

## 過渡蛍光検出赤外分光法によるローダミン 6G の振動緩和過程の測定

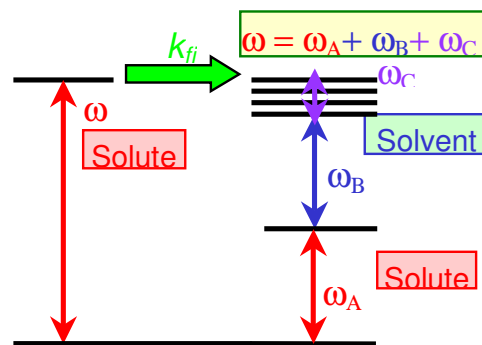
## ～溶媒分子のもつ振動モードとの共鳴効果の有無の検証

(東工大統合研究院<sup>1</sup>・東工大資源研<sup>2</sup>)○大森努<sup>1</sup>、川島安武<sup>2</sup>、酒井誠<sup>2</sup>、藤井正明<sup>1,2</sup>

【序】我々は代表的な蛍光色素分子であるローダミン 6G (R6G)の振動緩和過程について測定を行い、カウンターイオンによって CH 伸縮振動モードと NH 伸縮振動モードからの振動冷却過程が異なる振動状態を経ていることを明らかにしてきた。[1] 溶質分子内において CH および NH 伸縮振動モードのように互いに近い振動数をもつ場合でも振動緩和過程が異なることは興味深い。振動緩和過程は非調和共鳴による無輻射遷移として図 1 のような Fermi Golden Rule に基づいたモデルとして考えられている [2]。上の結果は近接した振動エネルギーをもつ振動モード  $\omega$  が、溶質分子内の異なる振動モード  $\omega_A$  に遷移している事を意味するが、図 1 に照らせば遷移に関与する溶媒の振動  $\omega_B$  も異なる。しかし、 $\omega_B$  が緩和に対してどの程度寄与するかは、実験的には見積もりが難しくこれまであまり調べられてこなかった。

そこで、溶媒分子の振動モードを積極的に「共鳴しやすい」ものにした場合、振動緩和過程に劇的な変化は現れるのであろうか？ 例えば、溶質と溶媒で共に CH 基をもつ場合、それぞれの CH 伸縮振動(および溶質・溶媒の運動に伴う分子間振動)との非調和共鳴が起こるとすれば、その次数(振動モードの組み合わせ数)が小さいため、非調和カップリング項  $V_{fi}$  は、一般的には低波数の振動モードで構成された高次数の共鳴より大きい値となると考えられ、効率のよい遷移であることが期待される。したがって溶媒が CH 基をもたない場合とは振動緩和過程が大きく変化する可能性がある。そこで、クロロホルム( $\text{CHCl}_3$ )中での R6G の振動緩和について調べた。そして重クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )溶液と比べて緩和過程に変化が現れるかどうかを検証した。

【実験】実験手法は前回[1]と同様、過渡蛍光検出赤外分光法(図 2)により調べた。過渡蛍光検出赤外分光法は、赤外光により振動励起された分子のみをプローブ光(紫外・可視光)により選択的に電子状態に励起し、そこから発する蛍光を検出することで、赤外吸収を高感度に観測できる手法である。この目的のためにプローブ光は、単独では電子状態の吸収帯に届かない波長の光を用いる。赤外光に対するプローブ光の遅延時間を変化させることで、振動状態のポピュレーション変化などの情報を蛍光量の強度変化として得られる。測定に用いた赤外光は 2700-3950nm の範囲で波長掃引し、プローブ光は 610nm を用いた。レーザーシ



$$k_{fi} = 2\pi\hbar^{-1}V_{fi}\rho(\omega_a + \omega_b + \omega_c - \omega)$$

図 1 Fermi Golden Rule に基づく振動緩和モデル

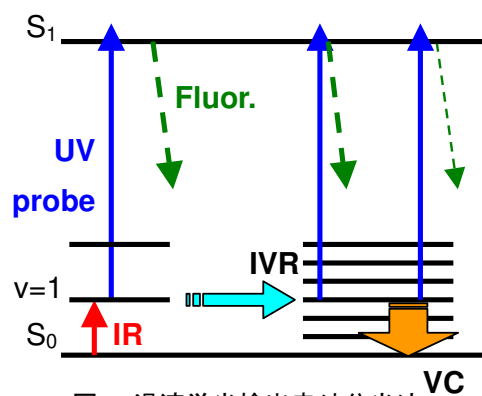


図 2 過渡蛍光検出赤外分光法

ステムと出力の詳細は既報の通りである[3]。

【結果と考察】 R6GのCHCl<sub>3</sub>溶液およびCDCl<sub>3</sub>溶液の過渡蛍光検出赤外スペクトル(遅延時間 2 ps)を図3に示す。R6Gの赤外スペクトルはNHおよびCH伸縮振動および種々の結合音が混在するブロードなスペクトルとして観測されるが、CHCl<sub>3</sub>溶液では3000 cm<sup>-1</sup>周辺で信号が減少または観測されない。これは、赤外光が溶媒CHCl<sub>3</sub>のCH伸縮振動に吸収されているためである。この赤外光の妨害を除けば互いのスペクトルはほぼ一致した。

