

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

(立命館生命科学¹・阪大 IRS²) ○長澤 裕¹・田中 丈朝¹・日高 翼¹・松本 誠史¹・太田 周志¹・寺本 高啓²

Ultrafast nonradiative deactivation and tautomerization of the solvatochromic dye, phenol blue (¹*Life Sciences, Ritsumeikan*, ²*IRS, Osaka University*) ○ Yutaka Nagasawa,¹ Takemoto Tanaka,¹ Tsubasa Hidaka,¹ Akifumi Matsumoto,¹ Chikashi Ota,¹ Takahiro Teramoto²

Phenol blue (PhB) is a non-fluorescent dye that exhibits solvatochromism. We have carried out femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy by exciting the ethanol solution at shorter and longer wavelength sides of the visible absorption band of PhB [1]. Non-radiative deactivation occurs in the sub-picosecond range, and a vibrationally excited hot ground state is generated followed by thermal diffusion in the picosecond range. Subsequently, the hydrogen bond (H-bond) with the solvent molecule is broken and a tautomer that absorbs at shorter wavelengths is generated, which causes the ground state bleach (GSB) to shift to the longer wavelengths. Presumably, tautomerization proceeds by the twisting of the benzoquinone-imine moiety of PhB due to the breaking of the H-bond (Fig. 1). Recombination of the H-bond occurs with a time constant of ~30 ps, and finally the system returns to the original thermal equilibrium state. In addition, the GSB shift was also modulated by a low-frequency coherent nuclear wavepacket motion.

Keywords : *Ultrafast spectroscopy; Solvatochromism; Nonradiative decay; Tautomerization*

フェノールブルー(PhB)はソルバトクロミズムを示す無蛍光性の色素である。我々は PhB のエタノール溶液について、可視吸収帯の短波長側と長波長側の2つの波長で励起することにより、フェムト秒の時間分解能で過渡吸収スペクトル測定を行い、超高速の無輻射失活と、それに続く基底状態でのスペクトル変化を観察した[1]。無輻射失活はサブピコ秒領域で起こり、励起状態が超高速で減衰すると、振動励起されたホットな基底状態が生成し、数ピコ秒程度で熱拡散が起こる。その際、溶媒分子との水素結合が切断され、短波長に吸収帯を有する互変異性体が生成し、基底状態の吸収ブリーチ (GSB) の長波長シフトが引き起こされる。おそらく、図1のように水素結合の切断によって PhB のベンゾキノニイミン部分がねじれることにより、互変異性化が進行すると考えられる。その後、30 ps 程度の時定数で水素結合の再結合が起こり、最終的に系は元の熱平衡状態に戻る。また、GSB のシフトには低波数コヒーレント核波束運動による変調も観察された。

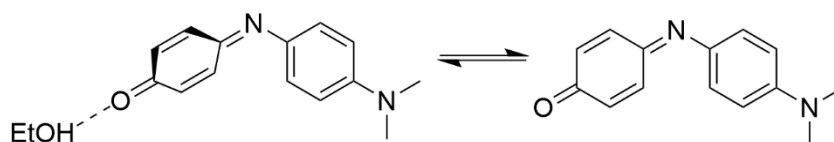


Figure 1. Molecular structure of PhB and its tautomerization.

[1] C. Ota, et al., *J. Phys. Chem. B*, **125**(38), 10832–10842 (2021).