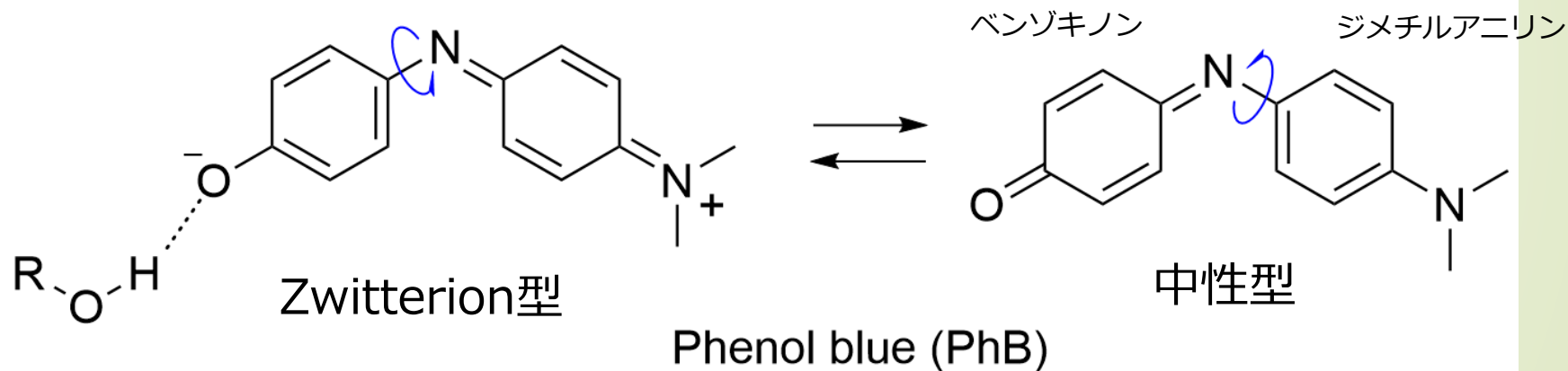


ソルバトクロミズムを示す色素 フェノールブルーの超高速無輻射 失活過程と互変異性化

共鳴構造式



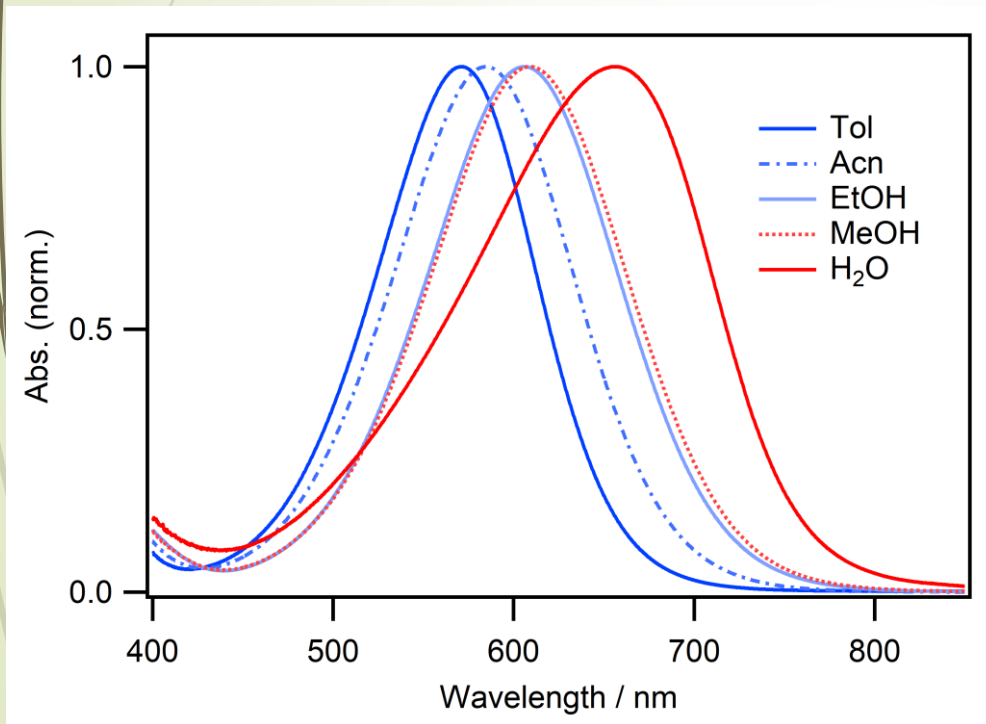
長澤 裕 (立命館大学)

フェノールブルーの特徴

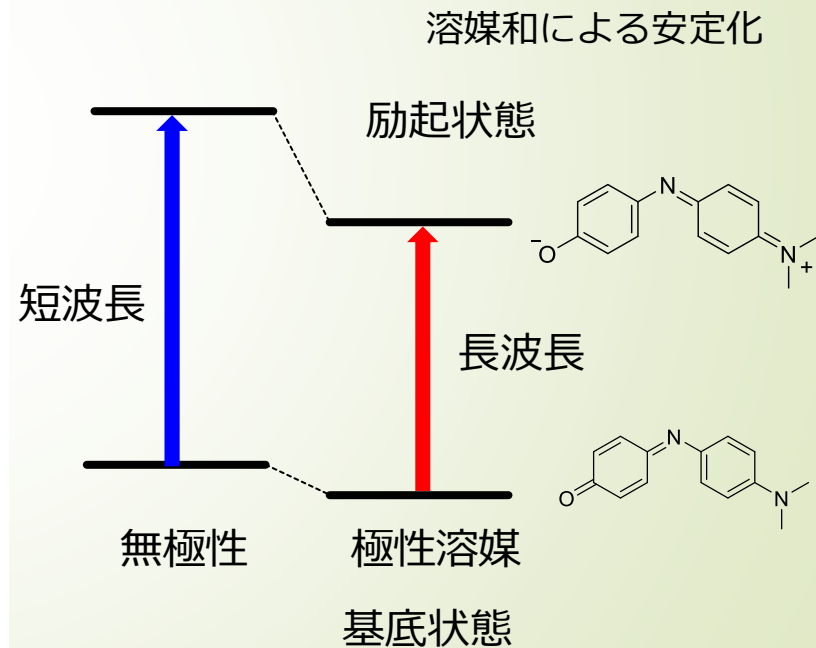
- ・ 正のソルバトクロミズム
- ・ 無蛍光性

励起状態に対イオン型構造の寄与が増大
(正のソルバトクロミズム)

