

パルスレーザー光を利用した反応開発および機構解析

岩倉 いずみ* 岡本 専太郎** 織作 恵子*** 赤井 昭二**** 岡田 繁****

小林 孝嘉***** 岡村 幸太郎***** 橋本 征奈***** 簗下 篤史*****

Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

Izumi IWAKURA* Sentaro OKAMOTO** Keiko ORISAKU*** Shoji AKAI**** Shigeru OKADA*****

Takayoshi KOBAYASHI***** Kotarou OKAMURA***** Sena HASHIMOTO***** Atsushi YABUSHITA*****

1. 緒言

我々は、閃光時間がサブ 10 フェムト秒の紫外パルスレーザー光を用いて化学反応機構を解析している^(1,2)。本年度は、レーザー色素として用いられている 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) の光励起後の動的過程を解析した⁽³⁾。

レーザー色素 DCM は、電子受容性基であるピラニリデンマロノニトリル基と電子供与性基である 4-アミノスチリル基を共に有しており (図 1)、光励起によりシス-トランス異性化反応と、電荷移動反応 (CT 状態生成) が競合する。反応効率は、溶媒の種類により大きく異なり、異性化量子収率は、クロロホルム中では 0.28 と高いのに対し、ジメチルスルホキシド (DMSO) やアセトニトリル中では 0.014, 0.011 と非常に低いことが報告されている。本研究では、電荷移動機構の解明を目的に、異性化量子収率が低い DMSO 溶液、およびアセトニトリル溶液を用いて解析した。

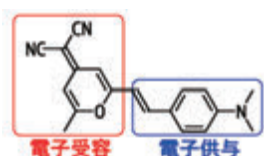


図 1. レーザー色素 DCM

*教授 化学教室

Professor, Dept. of Chemistry

**教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

***准教授 物質生命化学科

Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

****客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

*****客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering

2. 紫外 6-fs パルスレーザー光

本研究に使用したポンプ・プローブ測定系では、同一の紫外パルスレーザー光をビームスプリッターにより分割し、時間波形 (パルス幅) が等しい 2 つのパルスレーザー光を、励起光と検出光に用いている。そのため、励起光と検出光を用いる自己回折-時間分解周波数光ゲート法 (SD-FROG) により、励起光のパルス幅を評価できる。この測定では、2 つのパルスレーザー光を、BBO 結晶中で時間的、および空間的に重ね合わせて発生させる自己回折光のスペクトル形状を、2 つのパルスレーザー光の時間差の関数として計測する。

液相反応の測定では、石英セルに封入した溶液を試料として用いる。サブ 10 フェムト秒パルスレーザー光は、フィルターなどの媒質を透過するとパルス幅が伸びるため、液体試料測定に用いるセルの窓板透過後のパルス幅を評価する必要がある。そのため、BBO 結晶の手前に石英セルの窓板と同じ厚み (1.1 mm) の石英板を挿入し、SD-FROG 信号を測定した (図 2)。得られた 2 次元マップでは、全波長域のピークが 0 fs に集中しており、波長毎の時間分散がほぼ無いことが示された。また、パルス時間幅は 5.8 fs であった。図 3 黒太線で示す紫外パルスレーザー光のスペクトルから計算したパルス幅の理論的な限界値は 5.3 fs であり、理論限界に迫る極短パルス幅まで圧縮できていることが示された。本稿では、この紫外域を含む極限的超短パルスレーザー光を紫外 6-fs パルスレーザー光と呼ぶ。

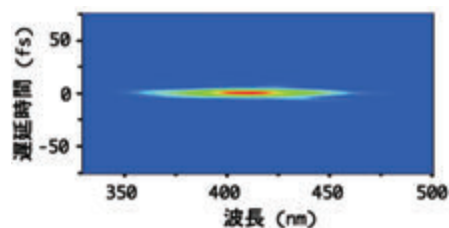


図 2. SD-FROG 測定結果

3. レーザー色素 DCM のポンプ・プローブ測定

レーザー色素 DCM (トランス体) 溶液を調製し, 光路長 1 mm の石英セルに封入した. 紫外 6-fs パルスレーザー光のスペクトルは, DCM の吸収スペクトルと重なっており, DCM の電子状態を一光子励起可能である (図 3). 他方, 紫外 6-fs パルスレーザー光を照射しても, 溶媒 (DMSO, アセトニトリル) の電子状態を一光子励起することは不可能である. 各々の溶媒のみを, 光路長 1 mm の石英セルに封入し, 試料として用い, バックグラウンド測定を行った.

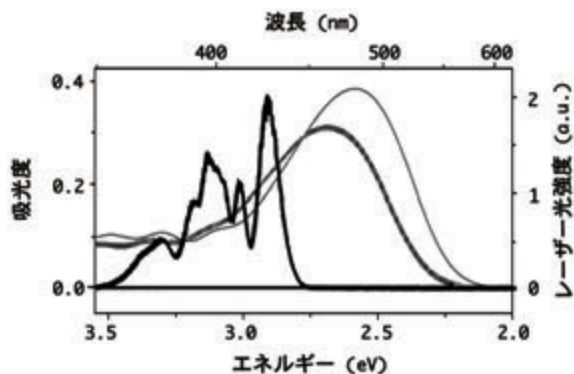


図 3. 吸収スペクトル (DCM-DMSO 溶液: 灰細線, DMSO 溶媒: 灰太線, DCM アセトニトリル溶液: 濃灰太線, アセトニトリル溶媒: 黒細線) と紫外 6-fs パルスレーザー光スペクトル (黒太線)

測定結果の実時間差吸光度変化 (ΔA) を図 4, 5 に示す. 溶媒のみの測定では, いずれの溶媒を用いた場合にも, ゼロを中心に ΔA 信号が現れており, 紫外 6-fs パルスレーザー光照射により, 電子状態が励起されていないことが示された (図 4, 5 黒線). 他方, DCM 溶液の測定では, 検出波長 385 nm を境に短波長側には負の ΔA 信号が, 長波長側には正の ΔA 信号が現れた (図 4, 5 灰色線).

