

1P130

ピコ秒過渡蛍光検出赤外分光法によるローダミン6Gの振動冷却の観測 ーカウンターイオンによる差異ー

(東工大・資源研) ○川島安武・大森努・武田朗宏・酒井誠・藤井正明

【背景】我々は赤外光と可視光を用いた二重共鳴分光法であるピコ秒過渡蛍光検出赤外分光法(TFD-IR)を溶液に適用し、気相クラスターの振動緩和との比較から溶液における振動緩和のメカニズムを追求している。同時にこの方法を原理とする赤外超解像顕微分光法の開発を進めている(講演番号1A-14)。この一環として、基底状態での振動緩和の研究がほとんどなされていない代表的な色素分子であるローダミン6G(R6G)に対して、溶液中の振動緩和についてTFD-IRを用いて測定を行った。

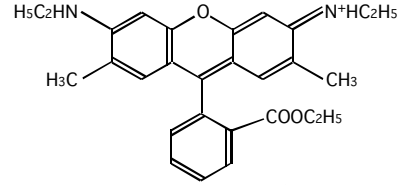


図1 R6G分子構造

【TFD-IRの原理】ピコ秒赤外レーザー ν_1 を用いて、溶質分子を基底状態 S_0 の振動励起準位 ν に励起する。遅延時間 Δt 後に、ピコ秒可視レーザー ν_2 により電子励起状態 S_1 へ励起し、この S_1 からの蛍光 F を検出する。振動励起分子のみが S_1 に励起するように ν_2 の波長を設定すると、 S_1 からの蛍光強度は赤外レーザーで励起された振動準位のポピュレーションを反映する。従って、この過渡蛍光の強度を遅延時間 Δt の関数として測定すれば溶質分子の振動冷却過程を測定できる。また、赤外レーザー ν_1 の波長を連続的に変化させた時、赤外吸収スペクトルの情報を蛍光で検出したTFD-IRスペクトルを得ることができる。

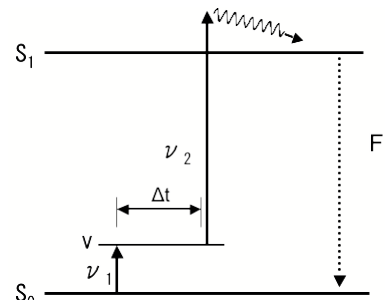


図2 TFD-IR原理図

【測定結果と考察】測定は、重クロロホルム溶液中の $R6G^+Cl^-$ 、 $R6G^+ClO_4^-$ 、 $R6G^+BF_4^-$ (0.1mM)について行った。 ν_1 をNH伸縮振動領域に相当する $3350cm^{-1}$ に固定し、 ν_2 の波長を590nm、600nm、610nm、…と変えたとき過渡蛍光の減衰を測定した。図3に $R6G^+Cl^-$ の過渡蛍光の減衰を示す。どの ν_2 の波長でも減衰は数ps台であり、振動冷却過程が観測されたと考えられる。解析すると ν_2 が短波長では減衰は2成分であり、 ν_2 の波長が長くなるにつれ2成分目は減少していき、610nmより長波長では1成分の減衰であった。

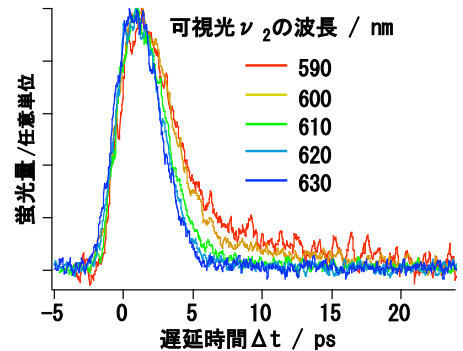


図3 $R6G^+Cl^-$:過渡蛍光の波長依存性

まず、振動冷却が2成分になる理由について考察する。これは図4のような中間振動励起状態 ν' を仮定すると説明できる。 ν_1 によって振動励起準位 ν に励起した分子は時間と共に低エネルギーの振動励起準位 ν' に振動冷却する。この時、比較的短波長の ν_2 を入射すると、 ν と ν' のそれぞれのポピュレーション変化を反映した過渡蛍光 F 、 F' の2成分の減衰が観測される。一方、 ν_2 の波長が長くなれば、 ν' 準位の分子は S_1 へ励起されず、1成分の過渡蛍光の減衰が観測されることが出来る。

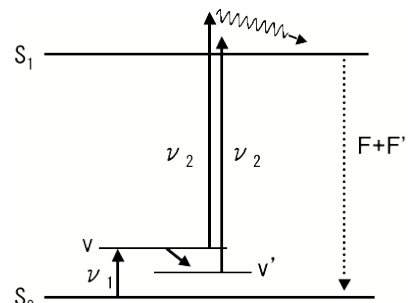


図4 2成分の過渡蛍光の減衰

次にカウンターイオンの異なる $R6G^+ ClO_4^-$ の過渡蛍光の減衰を示す(図5)。 $R6G^+ ClO_4^-$ の過渡蛍光の減衰は ν_2 の波長が 610nm より短波長で 2 成分の減衰、620nm より長波長で 1 成分の減衰であった。また、 $R6G^+ BF_4^-$ については $R6G^+ ClO_4^-$ と同様の ν_2 波長依存性を示した。図3 の $R6G^+ Cl^-$ との比較から ν_2 の波長依存性が、カウンターイオンによって明瞭に異なることがわかる。このようなことはイオンが分散する溶液中では考えにくい事であり、注目すべき結果である。