R6GはNHとCHの伸縮振動モードの緩和過程が異なるため、それぞれをCHCl<sub>3</sub>溶液とCDCl<sub>3</sub>溶液で比較を行った。過渡蛍光信号の時間変化の様子を図4に示す。NH、CHともに溶媒の重水素化による影響はほとんどなく、緩和過程はほとんど同じであると結論した。すなわちカップリングするのに十分近い振動数をもつCH伸縮振動モードが溶媒分子に存在したとしても、R6GのCH/NH伸縮振動モードからの直接的な緩和過程は起きず、緩和の違いを及ぼさないことがわかった。これはすでに報告している7-アザインドール二量体の緩和過程[4]と同様である。

それでは、なぜ溶質溶媒間でのCH伸縮振動どうして直接遷移する過程が観測されないのでしょうか？ このことを示唆する結果として、1610 cm<sup>-1</sup>励起により観測された過渡蛍光信号を図5に示す。この信号はCH伸縮振動を励起したときの時間変化と極めて類似していた。このことは、CH伸縮振動モードから1610 cm<sup>-1</sup>付近に緩和する少なくとも3 psより速い初期過程が存在し、図4で示した信号は主にこの初期過程後の緩和を示すと考えられる。速度論的に考えると、溶質溶媒間でのCH伸縮振動どうしでの遷移は、この初期過程よりも十分遅いために実現しないと推定される。

#### Reference

- [1] 川島 安武、大森 努、武田 朗宏、酒井 誠、藤井 正明 分子構造総合討論会 2005, 1P-130
- [2] V. M. Kenkre, A. Tokmakoff, and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **101**, 10618 (1994).
- [3] M. Sakai and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 298 (2004).
- [4] 大森 努、酒井 誠、藤井 正明 分子構造総合討論会 2004, 2D-14

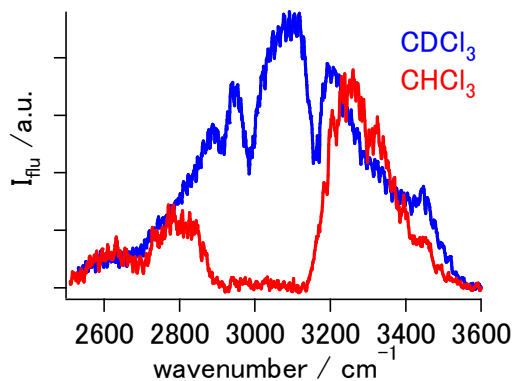


図3 R6Gの過渡蛍光検出赤外スペクトル

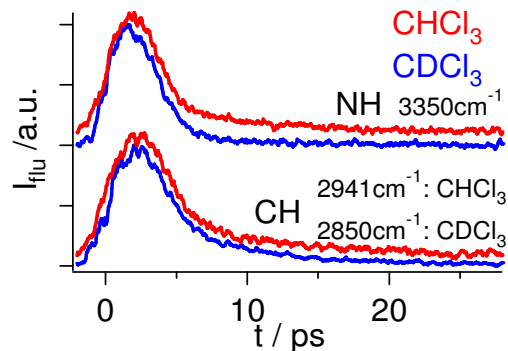


図4 R6GのCHCl<sub>3</sub>溶液およびCDCl<sub>3</sub>溶液の過渡蛍光信号の時間変化

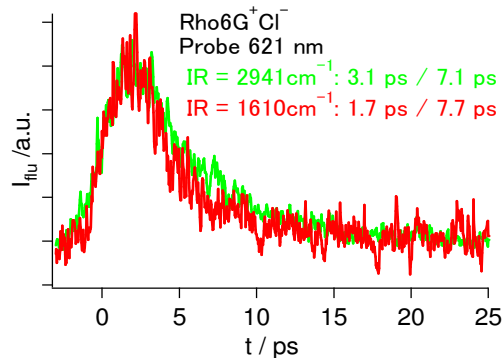


図5 R6GのCDCl<sub>3</sub>溶液における過渡蛍光信号の時間変化