Vibrational Energy Relaxation and Electronic Dephasing of Polyatomic Molecules

(多原子分子における振動エネルギー緩和と電子位相緩和)

学位論文内容の要旨

フェムト秒レーザーパルスが登場によって、ピコ秒からフェムト秒の時間領域で起こる、凝縮相中における分子の超高速現象(励起エネルギー緩和、エネルギー移動、電子移動、プロトン移動など)を実時間で追跡することができるようになった。さらに、ただ測定するだけでなく、このような超高速現象や化学反応をコヒーレント制御しようという研究も行われるようになった。これらの研究において重要な物理量は、ポピュレーション緩和時間(T_1)と位相緩和時間(T_2)であり、両者の間には

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'}$$

という関係がある。ここで T_2' は純位相緩和時間である。 T_2' に対して T_1 が非常に長い場合には、 T_2 は T_2' に近似できる。しかし、 T_2' に対して T_1 が無視できない程度の値をもつようになると、 T_2 は T_1 の影響を受けることになる。したがって、位相緩和過程を調べるためにはポピュレーション緩和に関する情報も必要である。このとき、ポピュレーション緩和として、電子励起状態の緩和だけでなく振動励起状態の緩和も考慮しなければならない。溶液中における多原子分子の振動エネルギー緩和に関しては、これまでも、非常に多くの研究報告がなされている。しかし、位相緩和の起こる時間スケールでの振動エネルギー緩和に関しては、未だに不明瞭な点が多い。一方、溶液中における多原子分子の電子位相緩和過程に関しては、研究報告の数自体が非常に少ない。そこで、本研究ではまず、典型的な芳香族分子であるペリレンの、溶液中での振動緩和過程を調べた。次に、さまざまな分野で非常に重要な分子であるポルフィリンの、溶液中における電子位相緩和過程を調べた。

『溶液中におけるペリレンの振動緩和過程』

テトラヒドロフラン(THF)溶液中におけるペリレンとその誘導体である 12-(3-ペリレニル)ドデカン酸(PD)の振動緩和過程について調べた。ペリレンおよび PD に対してそれぞれの $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収の $0 \rightarrow 2$ 遷移(余剰振動エネルギー: 約 2900 cm^{-1})を励起し、蛍光アップコンバージョン法により蛍光減衰曲線を測定した。この蛍光減衰曲線から時間分解蛍光(TRF)スペクトルを作成し、TRF スペクトルに対して Franck-Condon(FC)解析を行った。この結果、ペリレンおよび PD の ν_7 モード(環呼吸振動モード)内での振動緩和が、 $|2\rangle$ から $|1\rangle$ 、 $|1\rangle$ から $|0\rangle$ といった逐次的な緩和経路だけでなく $|2\rangle$ から $|0\rangle$ への直接的な緩和経路を通じて起こることが分かった。

各緩和経路における緩和時間は、ペリレンでは、2.7 ps ($|2\rangle \rightarrow |1\rangle$)、1.8 ps ($|1\rangle \rightarrow |0\rangle$)、700 fs ($|2\rangle \rightarrow |0\rangle$)、PD では、1.9 ps ($|2\rangle \rightarrow |1\rangle$)、1.2 ps ($|1\rangle \rightarrow |0\rangle$)、500 fs ($|2\rangle \rightarrow |0\rangle$)であった。

実験から求めたペリレンの振動緩和速度を Fermi の黄金則を使って評価した。このとき、Fourmann らによって提案された平均行列要素の取り扱い (*Chem. Phys.* 92, 25, 1985) を用いた。実験結果より、平均行列要素における 2 つのパラメータが $V_0 = 0.59 \text{ cm}^{-1}$ および $0.46 < \alpha < 0.55$ と求めた。この結果は、超音速ジェット中のペリレンに関して Fourmann らが求めた $V_0 = 0.65 \text{ cm}^{-1}$ および $\alpha = 0.3$ と比べて妥当な結果であると考えられる。