励起状態に対イオン型構造の寄与が増大



溶媒極性が大きいほど長波長シフト



対イオン型構造の寄与が大きい励起状態の
ほうが溶媒極性による安定化が大きい。

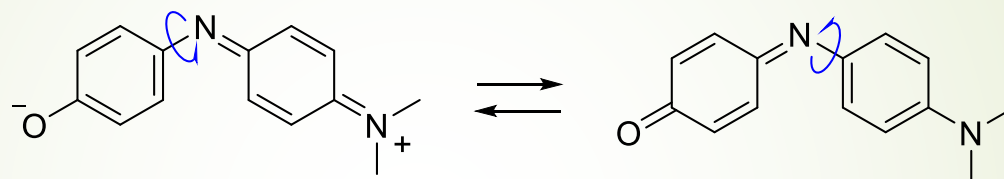
無蛍光性

吸収した光のエネルギーを熱として放出

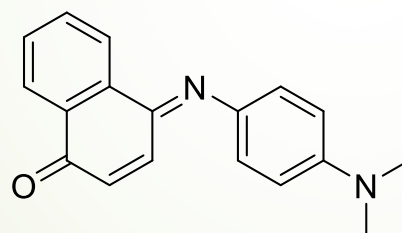
輻射失活：光を放出して基底状態に戻る。

無輻射失活：熱を放出して基底状態に戻る。

無蛍光

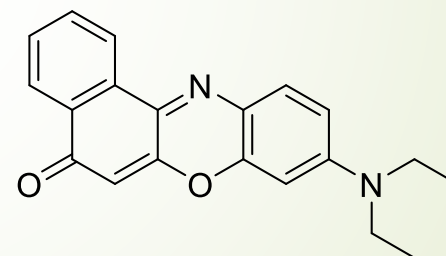


Phenol blue (PB)



