

## 田 原 太 平 ( 助 教 授 )

### A-1) 分子分光、光化学

#### A-2) 研究課題：

- a) 極短フェムト秒光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動(振動コヒーレンス)の実時間観測
- b) フェムト秒時間分解蛍光・吸収分光による光化学ダイナミクスの研究
- c) ピコ秒時間分解振動分光による光化学短寿命種と振動緩和ダイナミクスの研究
- d) 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

- a) 光パラメトリック増幅(OPA)により発生させたサブ10 fsの光パルスを用いたポンプ・プローブ測定によって、光励起直後のトランス-スチルベンS<sub>1</sub>状態の過渡吸収の時間変化を測定し、200 cm<sup>-1</sup>のS<sub>1</sub>状態C=C-Φ面内変角振動( $\nu_{25}$ )に由来するビート信号を観測した。観測された $\nu_{25}$ ビート信号の振幅の大きさを議論し、このタイプの時間領域分光実験で観測されるビート振幅が、振動数領域の二つ分光におけるスペクトル強度(S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>吸収の振動構造およびS<sub>1</sub>状態の共鳴ラマン散乱)と定量的と結び付けられることを示した。また、ポンプ光源とプローブ光源に別々のOPAを用いることでポンプ光とプローブ光の波長を独立に変えることができるように装置を拡張し、これを用いて、ジフェニルシクロプロペン分子の光解離反応中に現れる核波束運動を観測した。
- b1) クリサジン(1,8-ジヒドロアントラキノン)の分子内光プロトン移動反応をフェムト秒蛍光分光法で研究した。互変異性体型の蛍光が光励起後50 fs以内に現れること、すなわち励起状態でのプロトン移動が50 fs以内で起こることを見出した。この極めて速い光プロトン移動は、この反応が通常の意味でのA→Bという反応というよりは、励起状態での波動関数の非局在化を反映した変化であることを示唆している。また、分子内振動再分配に誘起されたプロトン平均位置の変化を反映していると考えられるスペクトル変化をサブピコ秒領域で観測した。
- b2) アゾベンゼンのS<sub>2</sub>( $\pi\pi^*$ )励起に伴う光異性化は、これまで信じられていたとは異なり、平面型のS<sub>1</sub>( $n\pi^*$ )状態に緩和してから進むということがわれわれの最近のピコ秒時間分解ラマン分光の研究で示唆された。この問題をさらに調べるために、アゾベンゼンの蛍光を定常的および時間分解的に測定した。S<sub>2</sub>( $\pi\pi^*$ )状態からの蛍光にあわせて、吸収スペクトルと良い鏡像関係を示すS<sub>1</sub>状態からの蛍光を観測し、S<sub>2</sub>励起によっても確かに平面型のS<sub>1</sub>状態が生成していることを確かめた。また、S<sub>2</sub>蛍光とS<sub>1</sub>蛍光の強度を比較することによって、S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>緩和の量子効率がおおよそ1であることを見出した。これは、これまでいわれていたS<sub>2</sub>状態から直接すすむ回転型の異性化経路が実質的に存在していないことを意味する。
- b3) 東京工業大学のグループと共同でポルフィリン励起状態の電子緩和を研究した。周辺置換基の異なる亜鉛ポルフィリン6種についてS<sub>2</sub>蛍光の減衰およびS<sub>1</sub>蛍光の立ち上がりを時間分解測定しS<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>内部転換速度を求めた。周辺置換基の変化によって、内部転換速度は< 80 fsから1.7 psまで20倍以上も変化することがわかり、またその変化がS<sub>2</sub>、S<sub>1</sub>状態のポテンシャル曲面の平行性という観点で統一的に説明できることを見出した。
- c1) 近赤外域にある水和電子の電子吸収に共鳴させて水のピコ秒時間分解ラマンスペクトルをはじめ測定し、バルクの水の変角振動バンドの約30 cm<sup>-1</sup>低波数側に大きい強度をもつ過渡ラマンバンドが現れることを見出した。これは水和電子の周りの局所的溶媒和構造が選択的共鳴効果をうけて強いラマン散乱を与えたものであると結論した。

