavelength.

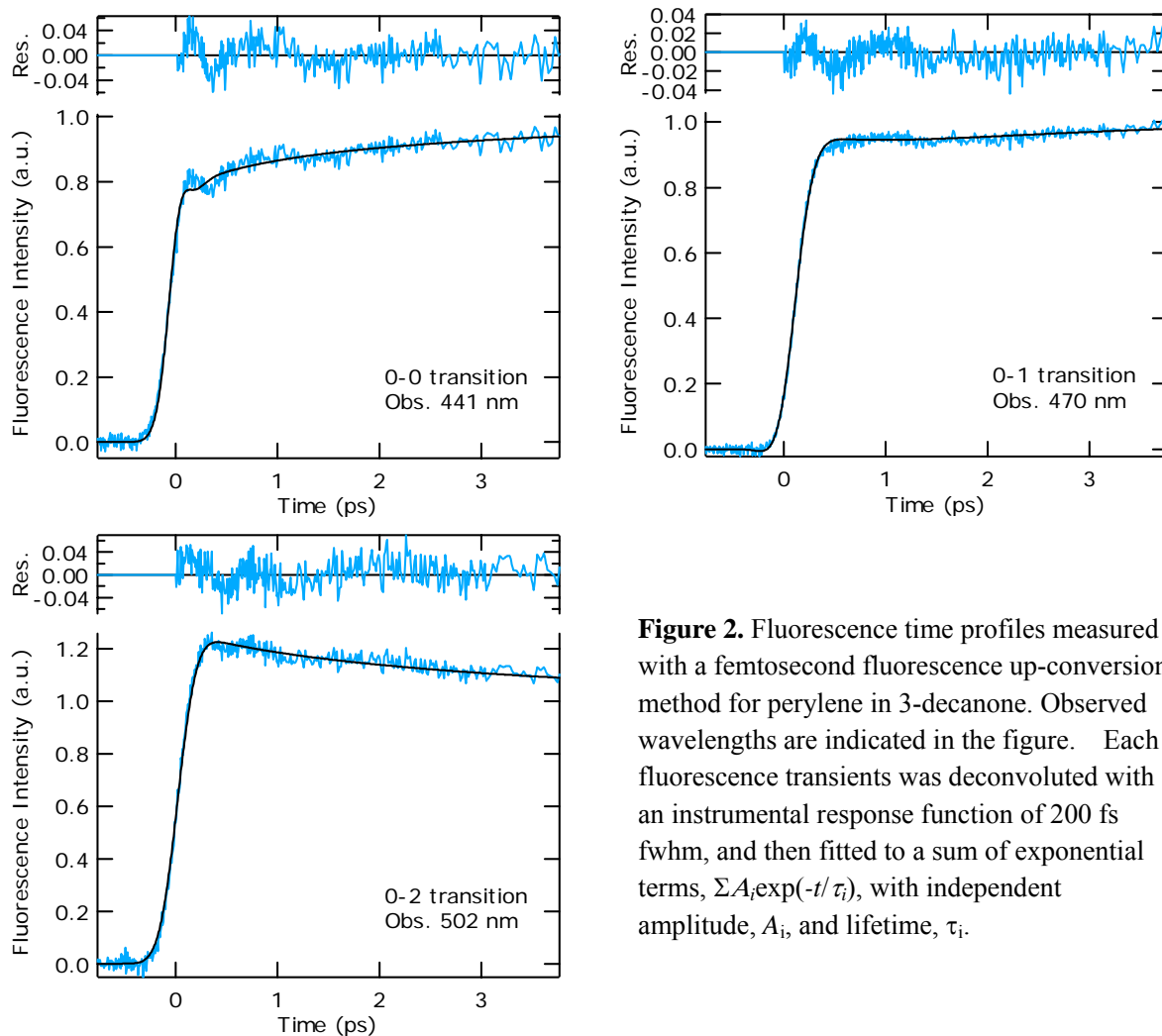


Figure 2. Fluorescence time profiles measured with a femtosecond fluorescence up-conversion method for perylene in 3-decanone. Observed wavelengths are indicated in the figure. Each fluorescence transients was deconvoluted with an instrumental response function of 200 fs fwhm, and then fitted to a sum of exponential terms, $\sum A_i \exp(-t/\tau_i)$, with independent amplitude, A_i , and lifetime, τ_i .

以上のことから、観測された蛍光量子ビートは、相互作用の弱いダイマー内の分子間振動もしくは励起エネルギー移動に基づくものと推測した。

通常、2つの等価なモノマーユニットから構成されるホモダイマーをコヒーレントに励起した場合、ダイマーのエネルギー分裂による量子ビートは、マジックアングルで測定した蛍光減衰曲線には現れない。ホモダイマーの分子固有状態波動関数の遷移モーメントは常に直交しているためである。

しかし、溶質-溶媒間の相互作用により、ダイマーの各固有状態における遷移モーメントがそれぞれ異なる値を持つとすると、この関係は成立せず、ホモダイマーにおいても全蛍光測定で分子間のエネルギー移動に由来する量子ビートが観測されうると予想される。

また、振動周期が時間とともに変化することからも、溶質-溶媒間の相互作用に誘起された励起エネルギー移動の量子ビートであることが示唆される。これは、熱浴の振動温度が、振動緩和過程により時間とともに変化し、溶質-溶媒間の相互作用の大きさも変化するため、結果的に量子ビートの振動周期にも変化が及んだと説明付けることができるためである。

【参考文献】

- [1] I. Yamazaki, S. Akimoto, T. Yamazaki, S. Sato, Y. Sakata, *J. Phys. Chem.* **106**, 2122 (2002).
 [2] F. Zhu, C. Galli, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **98**, 1042 (1993).