Indophenol blue

無蛍光



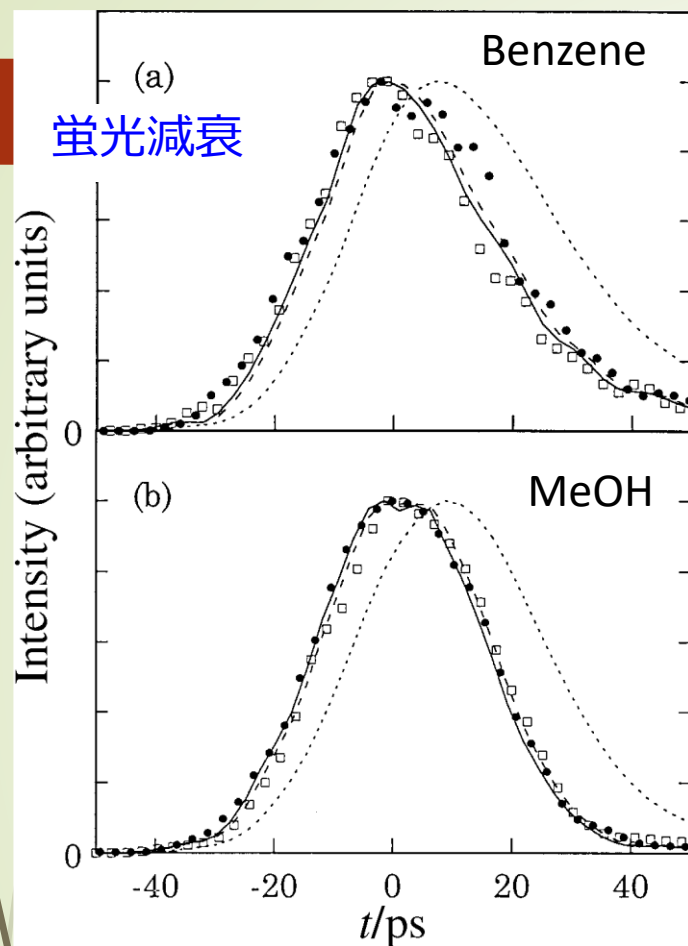
Nile red

蛍光性

剛直な分子ほど、輻射失活を起こす（蛍光を出す）。

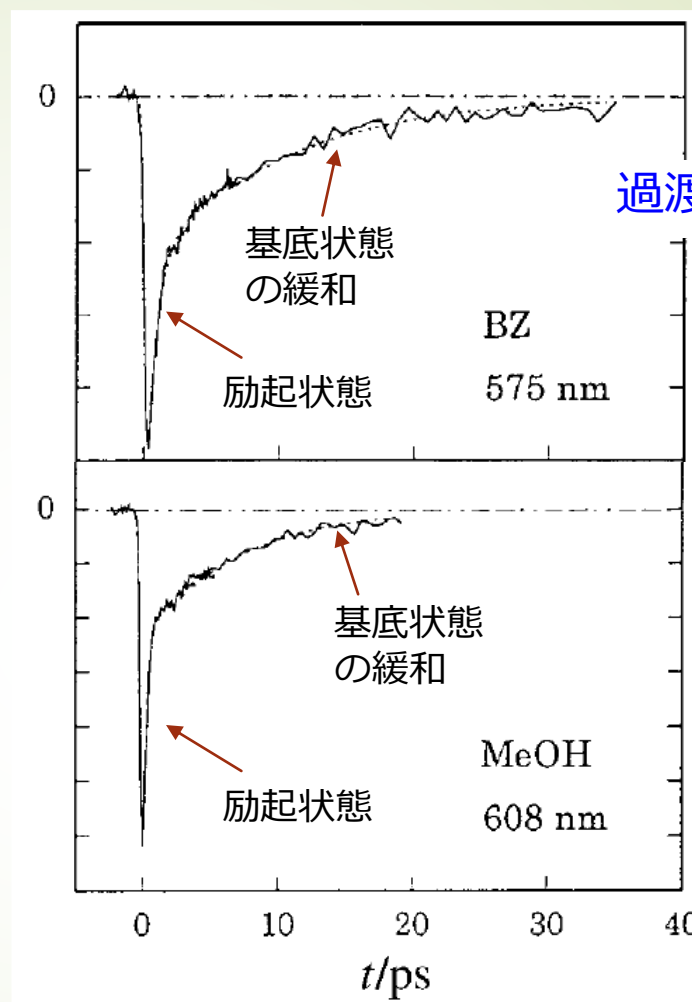
無輻射失活の速度が速いと、蛍光が出ない。

蛍光を出す前に基底状態に戻ってしまう。



実線：装置応答関数
 点線： S_1 状態寿命 10 ps
 破線： S_1 状態寿命 1 ps
 蛍光減衰測定は時間分解能が低い。

励起状態寿命は約0.5 ps程度で、それよりも長いピコ秒領域で見えているのは、基底状態における緩和ダイナミクス（溶媒和・構造緩和等）

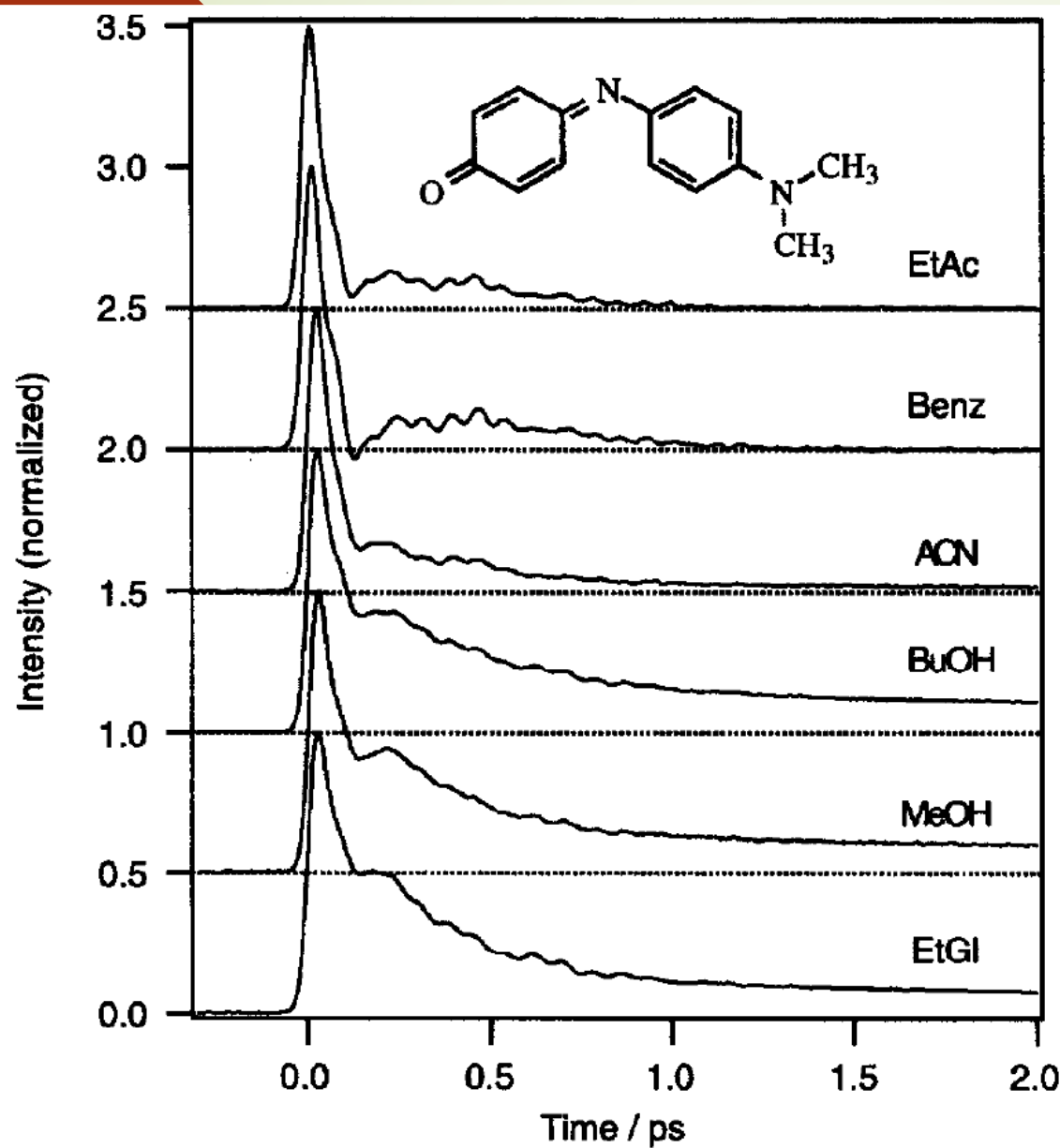


基底状態吸収スペクトルの
 ブリーチ(GSB)の回復
 時間分解能が高い。

MeOH溶液
 寿命成分
 0.33 ps (78%)
 10 ps (22%)

Solvent dependence of the ultrafast ground state recovery dynamics of phenol blue

Y. Nagasawa, et al., *J. Molecular Liquids*. **90**, 295 (2001)



こちらの論文でも、
励起状態寿命は約0.5 ps以下
で、それよりも長いピコ秒
領域で見えているのは、基
底状態における緩和ダイナ
ミクスとしている。

MeOH溶液

0.26 ps (85%) : 励起状態寿命

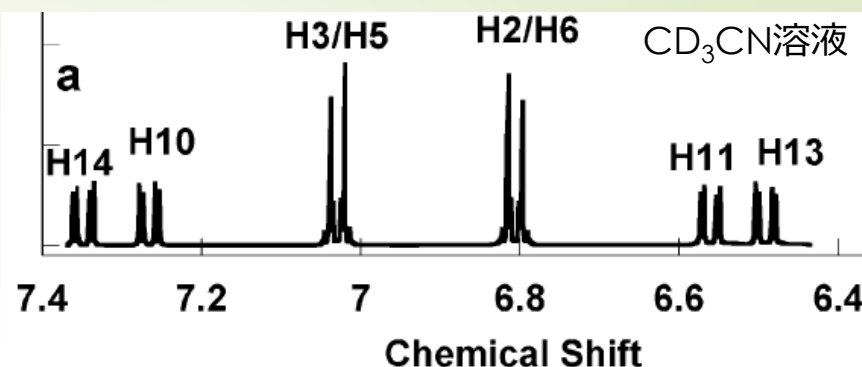
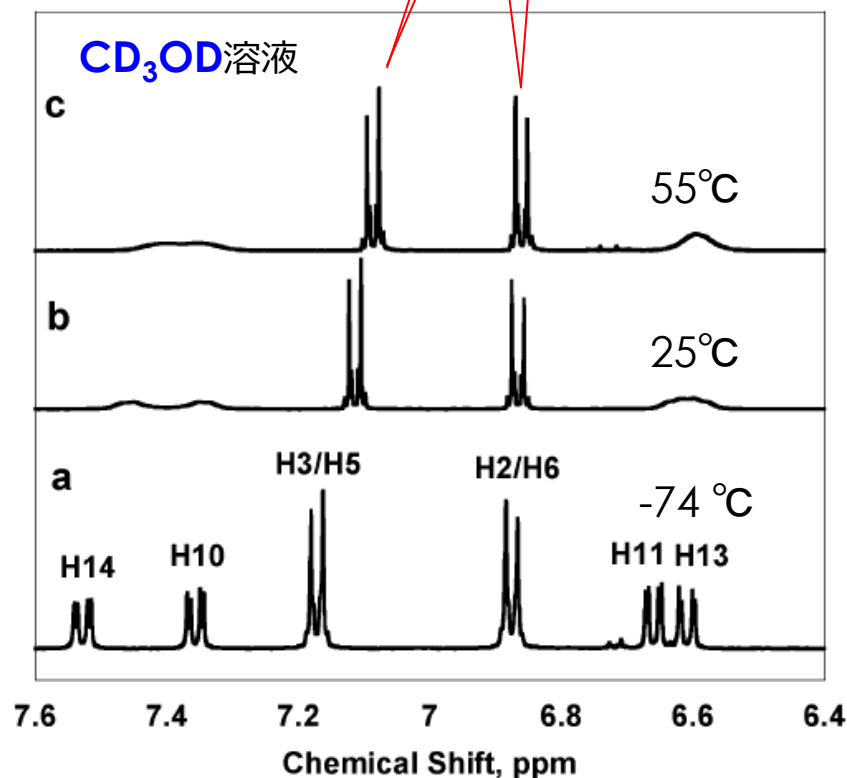
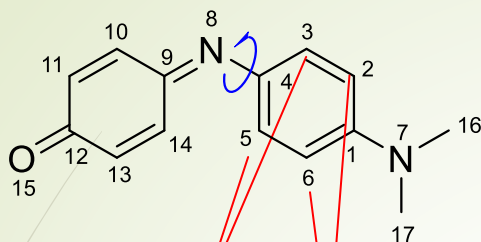
1.7 ps (5%)

