

業績紹介：液体界面の非共鳴SFGに対する電気四極子遷移の寄与

山口祥一 (理研・A02計画研究分担者)
白鳥和矢 (東北大)
森田明弘 (東北大・A02計画研究分担者)
田原太平 (理研・A02計画研究代表者)

論文題目: "Electric quadrupole contribution to the nonresonant background of sum frequency generation at air/liquid interfaces"

著者: Shoichi Yamaguchi, Kazuya Shiratori, Akihiro Morita, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Chem. Phys.* **134**, 184705 (2011)

和周波発生 (SFG) 分光法は、界面を選択的に観測する方法として広く用いられている。SFGの界面選択性は、二次非線形光学感受率テンソル ($\chi^{(2)}$) の対称性に基いている。電気双極子近似の下で、 $\chi^{(2)}$ は三階のテンソルである。等方的でアキラルなバルクでは、三階のテンソルの物理量はゼロとなる。つまりバルクの $\chi^{(2)}$ はゼロであり、バルクからは和周波光は発生しない。しかし、異方性を有する界面では、 $\chi^{(2)}$ はゼロでない値を取りうる。従って、和周波光が観測されれば、それは界面からの信号であり、界面だけを選択的に観測したことになる。さらに、入射光または和周波光が界面の分子のエネルギー準位に共鳴すれば、和周波光の強度は増大する。(それによって界面選択的なスペクトルを得ることが可能となる。) 逆に共鳴が無い場合、和周波光の強度は小さいが、ゼロではない。この非共鳴条件下の弱い和周波光を非共鳴バックグラウンドと呼ぶ。

空気/液体界面のSFGの非共鳴バックグラウンドの由来は、いまだに決着していない問題である。Guyot-SionnestとShenは、液体界面の非共鳴バックグラウンドには(電気双極子近似を超えて)電気四極子遷移の寄与があることを報告した[1]。一方Eisenthalらは、空気/水界面の非共鳴バックグラウンドは電気双極子遷移のみの寄与を有意に含み、それによって界面の水の絶対配向を決定できると主張した[2]。Wangらは、空気/水界面の非共鳴バックグラウンドは電気双極子遷移の寄与のみを有し、電気四極子遷移の寄与は無いと結論した[3]。

我々は、ヘテロダイナミック検出SFG法を用いて、空気/液体界面の非共鳴バックグラウンドのスペクトルを測定した。図1は、水、メタノール、テトラヒドロフラン、

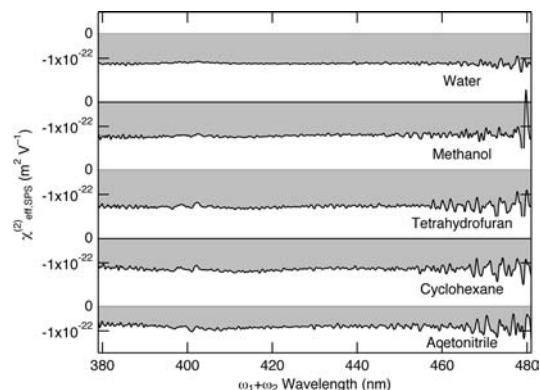


図1. 空気/液体界面の非共鳴 $\chi^{(2)}$ スペクトル。液体は水、メタノール、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、アセトニトリル。偏光配置はSPS。 ω_1 光の波長は795 nm。 ω_1 光と ω_2 光の入射角は各々49°と44°。

シクロヘキサン、アセトニトリルの空気/液体界面の非共鳴 $\chi^{(2)}$ スペクトルである。横軸は和周波の波長で、縦軸は単位 $\text{m}^2 \text{V}^{-1}$ の $\chi^{(2)}$ である。非共鳴であるため、 $\chi^{(2)}$ は実の定数となる。注目すべきことは、5種類の液体全てで $\chi^{(2)}$ は負でほぼ同じ値となったことである。さらに、ベンゼン、ヘキサン、ピリジンについても同様に $\chi^{(2)}$ は負でほぼ同じ値となった。これらの結果は、空気/液体界面の非共鳴バックグラウンドは電気双極子遷移のみの寄与を有意には含まないことを意味している。なぜなら、電気双極子遷移のみの寄与の符号は、界面の分子の“上下”の向きによって決まるものであって、異なる8種類の液体について偶然の一致で負になることはまず考えられないからである。また、対称心を有するベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサンでは、電気双極子遷移のみの寄与はゼロである。しかし、それらの液体もほぼ同じ値の $\chi^{(2)}$ を示しており、このことも電気双極子遷移のみの寄与は有意ではないことを意味している。

さらに非共鳴 $\chi^{(2)}$ スペクトルの偏光依存性を調べた結果、空気/液体界面の非共鳴バックグラウンドは、電気四極子遷移の寄与を有する、界面に局在した非線形分極に由来することが分かった。

[1] P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **35**, 4420 (1987).

[2] M. C. Goh, J. M. Hicks, K. Kemnitz, G. R. Pinto, K. Bhattacharyya, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz, *J. Phys. Chem.* **92**, 5074 (1988).

