

二重共鳴を利用した発光スペクトルの分解

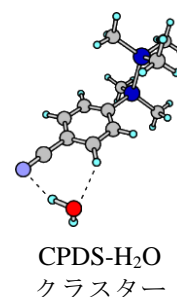
(北里大院理^a・北里大理^b) ○加藤凌太^a・石川春樹^b

Double resonance facilitated decomposition of emission spectra

(Kitasato Univ.) Ryota Kato, Haruki Ishikawa

In the present study, we applied the double-resonance technique to resolve the overlapped emission spectra. With a proper selection of the IR wavenumbers, we can label the population of the certain species by the IR excitation. Thus, we can obtain the emission spectra of labeled species by subtracting the emission spectra with IR labeling from that without IR. In the present study, we chose the charge-transfer (CT) emission spectra of cyanophenyldisilane (CPDS) -water cluster as a test system. It is known that two distinct CT states are sequentially produced in its CT process. As expected, we have succeeded in resolving the CT emission spectra of CPDS-water cluster by the double resonance facilitated decomposition technique. We also applied this technique to the CT emission of CPDS-water 1:2 cluster. The result indicates that there is an equilibrium process between two CT states in the case of the 1:2 cluster.

【序】励起状態で起こるプロトン移動反応や電荷移動反応を研究する上で蛍光スペクトルは様々な情報を与え、非常に重要である。複数の励起状態や分子種が関与する場合には、それらに由来する複数の蛍光スペクトルが重なって観測される。励起状態での詳細な情報を得るためには、この重なった蛍光スペクトルの分解が望まれる。二重共鳴分光法は気相のスペクトルから特定の化学種を分離、同定する際に強力な手法である。そこで我々は、過渡赤外分光法を応用し蛍光スペクトルを分解する方法を考案した。昨年の分子科学討論会において *p*-シアノフェニルペンタメチルジシラン(CPDS)-H₂O 1:1 クラスタに適用した第一報を報告した[1]。CPDS-H₂O クラスタは、電子励起の後、S₁状態から2種類のCT状態 (CT1, CT2) が逐次的に生成する[2]が、2つのCT状態からの蛍光は分離されておらず、この系は本研究で考案した分光法の検証に適している。本研究では、測定方法の改善を行うとともに、CPDS-H₂O 1:2 クラスタの測定も行ったので、その結果を報告する。



【実験】CPDS-H₂O クラスタを例に測定スキームを概説する。光励起により生成したS₁状態から逐次的に2つのCT状態 (CT1 および CT2) が生成する。通常、CT状態が速やかに生成するため、CT1状態とCT2状態からの蛍光が重なったスペクトルが観測される。ここで、CT2状態の過渡赤外遷移を用いて励起した場合 (これを赤外ラベルするとよぶ)、振動励起状態からの無輻射過程によりCT2状態からの蛍光強度のみが減少する。したがって、赤外ラベルした蛍光スペクトルとラベル無しのものとの差をとると、CT2状態からの蛍光スペクトルが得られる。さらにこのスペクトルに適切なスケールをかけて、元のスペクトルとの差を取

ると CT1 状態からの蛍光スペクトルを得ることができる。

実験は、既報の文献にある分散蛍光スペクトル[3]と過渡赤外スペクトル[2]の測定方法を組み合わせて行った。これまでは赤外ラベルありとなしの 2 つのスペクトルを別々に測定していたが、今回は紫外レーザーを 10 Hz、赤外レーザーを 5 Hz で照射し、ショット毎に赤外ラベルの有無の差をとることで、長時間の実験条件変化の影響を避けるようにした。

