

## はじめに

化学反応は結合の生成・解裂を伴う動的過程であるため、反応分子中の核がどのように動き生成物が生じるかを明らかにすることはその究極の理解といえる。しかし多原子分子の反応では、反応部位の変化だけでなく分子全体の変形も伴う。このように複雑な反応座標を正しく理解するためには、反応分子の構造変化を時々刻々と追跡し、可視化することが重要である。

近年の超短パルスレーザー技術の進歩により、10 フェムト秒級の光パルスを用いた高い時間分解能での分光測定が可能となっている。その特徴の一つは、分子の中の核の動きを時間領域で直接観測できる、という点である。実際、多くの分子内振動の振動数は  $100 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$  の範囲にあり、これはおよそ  $340 \sim 20 \text{ fs}$  の振動周期に対応する。つまり、10 フェムト秒級のパルス幅は分子振動の周期より短く、一周期内の核の動きを“時間分解して”観測するために十分短いパルス幅であるといえる。分光学的には、それは振動コヒーレンスにもとづく信号の観測として理解できる。すなわち、極短パルス光は広いエネルギー帯域をもつため、光励起の際に複数の振動固有状態をコヒーレントに励起することができる。この結果生じる振動の“重ね合わせ状態”の時間発展に伴って核の位置が確率的に振動し(核波束運動)、それが時間分解信号上のビート成分となって観測される。

この時間領域振動分光の一例として、10-ヒドロキシベンゾキノリンの誘導放出を  $9.6 \text{ fs}$  パルスを用いて時間分解測定した結果を図1に示す。励起状態での複数の振動が複雑なビート波形として観測されており、そのフーリエスペクトルには  $0 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  のほぼ全てのラマン活性振動のバンドが十分な S/N 比でとらえられている。このように、時間領域振動分光は低波数領域を含む広い波数領域の“瞬時的な”振動スペクトルをフェムト秒の時間分解能で測定できるなど、従来の時間分解ラマン分光を凌駕する優れた特徴を持っている。本講演では、この分光法を用いて代表的な超高速反応の1つであるシス-スチルベン光異性化における核の動きを時間領域で観測した結果を示すとともに、高精度量子化学計算の結果とあわせて、異性化に伴う構造変化の全体像の解明とその可視化について議論する。

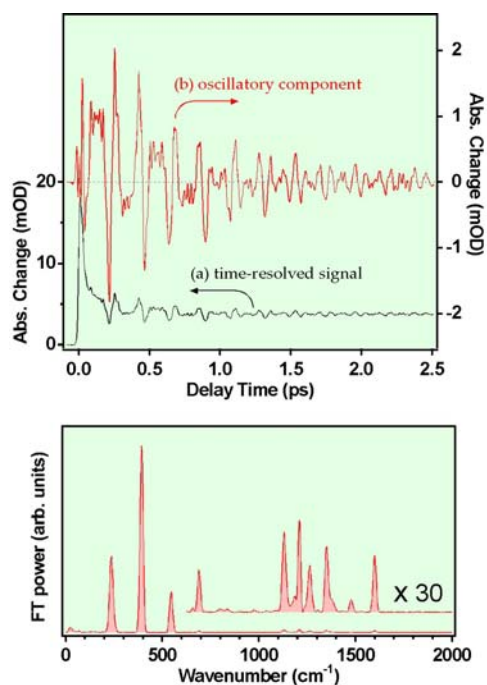
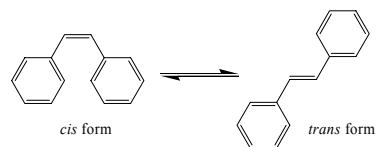


図1. 10-ヒドロキシベンゾキノリンの光反応生成物(励起状態)の時間領域振動分光データ。(上図) 光励起の  $300\text{fs}$  後に照射した  $9.6\text{fs}$  パルスによって生じた時間分解誘導放出信号の変化分(a)とそこに現れるビート成分(b)。(下図) ビート成分のフーリエパワースペクトル。

## シス-スチルベン光異性化における構造変化の実時間追跡

シス-スチルベン(右図)は光励起状態で中央の  $\text{C}=\text{C}$  結合まわりにねじれ、約1ピコ秒でシス→トランス異性化を起こす。この異性化のダイナミクスは  $\text{C}=\text{C}$  結合まわりのねじれ角に沿った定性的、概念的な1次元ポテンシャルを用いて議論されることが多いが、 $\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$  部位の変角の重要性を示唆する報告<sup>[1]</sup>もあり、その反応座標の十分な理解にはまだ至っていない。このため我々は、極短パルスを用いた時間分解インパルス・ラマン分光 (TR-ISRS)<sup>[2]</sup>を行い、反応性  $\text{S}_1$  状態での構造変化を分子振動の振動数変化の形で観測した。



実験は3つの光パルスを用いて行った。第1の紫外光( $267 \text{ nm}$ ,  $150 \text{ fs}$ )で分子を光励起し反応性  $\text{S}_1$  状態を生成した。それから遅延時間  $\Delta T$  の後に  $\text{S}_n \leftarrow \text{S}_1$  吸収に共鳴する極短パルス( $620 \text{ nm}$ ,  $11 \text{ fs}$ )