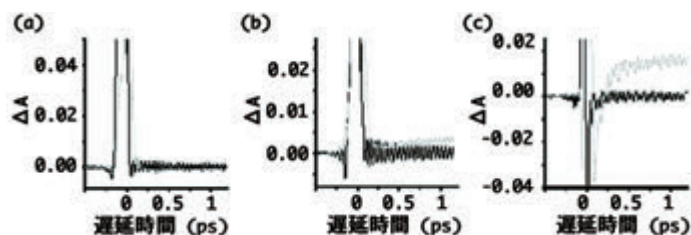


図 4. DCM-DMSO 溶液と DMSO 溶媒のポンプ・プローブ測定結果
検出波長 (a) 365 nm. (b) 388 nm. (c) 413 nm.

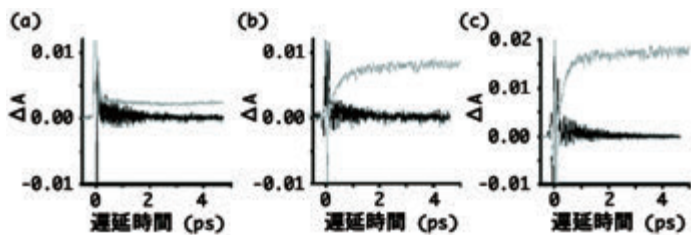


図 5. DCM-アセトニトリル溶液とアセトニトリル溶媒のポンプ・プローブ測定結果.
検出波長 (a) 365 nm. (b) 388 nm. (c) 413 nm.

得られた信号は, 溶質 (DCM) 由来であると考え, 次に指数関数解析した. 溶媒の種類に依らず, DCM 溶液では, 全検出波長領域において 50 fs の減衰成分が算出された. 次に一光子励起された DCM 単分子由来の信号であることを確認するために, 励起光強度依存性 (20, 100, 180 nJ/pulse) と溶液濃度依存性 (0.1, 0.07, 0.03 mM) を測定した. その結果, 励起光強度, および溶液濃度に依存しないことが示され, これらの信号は, 一光子励起された DCM 単分子由来の反応過程を反映していることが示唆された.

図 3 に示すように, 紫外 6-fs パルスレーザー光 (350 ~ 450 nm) を用いて DCM を励起すると, S_1 , および S_2 状態へと, 電子状態が励起される. 密度汎関数法 (CAM-B3LYP/6-31+G*) を用いる分子軌道計算から, 最高被占軌道 (HOMO) は, 4-アミノスチリル基まで広がるのに対して, 最低空軌道 (LUMO), および HOMO-1 は, 主にピラニリデンマロノニトリル基に広がることを示された (図 6). これらの結果から, 最低励起状態 (S_1 状態) への HOMO \rightarrow LUMO 遷移は, 4-アミノスチリル基からピラニリデンマロノニトリル基への CT 遷移, HOMO-1 が関与する高励起状態 (S_2, S_3 状態) への遷移は, ピラニリデンマロノニトリル基自身の局所励起 (LE 励起) であると推測される.

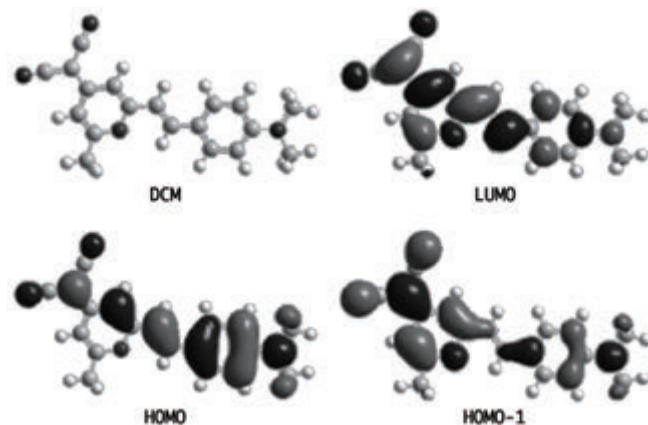


図 6. 分子軌道

これらの計算結果と本測定結果から, DCM を高励起状態へ励起すると 50 fs の時定数で LE 状態から CT 状態へと遷移することが示された.

(1) S. Hashimoto, A. Yabushita, T. Kobayashi, K. Okamura and I. Iwakura, Direct observation of the change in transient molecular structure of 9,9'-bianthryl using a 10 fs pulse UV laser, *Chemical Physics*, **512**, 128-134, (2018).

(2) S. Hashimoto, K. Hamada, I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, H. Fujita, K. Takeda, Y. Ono, N. Chikaraishi Kasuga, K. Yamaguchi, Photochemical reaction mechanisms of 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl acetate analyzed by a sub-10 fs near-ultraviolet pulse laser, *Chemical Physics*, **524**, 70-76, (2019). **Front Cover 採用**

(3) S. Hashimoto, R. Takagi, K. Okamura, A. Yabushita, T. Kobayashi and I. Iwakura, Ultrafast charge transfer dynamics in the excited state of DCM measured by a 6-fs UV pulse laser. *Chemical Physics*, **551**, 11326 (2021).

Front Cover 採用