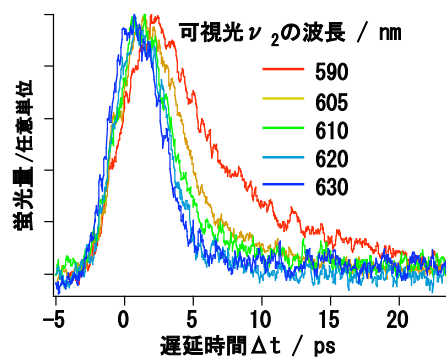


図5 $R6G^+ ClO_4^-$: 過渡蛍光の波長依存性

$R6G^+ Cl^-$ と $R6G^+ ClO_4^-$ とで過渡蛍光の減衰の 2 成分と 1 成分の境界が異なる理由を考察するため、それぞれの可視吸収スペクトル(図6)を比較した。図6において $R6G^+ ClO_4^-$ と $R6G^+ BF_4^-$ の吸収スペクトルはほぼ同じであるが、 $R6G^+ Cl^-$ のスペクトルのピーク位置は他の 2 つのピーク位置に対し 6nm だけレッドシフトしている。 $R6G^+ Cl^-$ 、 $R6G^+ ClO_4^-$ 、 $R6G^+ BF_4^-$ で中間振動励起状態 ν' が同じであれば、過渡蛍光の減衰が 2 成分に見える ν_2

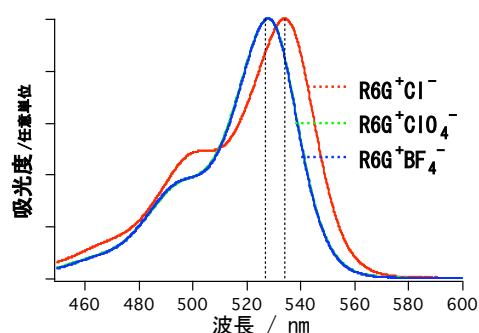


図6 可視吸収スペクトル

の最長の波長は吸収スペクトルのシフトの分だけ $R6G^+ Cl^-$ の方が $R6G^+ ClO_4^-$ の場合より長くなるはずである。しかし図3と5を比較すると、逆に $R6G^+ ClO_4^-$ の方が 10nm 程度長い。つまり、 3350cm^{-1} の NH 伸縮振動 ν_{NH} から振動冷却した後の中間振動励起状態 ν_{NH}' は、 $R6G^+ Cl^-$ と $R6G^+ ClO_4^-$ とで異なっていると解釈できる。同様に ν_1 を CH 伸縮振動領域に相当する 2941cm^{-1} に固定し実験を行った。過渡蛍光の減衰が 2 成分に見える ν_2 の最長波長は、 $R6G^+ ClO_4^-$ 、 $R6G^+ BF_4^-$ が 610nm、 $R6G^+ Cl^-$ が 620nm で、 $R6G^+ Cl^-$ が 10nm 程度長く、吸収スペクトルのレッドシフトにほぼ対応した。つまり、CH 伸縮振動 ν_{CH} から振動冷却した後の中間振動励起状態 ν_{CH}' はカウンターイオンに依らない。以上より、R6G の振動冷却過程は振動モードによってカウンターイオンの依存性に有無があるという興味深い結果が得られた。

では、なぜカウンターイオンにより ν_{NH} からの緩和機構だけが変わるのか。ここで TFD-IR スペクトル(図7)を比較すると $R6G^+ ClO_4^-$ 、 $R6G^+ BF_4^-$ のスペクトル形状はほぼ一致し、 $R6G^+ Cl^-$ のスペクトル形状のみが他と異なっていた。この傾向は図6の可視吸収スペクトルについても同様である。このことから $R6G^+ Cl^-$ だけが分子の構造という点からも他とは異なる状態であると考えられる。過去の文献¹を参照すると、 $R6G^+ Cl^-$ は $R6G^+ ClO_4^-$ より多くのダイマーを形成することが示唆されている。このことから $R6G^+ Cl^-$ がダイマーを形成して、NH 基の環境が大きく影響を受け、異なる中間振動励起状態へ緩和したものと考えている。

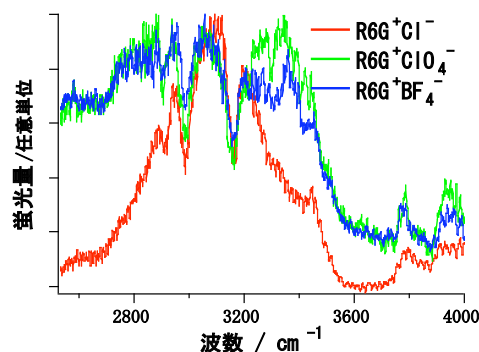


図7 TFD-IR スペクトル

¹ Klaus, K.; Keitaro, Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6095-6104