10 ps (10%)

MeOH溶液で一番長い寿命成
分は10 psであることに注目。

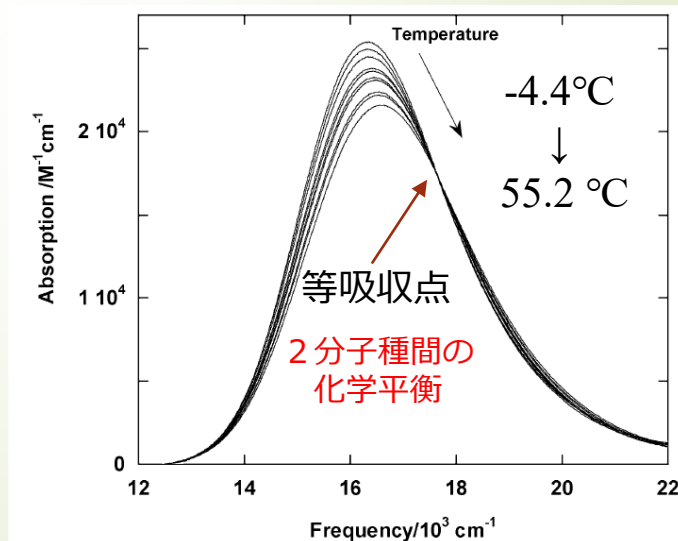
Thermosolvatochromism of Phenol Blue in Polar and Nonpolar Solvents

M. A. Webb, et al., *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1515-1523 (2004)



quinone側のブロードニングはCD₃OD溶液のみで観察された。

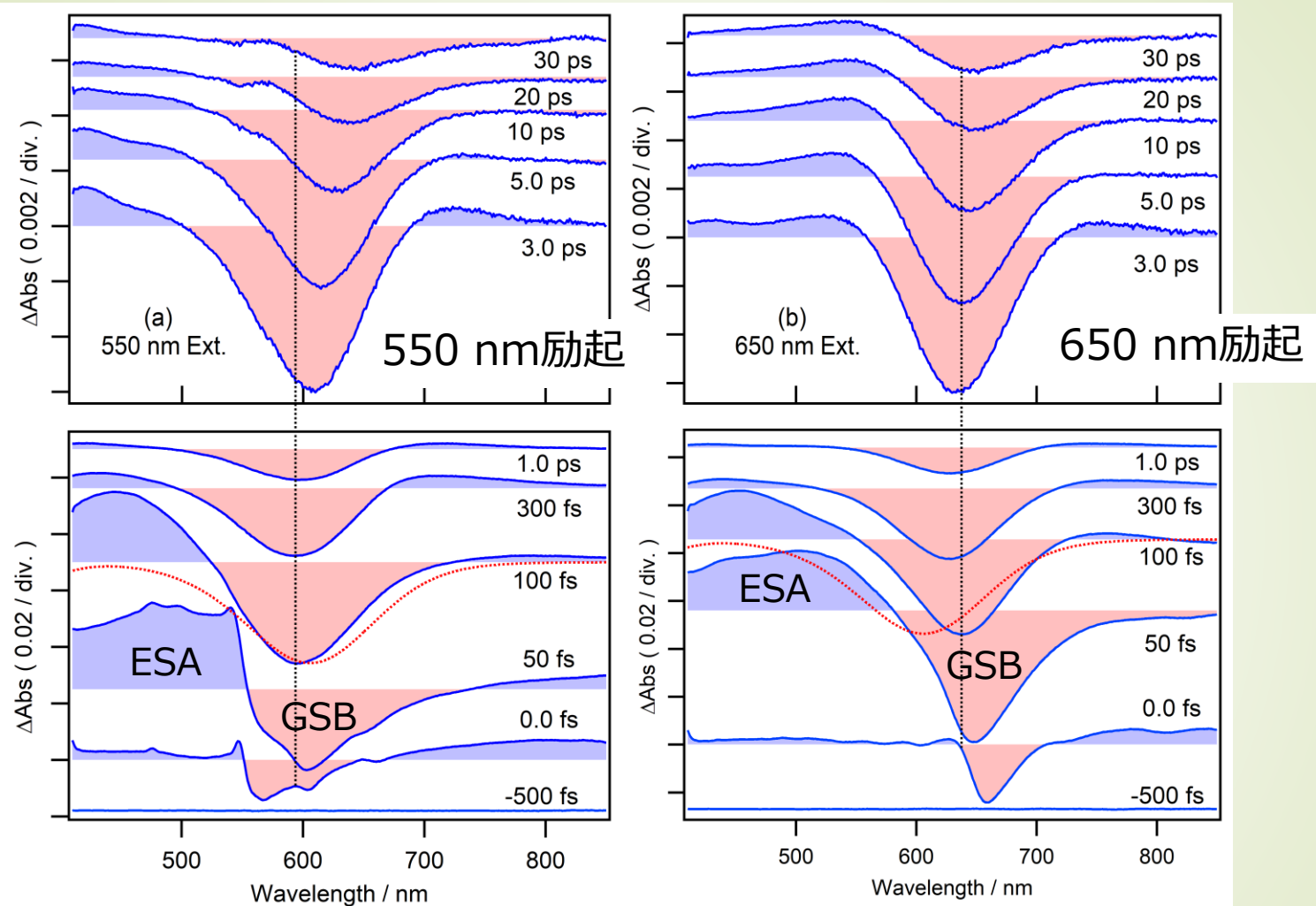
溶媒との水素結合の有無で平衡状態？



プロトンNMRにおいて、H3とH5、H2とH6は等価なのでN,N-dimethylaniline側は自由回転している。それに比べてquinoneimine側はゆっくりと回転している。

MeOH溶液の吸収スペクトルの温度変化

PB/**EtOH**溶液の過渡吸収スペクトル (励起波長依存性)



- 励起状態過渡吸収 (ESA) は1.0 ps以内にすぐ消失する。
- 基底状態の吸収ブリーチ (GSB) はその後も残存する。
- 赤点線は基底状態の吸収スペクトルを反転したもの。
- 縦の黒点線は100 fsのときのGSBの極小波長を示す。

