

## 田 原 太 平 ( 助 教 授 )

A-1) 専門領域：光化学、分子分光

A-2) 研究課題：

- a) フェムト秒時間分解分光による分子ダイナミクスの研究
- b) ピコ秒時間分解分光による光化学反応の研究
- c) 時間分解分光法における実験手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a1) われわれはこれまでの一連の研究によって、高い電子励起 ( $S_n$ ) 状態から最低電子励起一重項 ( $S_1$ ) 状態への電子緩和は一般にフェムト秒領域で起こるため、フェムト秒領域では  $S_1$  蛍光のみならず  $S_n$  状態からの蛍光も観測されるということを実験的に明らかにしてきた。このことはすなわち、フェムト秒時間分解蛍光分光が  $S_1$  状態のみならず、 $S_n$  状態やその緩和ダイナミクスを研究する重要な手段となることを意味している。そこで、溶液中で多原子分子を  $S_n$  状態へと光励起した後に起こる緩和過程について、ポリアセンの一種であるテトラセンを例にとり、フェムト秒時間分解蛍光分光法によって研究した。 $S_n$  蛍光と  $S_1$  蛍光の両方を時間分解観測することに成功し、その強度変化および偏光異方性の測定から、約 120 fs でおこる  $S_n \rightarrow S_1$  電子緩和、電子緩和直後の IVR 過程、それに引き続く振動冷却、および回転緩和、など一連の緩和ダイナミクスを明らかにした。また東京工業大学のグループとの共同で、ポルフィリンの  $S_2$  蛍光および  $S_1$  蛍光を時間分解測定し、ポルフィリンの  $S_2 \rightarrow S_1$  電子緩和ダイナミクスを研究した。
- a2) 7 - アザインドール二量体の光プロトン移動反応の研究を進め、蛍光偏光異方性の測定とその定量的な解析により光励起直後にあらわれる 2 つの電子状態の遷移モーメントの方向を実験的に決定した。また、分子間プロトン移動よりさらに速くすすむ分子内プロトン移動反応の研究へとすすみ、アントラリン分子の蛍光のフェムト秒時間分解測定を行い、プロトン移動反応に対応すると考えられる時定数約 100 fs の蛍光ダイナミクスを観測した。
- b) ピコ秒時間分解ラマン分光により、最も基本的な反応でありながらその詳細がわかっていないアゾベンゼンの光異性化反応を研究した。光励起直後に現れる過渡吸収に共鳴させて寿命 1 ~ 10 ps (溶媒に依存) の  $S_1$  状態のラマンスペクトルを測定した。 $^{15}\text{N}$  同位体シフトに基づいて  $S_1$  状態の NN 伸縮振動数を決定し、 $S_1$  状態で NN 結合が二重結合性を保っていること、したがって分子は NN 結合まわりで平面構造を保っていること、を明らかにした。さらにピコ秒アンチストークスラマンスペクトルの測定によって、 $S_1$  状態および  $S_0$  状態における振動緩和過程を明らかにした。これらにより、アゾベンゼンの  $\pi\pi^*$  ( $S_2$ ) 励起に伴う光異性化はこれまで言われていたのとは異なって、反転 (inversion) 機構による異性化である可能性が高いことを示した。また、ピコ秒時間分解測定に用いられる増幅したピコ秒パルスを使ってレチナル分子の共鳴ハイパーラマン散乱測定を行い、増幅したピコ秒パルスが高次ラマン過程であるハイパーラマン散乱の測定に有効であることを示した。
- c) 光学領域の時間分解測定の分解能を極限まで高めるため、光パラメトリック増幅 (OPA) を用いて 500 nm ~ 750 nm の範囲で波長可変なサブ 10 fs の光パルスを発生する装置を製作した。さらにこの極短パルスをプローブ光に、またその 2 倍波をポンプ光に用いる時間分解吸収測定システムを製作した。製作した装置を使って、光励起直後の分子の振動コヒーレンス (核波束運動) の観測を行った。また他に、チタンサファイアレーザーの再生増幅光