を照射してインパルス・ラマン過程により  $S_1$  状態に核波束を生成した。第3のパルス(620 nm, 11 fs)により、この核波束運動を  $S_n \leftarrow S_1$  吸収変化に含まれるビート成分として観測した。図2にヘキサデカン溶液中で観測された3つの遅延時間に対応するデータを示す。観測されたビート成分のフーリエ解析により  $S_1$  状態の生成後 0.3、1.2、2 ps での“瞬時的な”振動スペクトルを得ることができる。各スペクトルには  $S_1$  状態に特徴的なバンド ( $\nu_{34}$  モード、 $240 \text{ cm}^{-1}$ ) が強く観測されている。最も注目すべき点は、この  $\nu_{34}$  バンドの重心振動数が  $239 \text{ cm}^{-1}$  (0.3 ps)  $\rightarrow 224 \text{ cm}^{-1}$  (1.2 ps)  $\rightarrow 215 \text{ cm}^{-1}$  (2 ps) のように、 $24 \text{ cm}^{-1}$  もの低波数シフトを示すことである (図3 a)。また、異性化時間が 1.3 ps のヘキサデカンから 0.48 ps のメタノールへと溶媒をかえて測定を行った結果、異性化速度と同様に、振動数シフトの速度が約2倍大きくなることも分かった。これらの実験結果は、異性化に伴う分子のゆっくりとした構造変化と  $\nu_{34}$  モードとの間の非調和結合により、 $\nu_{34}$  モードの力の定数が時間とともに小さくなることと考えることで説明できる。いわば  $\nu_{34}$  モードの振動数を通して分子の構造ダイナミクスを実時間で追跡している、といえる。

観測された振動数シフトを分子の構造変化と直接結びつけて理解するために、TDDFT 法を用いて  $S_1$  状態の量子化学計算を行った。Franck-Condon 構造から出発し、エネルギー最急降下法により反応座標を求めたところ、まず中央の  $C=C$  結合長が伸び、次いで中央の2つの水素が反対方向に面外変位し  $CH$  部位と隣接するフェニル基との平面性が実現されていく動きが明らかとなった。この反応座標に沿った各構造でそれに直交したモードの振動数を計算した結果を図3 b に示す。この図から明らかなように、 $\nu_{34}$  モードの振動数は初期の小さな増加の後、 $300 \text{ cm}^{-1}$  から  $245 \text{ cm}^{-1}$  まで大きく低波数シフトを示しており、この振動数変化は実験結果の特徴をほぼ完全に再現している。

以上のように、フェムト秒インパルスラマン分光は非定常状態での構造変化とそれに伴う振動構造変化を捉えるという意味で、従来の時間分解振動分光とは一線を画する。この先鋭的な分光法と高精度の量子化学計算との組み合わせを用いて反応経路に沿った構造ダイナミクスの全貌を解明することにより、複雑な多原子分子反応の典型的な問題の本質にさらに迫れるものと期待される。

## 謝辞

これらの実験は、理化学研究所の田原太平 主任研究員、石井邦彦 研究員、イスラエル・ヘブライ大学の Sanford Ruhman 教授と共に行ったものです。また量子化学計算による研究は北海道大学の武次徹也 教授、東京大学の常田貴夫 准教授、産総研の千葉真人 博士との共同研究によるものです。ここに記してお礼申し上げます。

[1] H. Petek *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94**, 7539 (1990).

[2] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **107**, 494 (2003).

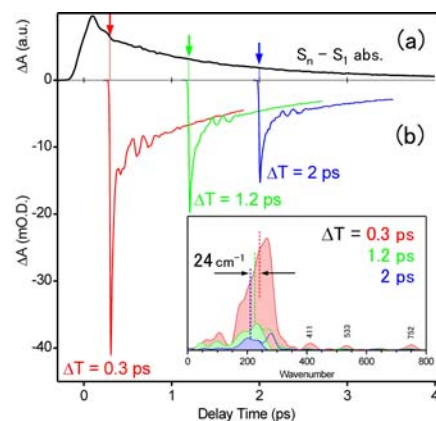


図2. シス-スチルベンの(a)過渡吸収信号と(b)3つの遅延時間に対する時間領域振動分光データ。ビート成分のフーリエ変換パワースペクトルを挿入図に示す。

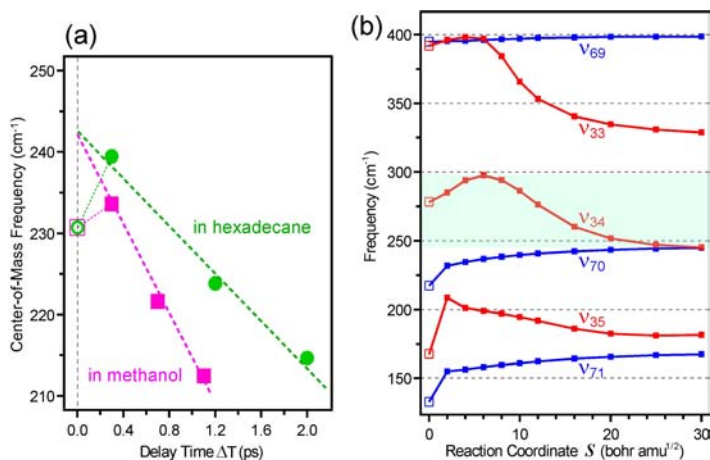


図3. 光異性化の進行とともに変化する  $\nu_{34}$  モードの振動数。(a) フェムト秒インパルスラマン分光により観測された2つの溶媒中での振動数変化。(b) TDDFT 計算で求められた振動数変化。