ν_7 モード内での熱平衡化過程を議論するために、過渡振動温度の見積もりを行った。その結果、ペリレンも PD も、 ν_7 モードの過渡振動温度が室温よりも高い状態にある間は、 ν_7 モード内において熱平衡状態が達成されることはなかった。光励起後数ピコ秒の時間スケールで分子内振動再分配 (IVR) が完了し、それによって分子内熱平衡状態になるという、溶液中での振動緩和過程に関する従来の描像が、少なくとも今回調べた系に対しては当てはまらないという実験的証拠を提示したことになる。

『溶液中におけるポルフィリンの位相緩和過程』

常温、THF 溶液中におけるテトラフェニルポルフィリン (ZnTPP) に対して量子干渉実験を行い、電子位相緩和過程を調べた。ここでいう量子干渉実験とは、位相制御パルス対を使って分子を励起し、電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面上で 2 つの波動関数同士を量子干渉させる実験のことである。本研究で用いたアト秒位相制御パルス対は、Ti:sapphire レーザーから発振されたフェムト秒パルスを Michelson 干渉計に導入することで発生させた。この干渉計は可動鏡側のアームに液晶素子を装備しており、これによってパルス間の光学遅延を約 45 as の精度で制御した。位相制御パルス対を使って分子を励起すると、1 つめのパルス励起によって電子励起状態に波動関数 ϕ_1 ができる。このとき、1 つめのパルスの位相情報がこの ϕ_1 に転写される。続いて、2 つめのパルス励起によって電子励起状態に 2 つめの波動関数 ϕ_2 ができる。 ϕ_2 には 2 つめのパルスの位相情報が転写されるので、励起パルス間の相対光学位相差に応じて、2 つの波動関数が量子干渉する。この干渉によって、2 つの波動関数の重ね合わせで表される分子波動関数 ψ の 2 乗 $|\psi|^2$ が、大きくなったり小さくなったりする。これは、電子励起状態のポピュレーションが増えたり減ったりすることを意味し、その結果、分子からの蛍光が変調されることになる。この変調蛍光を励起パルス間の相対光学位相差を変えながら測定したものを量子干渉 (QI) 信号と呼ぶことにする。

Soret 帯吸収波長の 422 nm で ZnTPP を励起し、430 nm (Soret 帯蛍光) および 654 nm (Q 帯蛍光) で QI 信号を測定した。得られた QI 信号の変調周期を調べるために、QI 信号を Fourier 変換した。それぞれの電子励起状態において、分子波動関数のコヒーレンスが保たれている場合には、発光波長に応じた周期で QI 信号が変調される。しかし、2 つの波長で測定した QI 信号の両方もが、励起波長である 422 nm に対応する周期で変調されていることが分かった。このことから、光励起によって Franck-Condon 状態上 (422 nm) に生成された電子励起状態波動関数が、422 nm から 430 nm へと Stokes シフトする間に、波動関数の量子位相がランダムになる、すなわち、位相緩和し終わってしまうことが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 佐 藤 信 一 郎
副 査 教 授 覚 知 豊 次
副 査 教 授 市 川 恒 樹

学 位 論 文 題 名

Vibrational Energy Relaxation and Electronic Dephasing of Polyatomic Molecules

(多原子分子における振動エネルギー緩和と電子位相緩和)

フェムト秒レーザーパルスが登場によって、ピコ秒からフェムト秒の時間領域で起こる、凝縮相中における分子の超高速現象(励起エネルギー緩和、エネルギー移動、電子移動、プロトン移動など)を実時間で追跡することができるようになった。さらに、ただ測定するだけでなく、このような超高速現象や化学反応を量子的にコヒーレント制御しようという研究も行われるようになってきている。これらの研究において重要な物理量は、ポピュレーション緩和時間(T_1)と位相緩和時間(T_2)であり、両者の間には $1/T_2 = 1/(2T_1) + 1/T_2'$ という関係がある。ここで T_2' は純位相緩和時間である。 T_2' に対して T_1 が非常に長い場合には、 T_2 は T_2' に近似できる。しかし、 T_2' に対して T_1 が無視できない程度の値をもつようになると、 T_2 は T_1 の影響を受けることになる。したがって、位相緩和過程を調べるためにはポピュレーション緩和に関する情報も必要である。このとき、ポピュレーション緩和として、電子励起状態の緩和だけでなく振動励起状態の緩和も考慮しなければならない。位相緩和の起こる時間スケールでの振動エネルギー緩和および電子位相緩和のダイナミクスは未だに不明瞭な点が多い。本研究はこれらの点を明らかにすることを目的としている。