を短パルス化するため、希ガスの自己位相変調とプリズム対を用いたパルス圧縮を行い、30 fs以下の光パルスを得た。

#### B-1) 学術論文

**N. SARKAR, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, “Vibronic Relaxation of Polyatomic Molecule in Non-polar Solvent: Femtosecond Anisotropy/Intensity Measurements of the  $S_0$  and  $S_1$  Fluorescence of Tetracene,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 4808-4814 (1999).

**S. C. JEOUNG, S. TAKEUCHI, T. TAHARA and D. KIM**, “Ultrafast Decay Dynamics of Photoexcited Cu(II)(TMpy-P4) in Water Solvent,” *Chem. Phys. Lett.* **309**, 369-376 (1999).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. TAHARA and S. MATSUO**, “Femtosecond Material Response Probed by Phase-Stabilized Optical Heterodyne Detected Impulsive Stimulated Raman Scattering,” *Laser Chemistry (Proceedings of TRVS VIII)* **19**, 149-152 (1999).

#### B-4) 招待講演

田原太平, 「超高速分光で観る分子のコヒーレンス, 緩和, 光化学」, 総研大グループ研究「光科学の新展開」研究会, 総研大, 葉山, 1999年2月.

田原太平, 「ピコ秒・フェムト秒分光で観る分子ダイナミクス」, 弥生研究会「極短量子ビームポンプ&プローブ分析」, 東京大学, 東京, 1999年3月.

**T. TAHARA**, “Ultrafast Dynamics of Condensed-Phase Molecules Studied by Femtosecond Spectroscopy: Coherence, Relaxation and Reaction,” Pohang Institute of Science and Technology, Pohang (Korea), April 1999.

**T. TAHARA**, “Vibrational Spectroscopy in Picosecond and Femtosecond Time Region: Time-resolved Frequency Domain Raman and Time-domain Raman Spectroscopy,” Korea Research Institute for Standards and Science, Tajeon, (Korea), April 1999.

**T. TAHARA**, “Photochemical Reaction and Relaxation Studied by Femtosecond Time-resolved Fluorescence,” The 83rd Annual Meeting of Korean Chemical Society, Suwan (Korea), April 1999.

田原太平, 「僕らが最近見たこと, 知ったこと」, 分子研研究会, 分子科学研究所, 岡崎, 1999年6月.

**T. TAHARA**, “Femtosecond Fluorescence and Raman Study on Ultrafast Dynamics of Condensed-Phase Molecules: Coherence, Relaxation and Photochemistry,” ETH, Zurich (Switzerland), July 1999.

田原太平, 「フェムト秒分光の化学への応用」, 近畿大学極限光技術・物理研究会, 近畿大学, 大阪, 1999年10月.

#### B-5) 受賞、表彰

田原太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰(1995).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事(1999-).

#### 学会の組織委員

第9回放射光学会年会プログラム委員(1995).

分子構造総合討論会プログラム委員(1997).

#### B-7) 他大学での講義、客員

科学技術庁金属材料研究所客員研究官(1995-1997).

#### C) 研究活動の課題と展望

本研究グループでは超高速時間分解分光を駆使し、主として凝縮相の光化学反応を研究する。特にフェムト秒からピコ秒時間領域における分子ダイナミクスの解明に力点を置く。フェムト秒時間領域においては分子の核運動のコヒーレンス(波束)を実時間観測することができるが、化学反応におけるコヒーレンスの意義については未だ明らかでない点が多い。これを念頭におき、電子に対する分光と核運動(振動)に対する分光の両面から先端的研究を行うため、すでに始めている測定時間分解能の極限化と分光エネルギー領域の拡張をさらにすすめる。これら研究を行う過程で、新しい分光手法の開発をめざす。