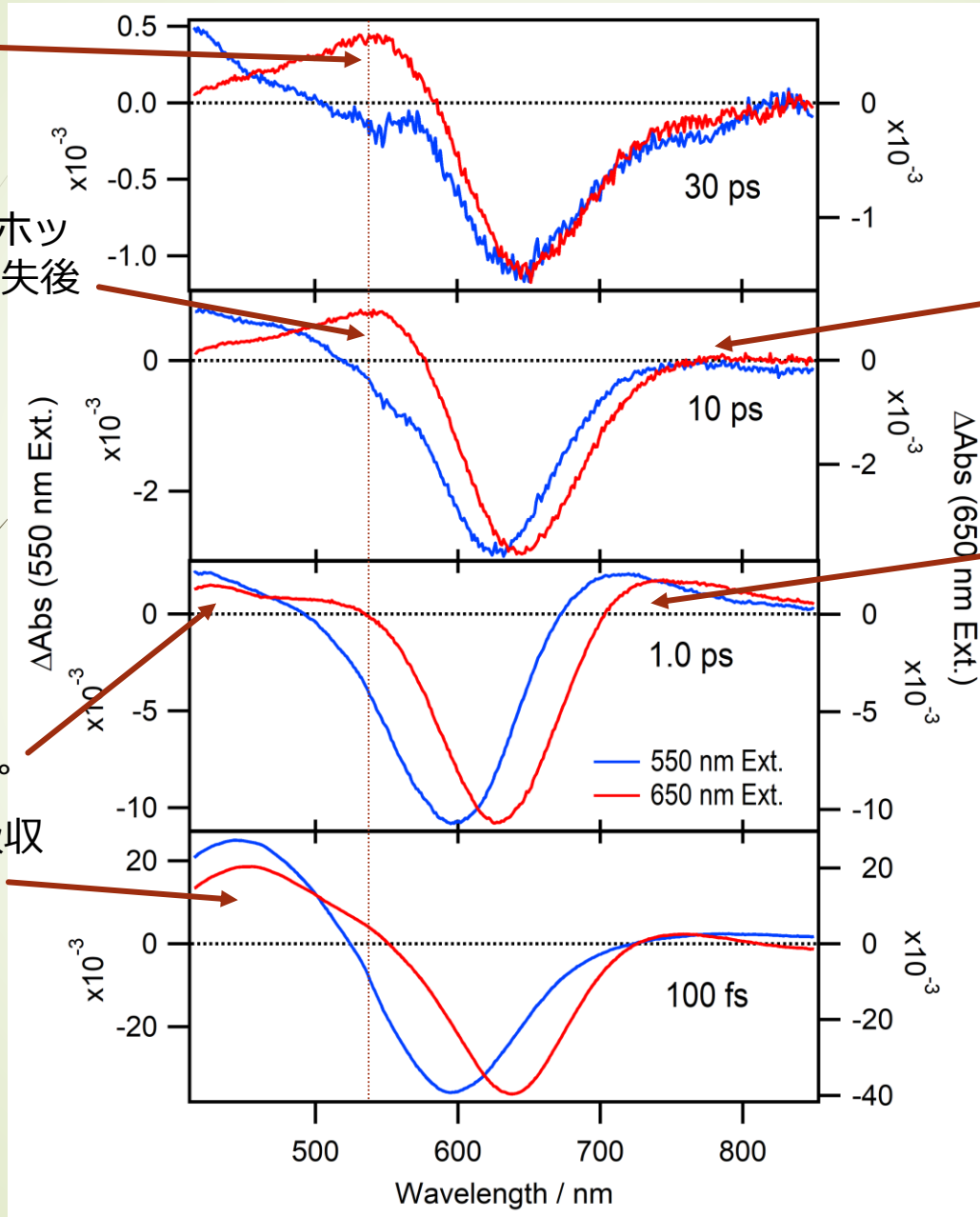
特徴的なPB/EtOH溶液の過渡吸収スペクトル

数十ピコ秒
領域でも残存

650 nm励起で、ホットな基底状態の消失後に現れる吸収帯

すぐ消失する。

励起状態の過渡吸収
スペクトル

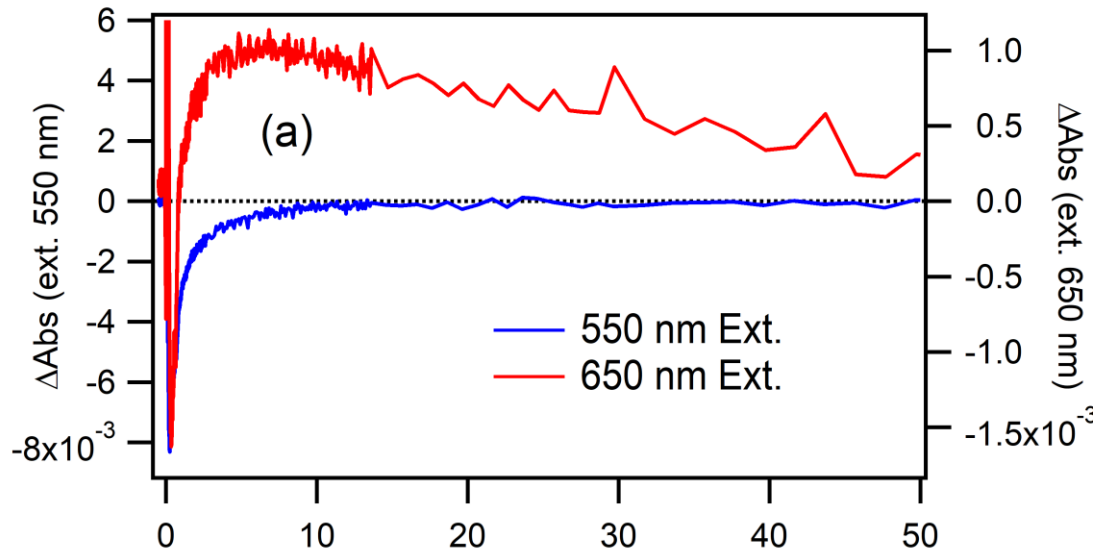


すぐ消失する。

ホットな基底状態

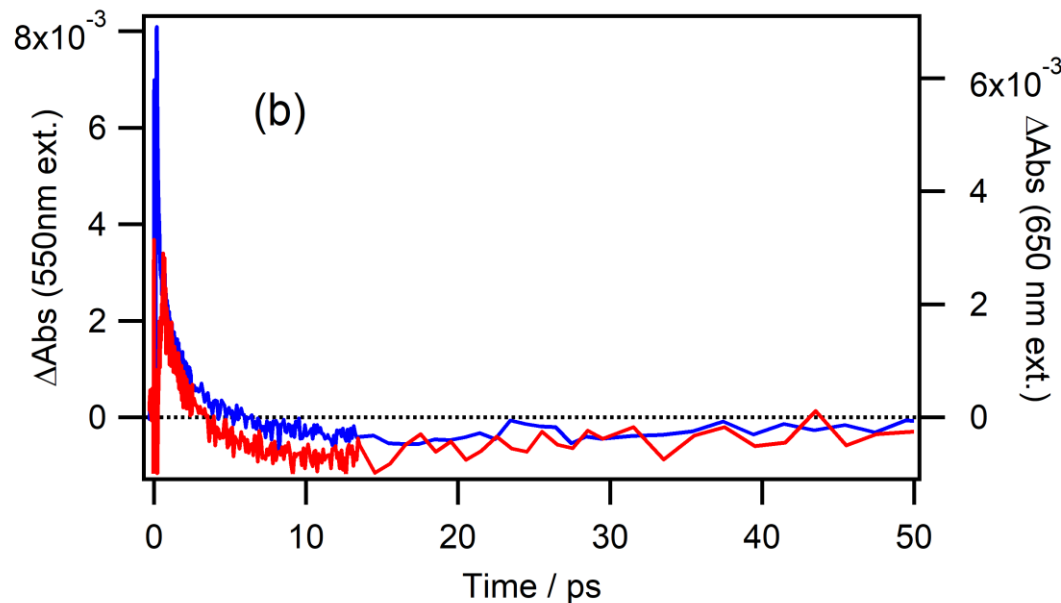
赤線 : 650 nm励起
青線 : 550 nm励起

特徴的な波長での時間変化



観測波長：**530 nm**
650 nm励起の時のみ、
正の吸収が現れる。

3.4 ± 0.6 でライズ