本論文は4章から構成されており、第1章で序論として本研究の背景と目的について述べ、第4章でまとめを述べている。第2章では典型的な芳香族分子であるペリレンの溶液中での振動緩和過程を調べ、第3章では生体関連分子として重要なポルフィリンの溶液中における電子位相緩和過程を調べている。

第2章ではペリレンとその誘導体である12-(3-ペリレニル)ドデカノン酸(PD)の溶液中での振動緩和過程について調べた。ペリレンおよびPDに対してそれぞれの $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収の $0 \rightarrow 2$ 遷移を励起し、蛍光アップコンバージョン法により蛍光減衰曲線を測定した。この蛍光減衰曲線から時間分解蛍光(TRF)スペクトルを作成し、TRFスペクトルに対してFranck-Condon(FC)解析を行った。この結果、ペリレンおよびPDの ν_7 モード(環

呼吸振動モード)内での振動緩和が、|2)から|1)、|1)から|0)といった逐次的な緩和経路だけでなく|2)から|0)への直接的な緩和経路を通して起こることを明らかにした。

振動モード内での熱平衡化過程を議論するために、過渡振動温度の見積もりを行った。その結果、ペリレンも PD も、 ν_7 モードの過渡振動温度が室温よりも高い状態にある間は、 ν_7 モード内において熱平衡状態が達成されることはないという新知見を得た。従来、溶液中での振動緩和は光励起後数ピコ秒の時間スケールで分子内振動再分配 (IVR) が完了し、それによって分子内熱平衡状態になるといわれてきた。本研究は、このような従来の典型的振動緩和描像が当てはまらない例があるという実験的証拠を提示したことになる。

第3章では溶液中におけるテトラフェニルポルフィリン (ZnTPP) に対して量子干渉実験を行い、電子位相緩和過程を調べた。量子干渉実験とは、位相制御パルス対を使って分子を励起し、電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面上で2つの波動関数同士を量子干渉させる実験のことである。位相制御パルス対を使って分子を励起すると、1 つめのパルス励起によって電子励起状態に波動関数 ϕ_1 ができる。このとき、1 つめのパルスの位相情報がこの ϕ_1 に転写される。続いて、2 つめのパルス励起によって電子励起状態に 2 つめの波動関数 ϕ_2 ができる。 ϕ_2 には 2 つめのパルスの位相情報が転写されるので、励起パルス間の相対光学位相差に応じて、2 つの波動関数が量子干渉する。その結果、分子からの蛍光が変調されることになる。この変調蛍光を励起パルス間の相対光学位相差を変えながら測定したものを量子干渉 (QI) 信号と呼ぶ。

Soret 帯吸収波長の 422 nm で ZnTPP を励起し、430 nm (Soret 帯蛍光) および 654 nm (Q 帯蛍光) で QI 信号を測定した。得られた QI 信号の変調周期を調べるために、QI 信号を Fourier 変換した。それぞれの電子励起状態において、分子波動関数のコヒーレンスが保たれている場合には、発光波長に応じた周期で QI 信号が変調されることが予想される。しかし、2 つの波長で測定した QI 信号の両方もが、励起波長である 422 nm に対応する周期で変調されていることが分かった。このことから、光励起によって Franck-Condon 状態上 (422 nm) に生成された電子励起状態波動関数が、422 nm から 430 nm へと Stokes シフトする間に、波動関数の量子位相がランダムになる、すなわち、位相緩和が完了することが分かった。このような電子位相緩和の知見は本研究ではじめて得られたものである

これを要するに、著者は時間分解蛍光スペクトルに FC 解析を適用することにより、凝縮系の多原子分子の振動余剰励起エネルギー緩和について新知見を得、さらに量子干渉実験装置の構築をおこなうことにより電子位相緩和についての新知見を得たものである。以上、本論文は光化学、非平衡統計熱力学、量子分子デバイス工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。