【結果と考察】図 1(a) に CT2 状態の水分子の OH 伸縮振動バンドを用いた赤外ラベルにより得られた差スペクトルを示した。これは CT2 状態からの蛍光スペクトルを表している。図 1(b)には CT1 状態の水の OH 伸縮振動バンドでラベルしたスペクトルを示した。これは CT2 状態が CT1 状態から生成されるため、CT1 状態と CT2 状態の蛍光が重なったスペクトルになっている。2 つのスペクトルは 26000 cm^{-1} より低波数側のスペクトル形状が一致しているため、この領域は CT2 蛍光のみの寄与と考え、両者の差をとることで、図 1(c)に示したように CT1 状態からの蛍光スペクトルを分解することに成功した。

この結果により測定原理の検証が行えたので、次に CPDS-(H₂O)₂ クラスタに本手法を適用した。CPDS-(H₂O)₂ クラスタにおいても過渡赤外研究により 2 つの CT 状態の存在が確認されているが、逐次反応であるかどうか議論の余地が残されていた[4]。詳細は講演で述べるが、実験の結果、赤外ラベルの有無に違いが見られなかったため、CPDS-(H₂O)₂ クラスタでは、2 つの CT 状態が平衡状態にある可能性が示唆される。

【謝辞】 CPDS の試料をご提供いただいた首都大学東京 瀬高渉准教授に感謝致します。

[1] 加藤凌太, 石川春樹 第 9 回分子科学討論会 2015 4A001.

[2] H. Ishikawa *et al.* *Chem. Phys. Phys. Chem.* **9**, 117 (2007).

[3] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. A* **107**, 10781 (2003).

[4] M. Sugiyama *et al.* *J. Phys. Chem. A* **112**, 1168 (2008).

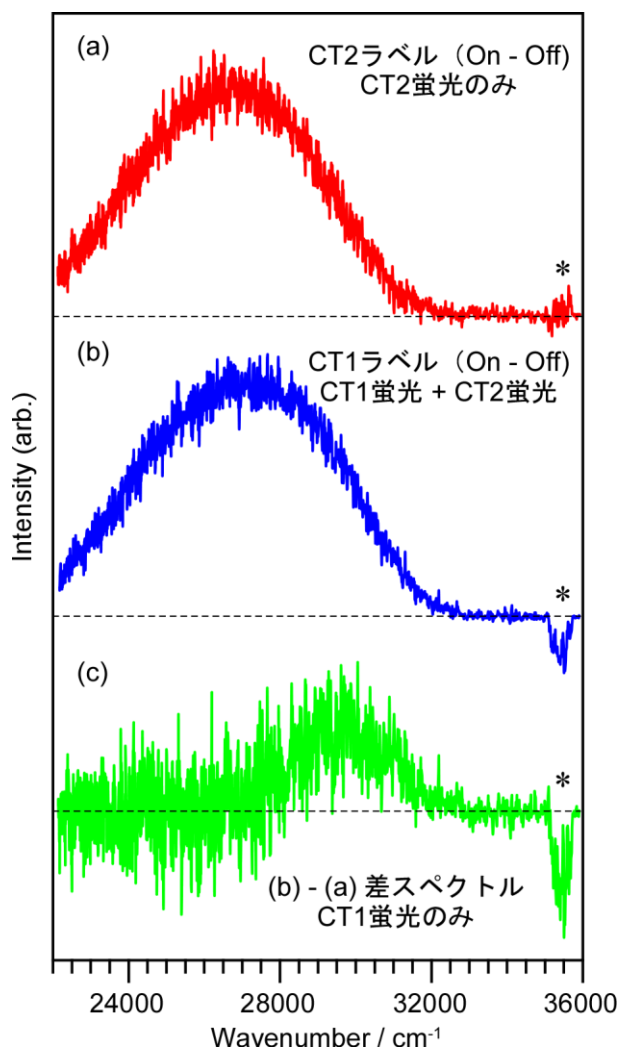


図 1 CPDS-H₂O クラスタ蛍光スペクトル (a)CT2 ラベル, (b)CT1 ラベルにより得られたスペクトル。(c) (a)と(b)の差スペクトル。35500cm⁻¹付近の*を付けたピークは散乱光の影響である。