

4-Methyl-2,6-diformylphenol の励起状態分子内プロトン移動反応 における振動コヒーレンスの観測

(理研・田原分子分光) 石井邦彦, 竹内佐年, 田原太平

【序】我々は極短パルスを用いたポンプ・プローブ吸収実験により光反応を示す分子の励起直後の核波束ダイナミクスを調べている[1-3]。特に励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)反応を示す10-hydroxybenzoquinoline(HBQ)においては時間分解吸収信号に極めて顕著なビートが観測され、プロトン移動反応終了後の keto 状態においても反応に関係する座標に沿って核波束がコヒーレントに運動し続けていることが分かっている[3]。このような光反応生成物における振動コヒーレンスは ESIPT を示すいくつかの分子で観測されており、プロトン移動に寄与する核の運動についての議論が行われてきた[4]。しかしながら、プロトン移動を引き起こす核運動に共通する性質を特定するためには基本的な骨格構造の異なる多くの系に対しての実験データの集積とそれらの統一的な理解が必要不可欠である。そこで我々は、プロトン供与性水酸基の近傍に2つのプロトン受容部位をもつ 4-methyl-2,6-diformylphenol (MFOH, 図1)の超高速ポンプ・プローブ吸収測定を行い、励起状態の振動コヒーレンスを観測した。

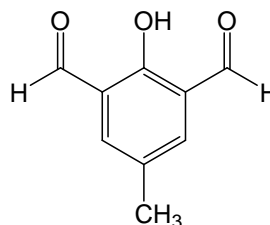


Fig.1. 4-methyl-2,6-diformylphenol

【tautomer 励起状態の時間分解観測】MFOH はトルエン中で励起状態分子内プロトン移動反応を起こし、約 10000cm^{-1} ストークスシフトした tautomer 蛍光を発する(図2a)。蛍光アップコンバージョン法による時間分解蛍光測定の結果、tautomer 励起状態の寿命は238ピコ秒であった。また、tautomer 蛍光の立ち上がりからプロトン移動の反応時間は蛍光寿命測定の時間分解能(180フェムト秒)以下であることが分かった。サブピコ秒時間分解吸収測定により得た tautomer 状態の過渡吸収スペクトル(図2a、遅延時間2ピコ秒)には、580nm 付近に tautomer 蛍光に相当する負の誘導放出信号が見られ、その両側の波長領域には正の過渡吸収信号が現れている。極短パルスを用いた超高速ポンプ・プローブ吸収測定はこれら2種類の過渡信号に対応するプローブ波長(580nm, 700nm; 図2b)で行った。

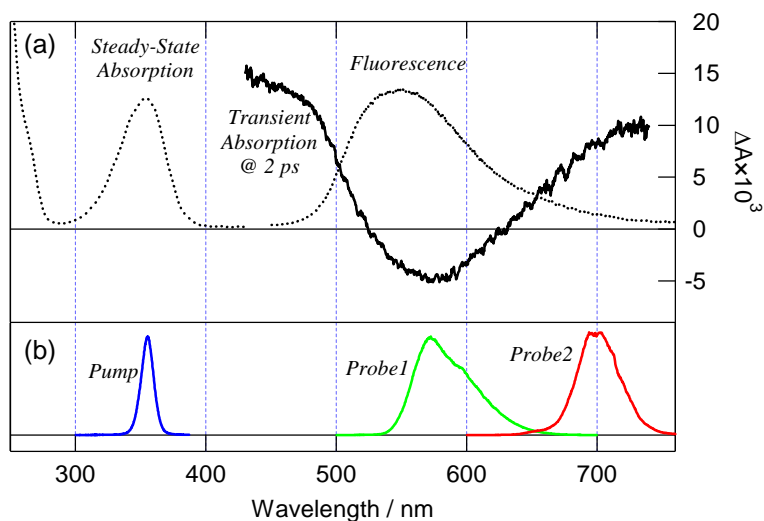


Fig.2. (a) Steady-state and transient spectra of MFOH in toluene. (b) Spectra of NOPA output pulses.

【超高速ポンプ プローブ吸収測定による振動コヒーレンスの観測】超高速ポンプ プローブ吸

収測定は2台の非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) の出力を用いて行った[1]。励起波長は355nm(図2b)、時間分解能は約50フェムト秒であった。図3に2種類のプローブ波長で測定したMFOH/トルエン溶液($4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)の時間分解吸収変化信号を示す。誘導放出・過渡吸収の両方の波長で、プロトン移動が終了していると考えられる200フェムト秒以降の遅延時間において顕著な吸収信号のビートが観測された。このことから、MFOHのESIPTではHBQなどと同様に光励起により誘起された振動コヒーレンスは反応生成物である tautomer 状態においても保存されていることが分かる。ビート成分のフーリエ変換を計算すると(図4)、580nmプローブ信号では 375cm^{-1} 、 425cm^{-1} に2つのピークが現れ、700nmプローブ信号ではさらに 236cm^{-1} にピークが見られた。これらのピークの帰属を行って振動形についての情報を得るため、現在分子軌道計算に基づく tautomer 状態の基準振動解析を検討している。

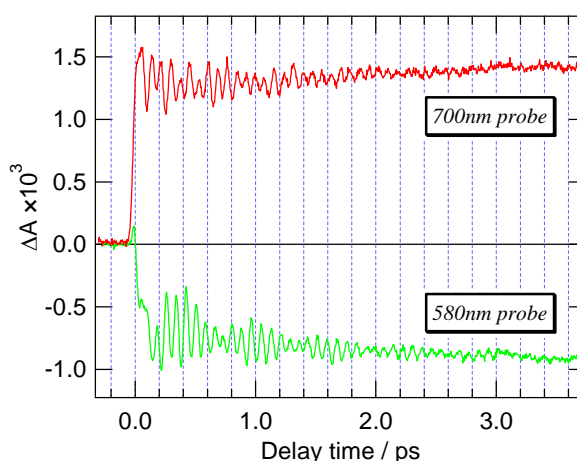


Fig.3. Time-resolved absorption change of MFOH in toluene.

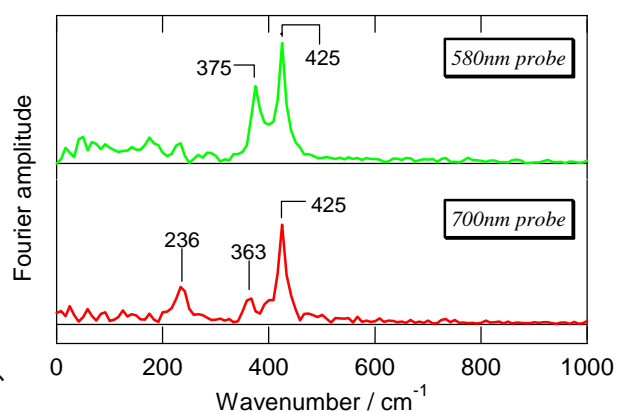


Fig.4. Fourier-transform amplitudes of oscillatory components.

【参考文献】

1. S. Takeuchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **120**, 4768(2004).
2. K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 400(2004).
3. S. Takeuchi and T. Tahara, *submitted*.
4. S. Lochbrunner, K. Stock, and E. Riedle, *J. Mol. Struct.* **700**, 13(2004).