[3] W. Zhang, D. Zheng, Y. Xu, H. Bian, Y. Guo, and H. Wang, *J. Chem. Phys.* **123**, 224713 (2005).

業績紹介：反応座標の可視化を目指した核波束運動の実時間追跡

竹内佐年 (理研・A02 計画研究分担者)

田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目: "Tracking of the Nuclear Wavepacket Motion in Cyanine Photoisomerization by Ultrafast Pump-Dump-Probe Spectroscopy"

著者: Zhengrong Wei, Takumi Nakamura, Satoshi Takeuchi, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8205-8210 (2011)

多原子分子の反応では多くの核の運動によって生成物が生み出される。その一部始終を分子レベルで知り、理解することは高次系分子科学研究における最も基本的な問題である。この「多原子分子の反応座標」に対する我々の理解を深化させるためには、構造変化の経路を追跡し明らかにすることが重要である。特に超高速の光化学反応では、フランク・コンドン (FC) 状態が傾斜したポテンシャル領域に存在し、核が光励起後直ちに大きな変位を始める場合がある。この種の連続的な分子の構造変化はポテンシャル曲面 (PES) 上の核波束運動として直感的に述べられることが多いが、その動きを多原子分子において実験的に追跡することは実はそれほど容易ではない。

そこで我々は、Pump-Dump-Probe 法によりシアニン分子の超高速光異性化における核波束運動を実験的に追跡することを試みた (図 1)。実験ではまずポンプ光を照射し、反応性の励起 (S_1) 状態分子を生成する。この励起分子の振じれに対応する核波束運動を捉えるためにダンプ光を照射し、 $S_1 \rightarrow S_0$ の誘導放出遷移を利用して励起分子 (の一部) を基底状態に引き戻す。これによる基底状態分子数の増加をプローブ光で検出することにより、核波束を「捉える」ことができる。つまり、容易に理解できるように、ダンプ光子エネルギーを調整して特定の PES 領域での $S_1 - S_0$ エネルギー差と等しくすると、その領域に核波束が到達した瞬間にダンプ光が照射された時に、励起分子が基底状態に引き戻される確率 (ダンプ効率) が最大になる。このことを利用して、どの PES 領域にいつ核波束が到達するかを知ることができる。

ダンプ光の有無による、基底状態の褪色信号の差からダンプ効率を求め、それをポンプ - ダンプ時間差に対してプロットした結果を図 2 に示す。明らかに、ダ

ンプ効率は有限の立ち上がり時間を示している。これは、ダンプ光子エネルギーに対応した PES 領域に核波束が到達するのに有限の時間を要していることを端的に示している。ダンプ光子エネルギーを $14493 \rightarrow 10526 \rightarrow 8333 \text{ cm}^{-1}$ と小さくしたところ、立ち上がり時間は $97 \rightarrow 330 \rightarrow 390 \text{ fs}$ と長くなった。FC 状態から離れるほど $S_1 - S_0$ エネルギー差は単調に減少するから、これは、核波束が FC 状態からより遠い PES 領域に到達するのに、より長い時間を要することを示す。さらに、ダンプ効率が最大になった後の減衰が遅いことから、核波束が広い PES 領域にわたり広がって分布することも新たな知見として分かった。

以上のように、超高速反応における構造ダイナミクスの本質は、核波束 (の先端) の移動によって表される連続的な構造変化と、核波束の拡がりによって表される構造分布の拡がりであり、それがこの Pump-Dump-Probe 分光によって実験的に観測され、可視化されたと言える。

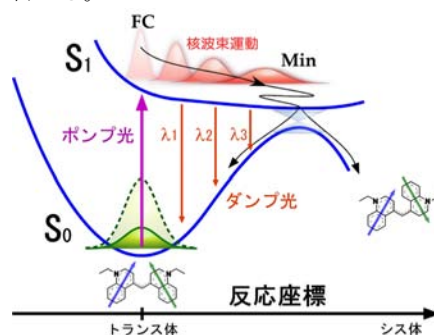


図 1. シアニン分子のポテンシャル曲線とポンプ・ダンプ・プローブ分光の実験スキーム。

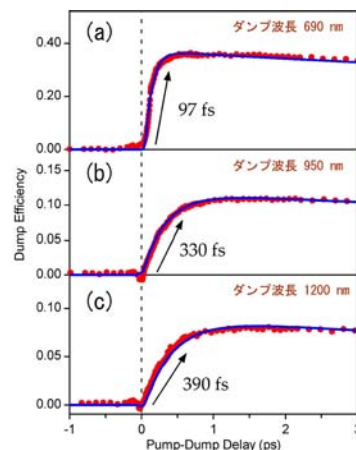


図 2. 3つの異なるダンプ波長を使って測定された、ポンプ - ダンプ時間に対するダンプ効率の変化。

業績紹介：有機金属錯体の光誘起構造変化直前のコヒーレント核運動を観測

竹内佐年 (理研・A02 計画研究分担者)
石井邦彦 (理研・A02 計画研究分担者)
田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目: "Coherent nuclear dynamics in ultrafast photoinduced structural change of bis-diimine copper(I) complex"

