

【はじめに】分子内に電子の供与基と受容基を持ついわゆる push-pull 型の分子は、光励起状態で電荷の移動を起こし、基底状態と励起状態との間で大きな双極子モーメントの変化を示す。そのため、分子の光化学的性質は溶媒の極性など周辺環境を鋭敏に反映して変化する。このような分子内電荷移動反応を示す分子の中でも、*p*-ニトロアニリンは電子供与基であるアミノ基 ( $-NH_2$ ) と電子受容基であるニトロ基 ( $-NO_2$ ) がベンゼン環を介して結合した簡単な構造を持つ。このため、*p*-ニトロアニリンは分子内電荷移動反応のモデル系として実験、理論の両面から精力的に研究されており、電荷移動 (CT) 状態の生成過程、生成機構およびその特性に興味をもたれている。

これまで *p*-ニトロアニリンのような push-pull 型分子の電子状態は、電荷の偏りの少ない neutral 型と電荷分離した zwitterion 型の 2 つの共鳴構造を用いて記述され、基底状態では neutral 型、CT 状態では zwitterion 型の寄与を多く含むと考えられてきた (図 1)。このときの CT 状態はキノイド類似の平面的な構造をもつと考えられる。しかしその一方で、ニトロ基のねじれ角とともに双極子モーメントが増大することが報告され<sup>[1]</sup>、いわゆるねじれ型分子内電荷移動 (twisted intramolecular charge transfer, TICT) 状態が生じている可能性についても議論されている。このように *p*-ニトロアニリンの CT 状態の生成に伴う構造変化についてはいまだ不明な点が多い。そこで我々は、極短パルスを用いた時間分解インパルスラマン分光<sup>[2]</sup>により、*p*-ニトロアニリンの CT 状態の生成過程およびその後の電子緩和過程における分子の構造変化を調べたので報告する。

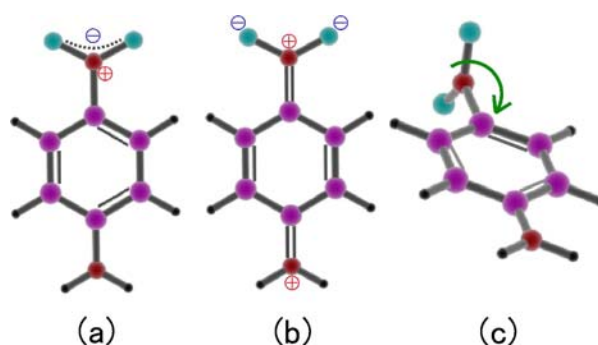


図 1. *p*-ニトロアニリンの電荷移動励起状態の構造モデル。(a) neutral 型、(b) zwitterion 型、(c) ねじれ型。

【実験方法】時間分解インパルスラマン分光の実験は 3 つのパルス光を用いて行った。まずポンプ光 (400 nm、160 fs) を照射して *p*-ニトロアニリンを光励起した。次いで遅延時間  $\Delta T$  の後、可視極短パルス光 (620 nm、12 fs) を当ててインパルスラマン過程により励起状態に核波束を生成した。この核波束運動を時間分解吸収信号変化に含まれるビート成分としてプローブ光 (620 nm、12 fs) により検出した。試料として *p*-ニトロアニリンの水溶液 (5.4 mM) を用意し、それを厚さ 50  $\mu\text{m}$  の液膜状ジェットにして用いた。

【結果と考察】まずプローブ波長 (620 nm) で観測された (通常の) 時間分解吸収信号を図 2 に示す。光励起直後、励起状態からの誘導放出による負の信号が観測され、それ