 31 ± 3 psで減衰

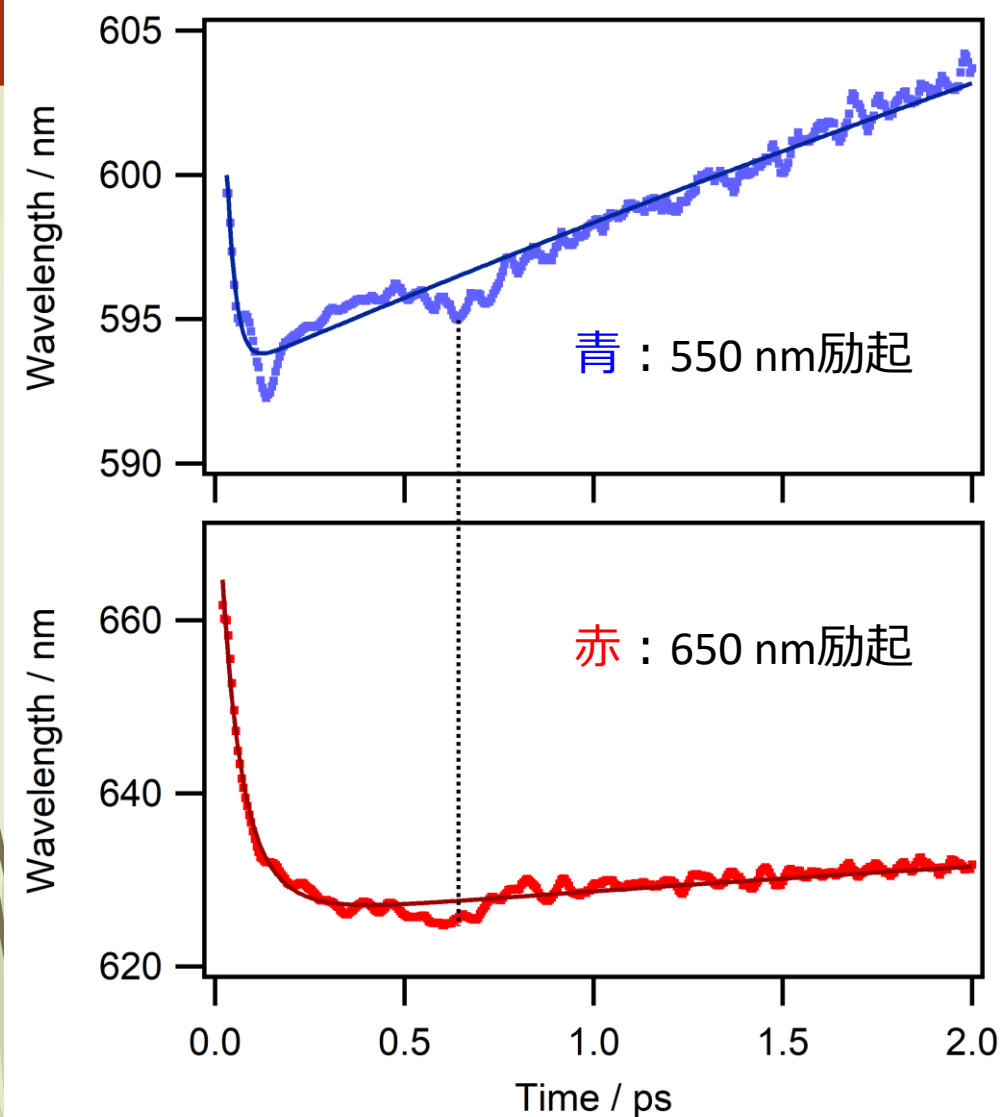


観測波長：**720 nm**
ホットな基底状態消失後、
ブリーチの残存が確認できる。

ホットな基底状態の寿命は
 $5.5 \sim 7.0$ ps

ホットな基底状態の生成により溶
媒との水素結合が切断された？

GSBの極小波長の超短時間領域における変化



超高速の短波長シフト：

550 nm励起： 23 ± 3 fs

650 nm励起： 41 ± 10 fs

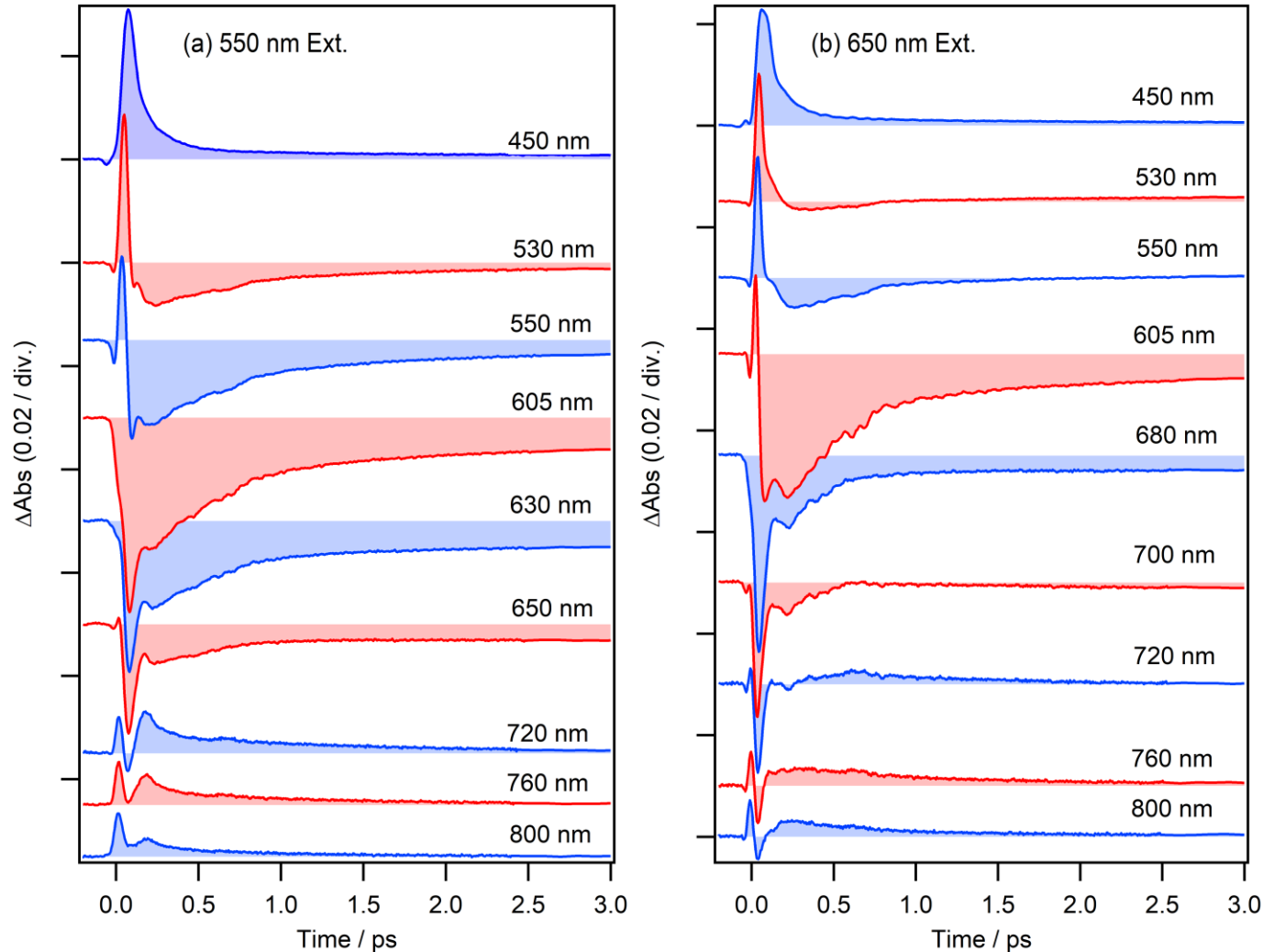
励起状態での緩和？

コヒーレントスパイク？

0.6～0.7 psにかけてノイズの
ようなものが見える。