- c2) 早稲田大学のグループとの共同で、5-ジベンゾスベレン分子の光反応初期過程を時間分解ラマン分光法で研究した。このC=O基をもつ分子では、CH基を有する5-ジベンゾスベレンやCHOHを有する5-ジベンゾスベレノールと異なり、 $S_1$ - $T_1$ 系間交差がきわめて速く( $\sim 10$  ps)進行することを見出した。また系間交差後の $T_1$ 状態での振動冷却過程に対応する過渡ラマンバンドの低波数シフトを観測した。
- c3) 増幅したピコ秒パルスを用いてレチナールの共鳴ハイパーラマン散乱を測定し、この分子からのハイパーラマン散乱が極めて強く、希薄溶液からでも十分な強度で観測できることを見出した。さらにハイパーラマン散乱強度の励起波長依存性を調べ、これと共鳴ラマン散乱強度の励起波長依存性とを比較することによって、この分子では無極性溶液中で二光子許容の $A_g$ 状態と一光子許容の $B_u$ 状態のエネルギーがきわめて近接していることを見出した。
- d) 時間分解分光と時間領域分光を組み合わせて、電子励起状態をはじめとする短寿命化学種の低波数(テラヘルツ)領域の分子振動を観測する分光手法を開発した。この新しい手法を用いて、芳香族分子 $S_1$ 状態の $0\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 領域のラマンスペクトルに対応する信号を時間領域で得た。

#### B-1) 学術論文

- T. FUJINO and T. TAHARA**, "Picosecond Time-Resolved Raman Study of *trans*-Azobenzene," *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4203 (2000).
- S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, "Vibrational Coherence of  $S_1$  *trans*-Stilbene in Solution Observed by 40-fs-resolved Absorption Spectroscopy: Comparison of the Low-Frequency Vibration Appearing in the Frequency-Domain and Time-Domain Spectroscopies," *Chem. Phys. Lett.* **326**, 430 (2000).
- A. SHIMOJIMA and T. TAHARA**, "Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Study of Photoisomerization of Retinal," *J. Phys. Chem. B* **104**, 9288 (2000).
- S. Yu. ARZHANTSEV, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, "Observation of Excited State Proton Transfer of 1,8-Dihydroxyanthraquinone (Chrysazin) by Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **330**, 83 (2000).

#### B-4) 招待講演

- 田原太平, 「超高速分光による分子ダイナミクスの研究」, 日本化学会第78回春季年会, 千葉, 2000年3月.
- 田原太平, 「フェムト秒・ピコ秒分光による凝縮相分子ダイナミクスの研究」, 理化学研究所, 埼玉, 2000年7月.
- T. TAHARA**, "Photochemical Dynamics Studied by Picosecond and Femtosecond Vibrational Spectroscopy," Gordon Conference "Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics", Newport, RI (U.S.A), August 2000,
- T. TAHARA**, "Time-Resolved Study of Photochemical Dynamics of Fundamental Molecules in Solution Using 10 fs - 2 ps Optical Pulses," The VIIIth International Conference on Laser Application in Life Sciences (LALS2000), Tokyo (Japan), August 2000.
- 竹内佐年, 田原太平, 「液相分子の極限高時間分解分光: 10 fsパルスを用いた励起状態振動コヒーレンスの観測とその機構」, 分子構造総合討論会, 東京, 2000年9月.
- T. TAHARA**, "Excited-State Dynamics Observed through Picosecond - Femtosecond Time-Resolved Vibrational Spectroscopy," Symposium "Raman Spectroscopy : Coming Age in the New Millenium" in the 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Honolulu, HI (U. S. A), December 2000.

T. TAHARA, "Excited-State Proton Transfer Dynamics Studied by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy," Symposium "The Structure and Dynamics of Photogenerated Intermediates in Solution: Vibrational and Electronic Studies" in the 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Honolulu; HI (U. S. A.), December 2000.

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).

田原太平, 分子科学研究奨励森野基金(2000).

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

名古屋大学, 「ミクロの時間の化学」, 総合科目「自然の科学 こんなに面白い」, 2000年12月.

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ベース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ダイナミクスの解明に力点をおく。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(核波束運動)を実時間で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。このことを念頭におきながら、電子状態に対する分光、振動状態に対する分光、核波束運動を実時間で観測する分光を駆使して、複雑系である凝縮相のダイナミクスについての多角的かつ総合的な研究を行う。