が 120 fs と 250 fs の 2 成分で減少している。これら時定数はこれまでの報告<sup>[3]</sup>ともよく一致しており、2 つの成分はそれぞれ CT 状態の生成過程、基底状態への内部転換過程に対応する。ピコ秒時間領域に観測される正の信号は CT 状態からの項間交差により生じた三重項状態によるものである。次に、フェムト秒時間領域で遅延時刻を変えながら測定した時間分解インパルスラマン信号（可視極短パルス光による時間分解吸収信号の変化分）も同図に示す。これらの信号には非常に弱いがゆっくりとしたビート成分が含まれていることが分かった。このビート成分だけを抜き出してフーリエ解析により求めた各遅延時刻における励起状態の振動スペクトルを図 3 に示す。基底状態での基準振動解析を参考にすると、このスペクトルの中で 60~70  $\text{cm}^{-1}$  付近に見られるバンドがニトロ基のねじれ運動に対応すると考えられる。遅延時刻依存性をよくみると、このバンドのピーク振動数は光励起直後の 77  $\text{cm}^{-1}$  から遅延時刻 0.36 ps には 60  $\text{cm}^{-1}$  まで減少している。つまり、CT 状態が生成されてくる 0~0.4 ps 時間領域でニトロ基のねじれ運動の振動数が低波数シフトしている。この結果は、*p*-ニトロアニリンの CT 状態生成過程で C-NO<sub>2</sub> 結合が弱くなること、すなわち、この分子が C=NO<sub>2</sub> 性の強い zwitterion 型ではなく、ねじれ型構造をとることを強く示唆している。

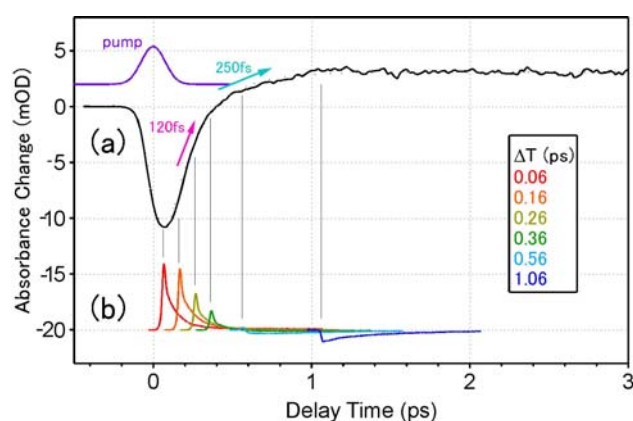


図 2. *p*-ニトロアニリン水溶液 (5.4 mM) の時間分解分光データ。(a) ポンプ光 400 nm、プローブ光 620 nm を用いて測定した時間分解吸収信号。(b) 6 つの遅延時刻において測定した時間分解インパルスラマン分光信号。

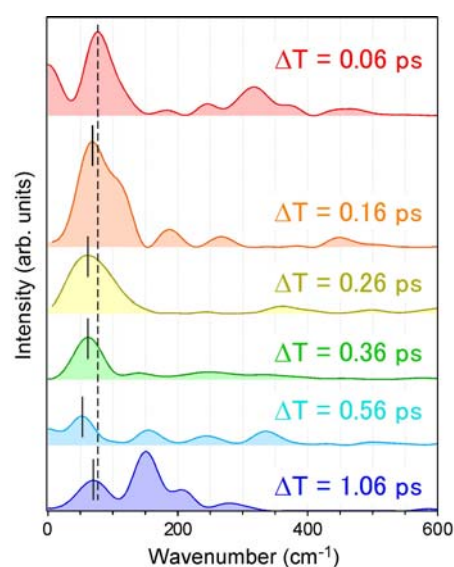


図 3. ビート成分のフーリエパワースペクトル。光励起後の 6 つの遅延時刻における励起状態での振動スペクトルに相当する。

〈参考文献〉

- [1] H. K. Sinha and K. Yates, *Can. J. Chem.* **69**, 550 (1991).
- [2] 竹内、S. Ruhman、田原、分子構造総合討論会、4C10 (2006).
- [3] S. A. Kovalenko *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 312 (2000).