ただし、励起波長を変えても
同じように出現し、再現性が
ある。

分子振動も基底状態吸収ブ
リーチのシフトに寄与するが、
その効果は小さい。

さまざまな波長での時間変化



励起状態寿命：200～500 fs

信号の減衰や増幅のみならず、ノイズに交じって細かい振動も見える。

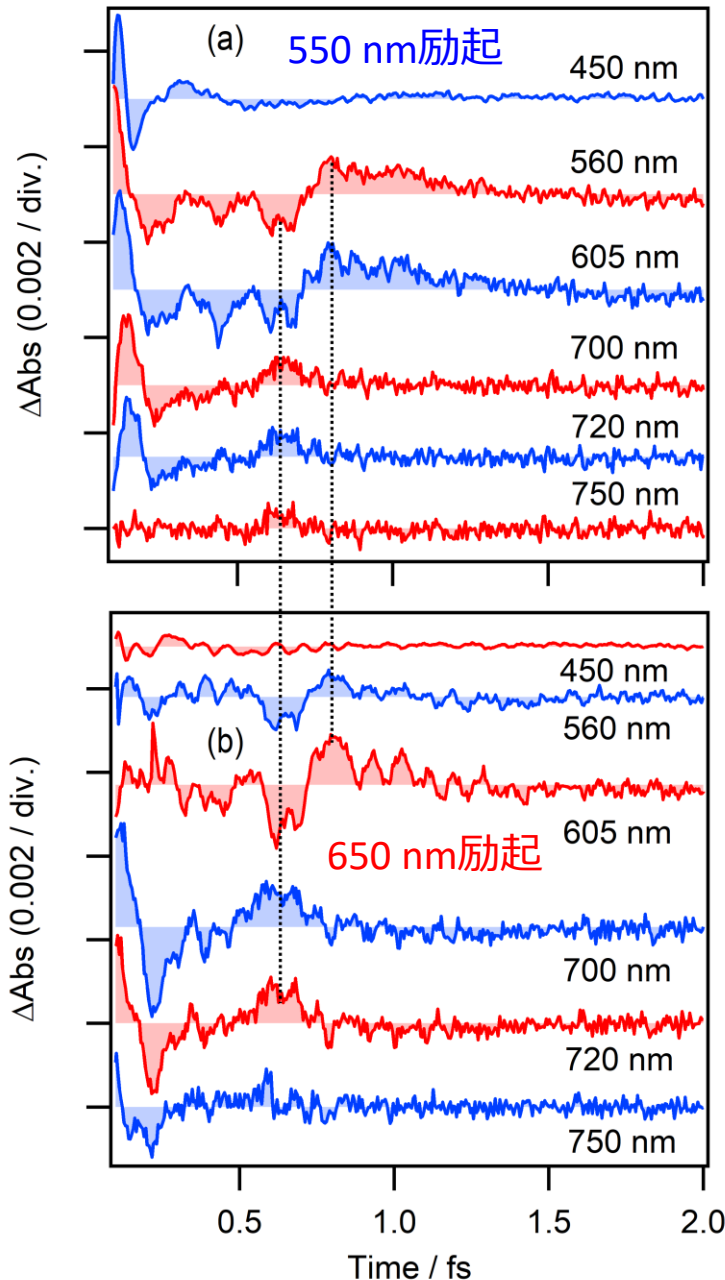
過渡吸収の時間変化から減衰・増幅成分を引いた残渣

ノイズと振動成分が残っている。

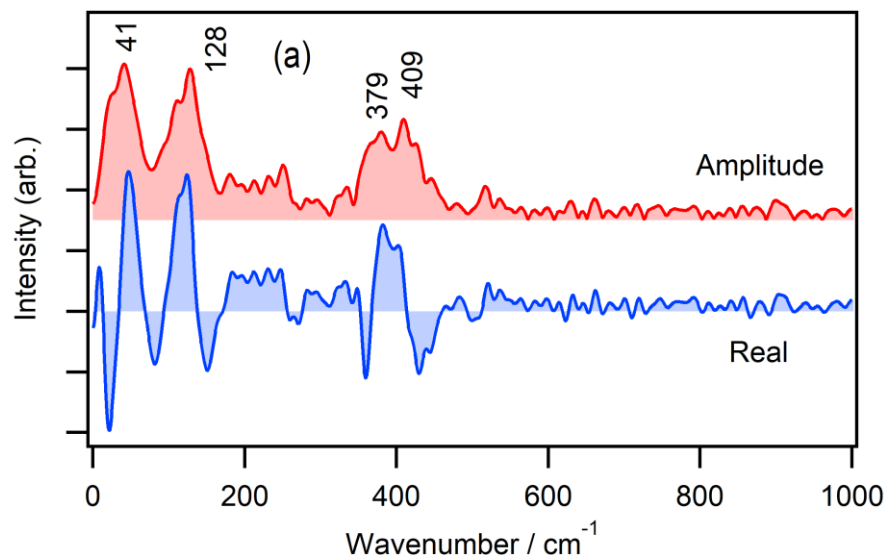
500～600 nmにかけて0.6～0.7 psあたりに負のピークが出ているが、700～750 nmでは位相が反転して正のピークとなっている。



