



田原 太平（助教授）

1984年東京大学理学部化学科卒 1989年同学理学系研究科博士課程修了、同年同学理学部化学教室助手 1990年神奈川科学技術アカデミー研究員 1995年1月より現職
TEL: 0564-55-7391
FAX: 0564-54-2254
電子メール: tahara@ims.ac.jp

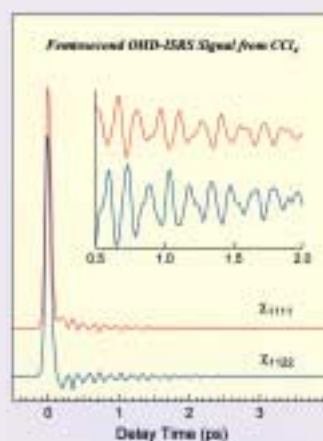
われわれをとりまく自然界のあらゆる営みの背後には、化学反応に代表される多種多様な“変化”が存在している。これら変化の素過程を解明し、その背景にある物理・化学を理解することは、われわれの科学の大きな目的の一つであることは論を待たないだろう。物質の“物理的・化学的变化”を研究する上での最も直接的な方法は、それを分光学的に時間分解して追跡する、いわゆる時間分解分光の手法である。最近の技術（特にレーザー技術）の進歩によって、現在ではフェムト（ 10^{-15} ）秒領域でおこる現象までが実時間で観測できるようになってきている。われわれの研究グループでは、この時間分解分光を駆使して分子のダイナミクスを研究している。とくに現在はピコ（ 10^{-12} ）秒からフェムト秒の時間領域でおこる現象の観測と解明に力点を置き、これら時間領域での蛍光分光、紫外可視・赤外吸収分光、ラマン分光実験を行っている。また、時間分解測定光源としての新しい可能性という観点から放射光の利用にも興味をもっている。分子ダイナミクスの研究を通じて、既存の測定法の応用改良にとどまらず、新しい実験手法の開発を行うことを目指している。

われわれが行っている研究の具体例として最近フェムト秒領域で行なった研究のいくつかを紹介する。第一のものは、溶液中での電子励起状態分子の緩和過程に関する研究である。一般に、分子を光励起によって高い電子励起（ S_n ）状態に励起しても、ほとんどの場合、最低電子励起（ S_1 ）状態からの蛍光のみしか観測されない。このことはKasha則の名で広く知られており、物理的には $S_n \rightarrow S_1$ 内部転換の速度がきわめて速

いということの意味している。しかし、もし、この内部転換の速度より高い時間分解能で蛍光を観測できれば、緩和前の S_n 状態からの蛍光が観測されるはずである。われわれは、蛍光アップコンバージョン法を用いていくつかの代表的光化学反応（レチナールの光異性化、7-アザインドールの光プロトン移動など）や光緩和過程（テトラセンの電子緩和）を研究し、これらのダイナミクスを明らかにする過程で S_n 状態からの蛍光を観測し、時間分解能が S_n 状態の寿命を上回るフェムト秒測定では S_n 蛍光が一般的に観測されるということを明らかにした。これはフェムト秒領域が通常の意味でのKasha則の範囲外であることを示している。第二の例は、フェムト秒分光のもう一つの側面である核運動（振動）の実時間観測に関するものである。フェムト秒領域では分子振動のコヒーレンス時間より高い時間分解能で測定ができるので、分子の核運動を波束運動という形で実時間観測することができる。われわれは新しい時間領域分光の手法として、フェムト秒パルスの位相を制御した光ヘテロダイン検出インパルスラマン散乱（OHD-ISRS）の測定を初めて行った。図に、このOHD-ISRS法で四塩化炭素から得られた信号を示す。時間原点に見られる電子応答による信号に加え、核振動に対応するビートが観測されているが、これは分子が“振動”している様子を実時間で観ていることに対応している。

参考文献

- 1) S. Matsuo and T. Tahara, “Phase-Stabilized Optical Heterodyne Detection of Impulsive Stimulated Raman Scattering,” *Chem. Phys. Lett.* **264**, 636 (1997).
- 2) S. Takeuchi and T. Tahara, “Femtosecond Ultraviolet-Visible Fluorescence Study of the Excited-State Proton Transfer Reaction of 7-Azaindole Dimer,” *J. Phys. Chem. A* **102**, 7740 (1998).
- 3) T. Fujino and T. Tahara, “Picosecond Time-Resolved Raman Study of trans-Azobenzene,” *J. Phys. Chem. A* **104**, 4203 (2000).



四塩化炭素から得られたOHD-ISRS信号。ビートが観測されているが、これは分子の“振動”を実時間で観ていることに対応している。