著者: Munetaka Iwamura, Hidekazu Watanabe, Kunihiko Ishii, Satoshi Takeuchi, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7728-7736 (2011)

遷移金属錯体は通常の有機分子にはない特異な電気的、磁氣的性質を持ち、様々な生体系や応用の場で重要な役割を担っている。しかし一般に、これら錯体は d 電子などに由来する複雑な電子構造やそれに伴う高速な緩和過程を示すことが多く、ヘムなどの一部の系を除いては励起状態ダイナミクスに関する知見は限られていた。従って、遷移金属錯体の励起状態ダイナミクスを先端的超高速分光を駆使して解明し、その素過程を理解することは基礎的かつ重要な問題であると言える。

我々は、(3d)¹⁰ 電子構造をもつ最も典型的な金属錯体である銅 (I) ジイミン錯体の超高速光過程について、時間分解分光による研究を進めている。この錯体では、電荷移動 (MLCT) 励起に伴って配位子間の二面角が 90° から小さくなる、いわゆる flattening 変形が起こることが知られていて、基礎と応用の両面から強い興味もたれている。我々が以前報告したフェムト秒発光分光 [1] によって、構造変化に伴う S₁ 状態のスペクトル変化が明らかになったが、それまで考えられてきた擬ヤーン・テラー機構に基づく予想に反して、フェムト秒領域の発光スペクトル変化は等発光点を示した。これは、構造変化前に有限の寿命 (約 700 fs) を持つ準安定状態が現れることを示唆する結果であった。

そこで、S₁ 状態の振動構造を詳細に調べるため、極限的に高い時間分解能 (~30 fs) のポンプ・プローブ分光による研究を行った。図 1 に示す通り、信号には発光分光で見られた約 700 fs のダイナミクスが強度の立ち上がりとして観測された。さらにそれに重畳する形で S₁ 状態でのコヒーレントな核波束運動によるビート成分が明瞭に観測され、その減衰の時定数は構造変化の時定数 (約 700 fs) と一致した。この結果は、

構造変化前の直交配位構造をもつ S₁ 状態が明確な振動構造をもち、構造変化が起こるまでのサブピコ秒の間、励起状態はコヒーレントな核運動を続けていることを意味する。

時間依存密度汎関数法による計算を行った結果、S₁ 状態のポテンシャルエネルギー曲面はフランク・コンドン領域 (直交配位構造) で平坦に近く、わずかに浅いくぼみを有することが分かった。この極小点における振動解析結果と実験で観測されたコヒーレントな振動のスペクトル (図 1 右) との比較を行い、光励起により誘起されたコヒーレントな核運動を数個の全対称振動モードと 1 つの b₁ 振動モードに帰属することができた。特に強く観測された 125 cm⁻¹ モードは図 2 (a) に示すような銅と配位子との間の対称伸縮振動に帰属されるが、このモードが大きな強度を得ることは、MLCT 遷移に伴って銅と配位子との間の静電引力が増し、配位結合距離が縮むことにより理解できる。また b₁ 振動に帰属された 290 cm⁻¹ 振動 (図 2 (b)) は S₁ 状態と S₂ 状態を最も強く振電結合させるため、S₁←S₀ 遷移の際に強く励起されたと考えられる。この振動から、同じ対称性をもつ flattening 変形への効率的なエネルギー移動の可能性に興味もたれる。

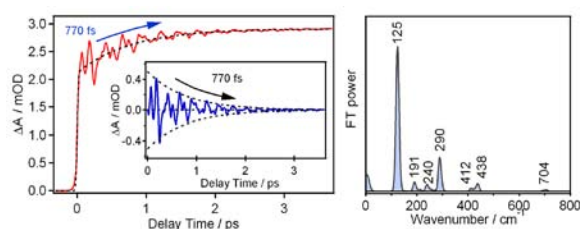


図 1. (左) ビス (ジメチルフェナントロリン) 銅(I)錯体 (ジクロロメタン溶液) の過渡吸収信号。(挿入図) ビート成分の減衰速度は構造変化の速度定数と一致している。(右) ビート成分のフーリエ変換スペクトル。特に 125 cm⁻¹ と 290 cm⁻¹ に強いピークが見られる。

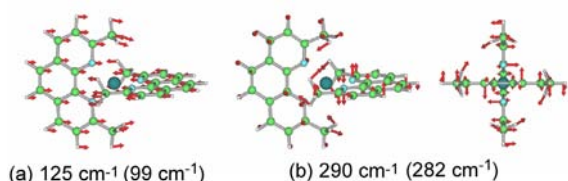


図 2. 125 cm⁻¹ と 290 cm⁻¹ に帰属された振動モード。括弧内は量子化学計算より得られた振動数。

引用文献

1. Iwamura, M, Takeuchi, S and Tahara, T, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5248-5256 (2007)