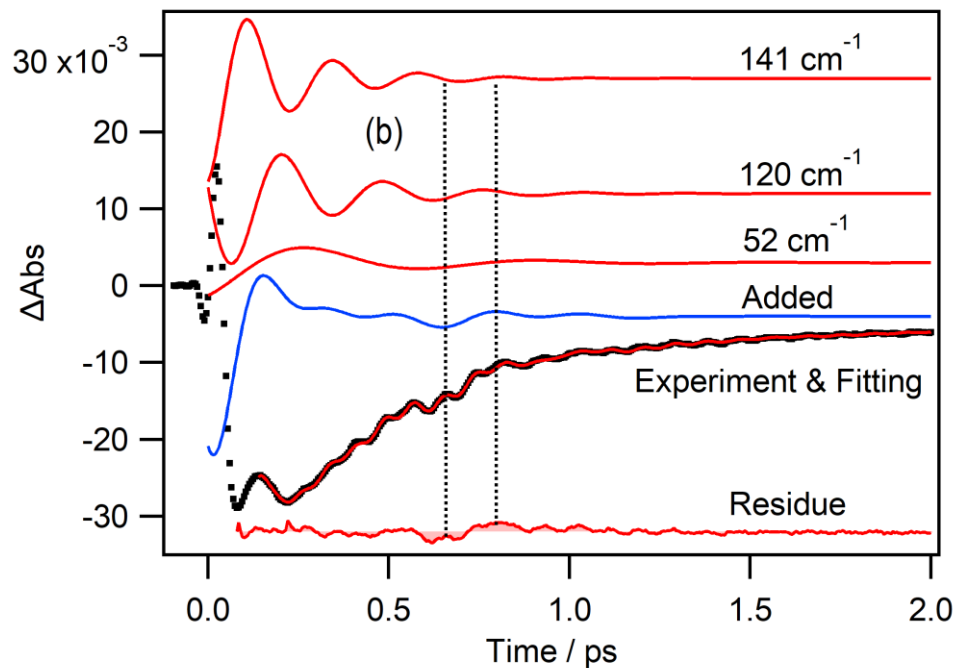
分子振動により、吸光度のみでなく、GSBの極小波長も振動している。



コヒーレントな分子振動



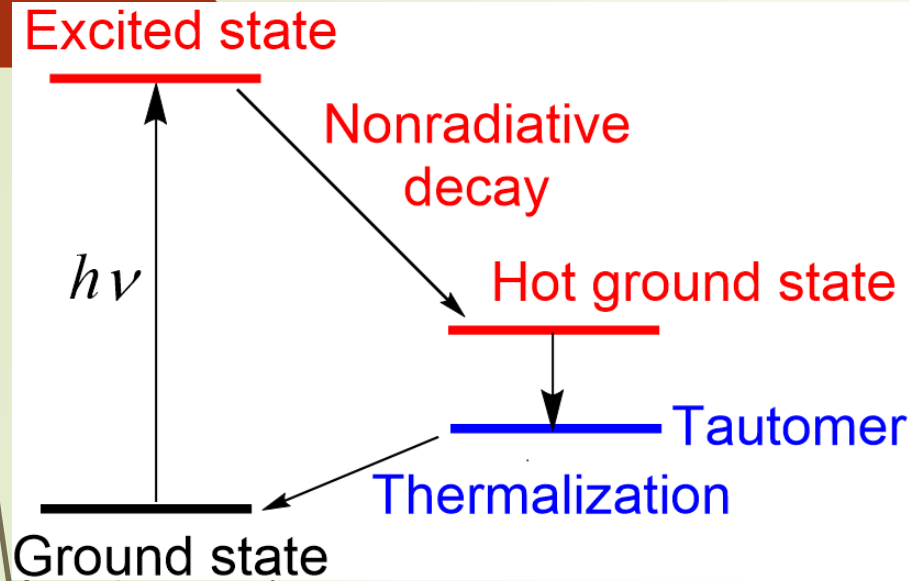
残渣のフーリエ変換スペクトル
低波数振動モードがいくつか観測できた。



最小二乗法による残渣の回帰分析からも複数の低振動モードが得られ、それらの足し合わせにより、0.6～0.7 psの挙動を再現できた。

分子振動（コヒーレントな核波束運動）により、吸光度のみでなく、GSBの極小波長も振動している。

結論



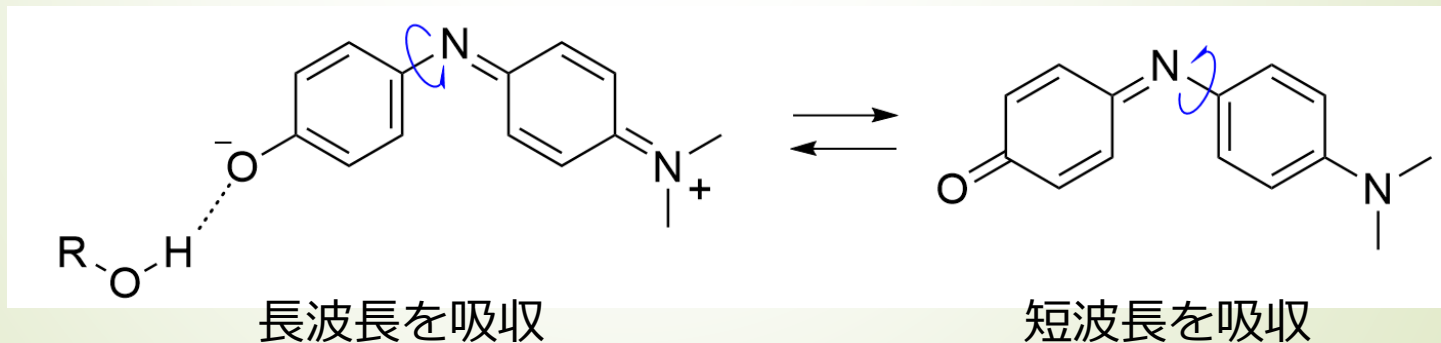
励起状態寿命：200～500 fs

↓
無輻射失活

↓
ホットな基底状態：1.0–10 ps

↓
熱拡散・水素結合の切断

↓
熱平衡化：20–40 ps
(水素結合の再生)



水素結合が切断されて平衡が右に偏る。