

近赤外フェムト秒誘導ラマン分光法による無障壁反応における

構造分布ダイナミクスの観測

(¹理研・田原分子分光、²東工大・生命理工、³理研・光量子工学研究領域)

○田原 進也^{1,2}、竹内 佐年^{1,3}、大谷 弘之²、田原 太平^{1,3}

Structural distribution dynamics of barrierless reaction observed by near-IR femtosecond stimulated Raman spectroscopy

(¹Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, ²Biomol. Eng., Tokyo Tech., ³RIKEN Center for Advanced Photonics)

○Shinya Tahara^{1,2}, Satoshi Takeuchi^{1,3}, Hiroyuki Ohtani², Tahei Tahara^{1,3}

【序】化学反応において、反応物と生成物はエネルギー障壁により隔てられている。十分な熱エネルギーを得たわずかな反応物分子だけがエネルギー障壁を越え、ただちに生成物となる(図 1 左)。したがって反応物と生成物の間の「反応している」状態に分子は蓄積しないため、それを観測することは一般に困難である。一方、超高速光反応の中には障壁が無い反応経路を持つものがある

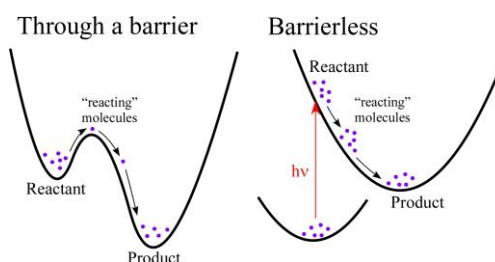


図 1 左:障壁がある反応 右:障壁が無い反応

(図 1 右)。この場合、分子集団は分子振動の時間スケールで一斉に構造変化を起こすと考えられる。したがって障壁が無い超高速光反応では「反応している」状態を観測できる可能性がある。この観測結果を一般の化学反応のダイナミクスの理解に繋げることができると我々は考えている。

シアニン色素 1,1'-Diethyl-4,4'-cyanine (1144C)は、光異性化反応を起こす分子として知られている(図2)。1144Cの S_1 状態のダイナミクスは、高粘度溶媒中で遅くなることが報告されている[1]。これは S_1 状態の反応座標が、中央の炭素-炭素二重結合(C=C)のねじれ運動による、両端

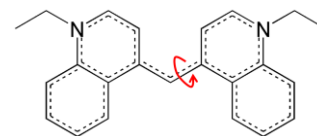


図 2 1144C の分子構造

のキノリン環の間の二面角変化を含むことを示唆する。さらに S_1 状態のダイナミクスの温度依存性から、 S_1 状態の反応経路に障壁が無いことが示唆される[2]。これらの報告に基づき、 S_1 状態の異性化経路には障壁が無いと考えられている。このような障壁が無い反応のダイナミクスを実験的に観測することにより、反応している分子の構造変化を連続的な描像で理解できると期待される。

我々のグループは以前、この分子のポンプ-ダンプ-プローブ分光測定を行った[3]。その結果、誘導放出キネティクスの波長依存性に基づき、 S_1 状態において異性化の進行とともに構造の分布が徐々に広がっている可能性が示唆された。さらにどのような構造が分布しているのかを明らかにするためには、振動分光の適用が必須である。

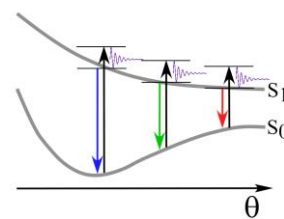


図 3 FRS の概念図

この分子の S_1 - S_0 誘導放出は近赤外領域に現れる。したがってこれに共鳴したラマン励起光を用いることにより、 S_1 状態のラマン信号を共鳴増強し、測定することができる。さらにラマン励起波長を掃引することにより、 S_1 状態の異なるポテンシャル領域に存在する分子のラマン信号を選択的に共鳴増強できるため、 S_1 状態の構造分布の情報が得られると期待され

る(図 3)。そのような考えに基づき、複数の近赤外ラマン励起波長において 1144C のフェムト秒誘導ラマン分光(FSRS)測定を行った。

【実験】フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力の一部を 400 nm 狭帯域光に変換し、光パラメトリック増幅器により得た近赤外狭帯域光(1100, 983, 902, 836, 780, 740 nm, FWHM ~ 20 cm⁻¹)をラマン励起光として用いた。残りを光パラメトリック増幅器に導入し、シグナル光の第二高調波(610 nm, 時間幅~100 fs)を励起光として用いた。シグナル光の一部をサファイア板に集光し、近赤外超広帯域光を発生させ、プローブ光として用いた。これらを 1144C メタノール溶液(0.8 OD / 0.2 mm at 610 nm)に集光し、透過したプローブ光を分光し、反ストークス領域を CCD で検出した。

【結果】ラマン励起波長 1100 nm で測定した FSRS スペクトルを図 4 に示した。S₀ 状態のラマンスペクトルとの対応から、1550-1600 cm⁻¹ のバンドを S₁ 状態のキノリン環伸縮振動に帰属した。このラマンバンドはサブピコ秒の時間スケールで高波数シフトを示した。この時間スケールは 1144C の中央の C=C ねじれ運動のそれに対応している。これは異性化が進行するにつれ、キノリン環の構造が徐々に変化することを示唆している。

続いて遅延時間 0.1 ps においてラマン励起波長を掃引し、FSRS スペクトルを測定した(図 5a)。その結果、

ラマン励起波長が長くなるほどキノリン環伸縮バンドは高波数シフトした。前述の議論に基づき、このバンドが高波数に現れるほど中央の C=C ねじれが大きいと考えられる。したがって長いラマン励起波長では、よりねじれた構造に対応するポテンシャル領域が観測されていると考えられる。遅延時間 0.1 ps において、どのラマン励起波長でもこのバンドが観測されている。このことは S₁ 状態に励起された直後、構造分布が中央の C=C ねじれ方向に直ちに(<0.1 ps)広がることを示唆している。902 nm よりも長いラマン励起波長では、このバンドは時間とともに有意な高波数シフトを示した(図 5b, c)。このことはねじれた構造分布へと徐々に移行したことを示唆している。その後、ラマン励起波長 740, 780 nm におけるラマン信号は、S₁ 状態寿命(1.3 ps)よりも速く減衰した(図 5d)。これはねじれの小さい分子が消失し、ほとんど全ての分子がねじれた構造に移行したことを示唆する。このようにキノリン環の構造変化を通し、1144C の障壁がない S₁ 状態ポテンシャル上における構造分布ダイナミクスを振動分光法によって観測することに成功したと考えている。

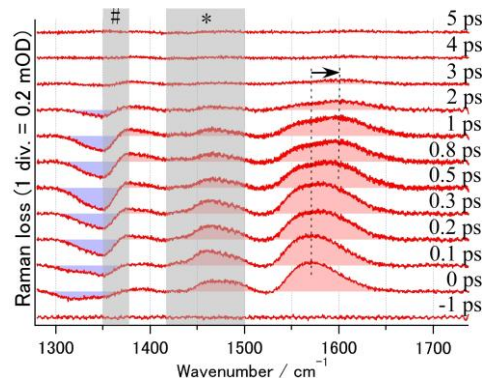


図 4 ラマン励起波長 1100 nm で測定した FSRS スペクトル

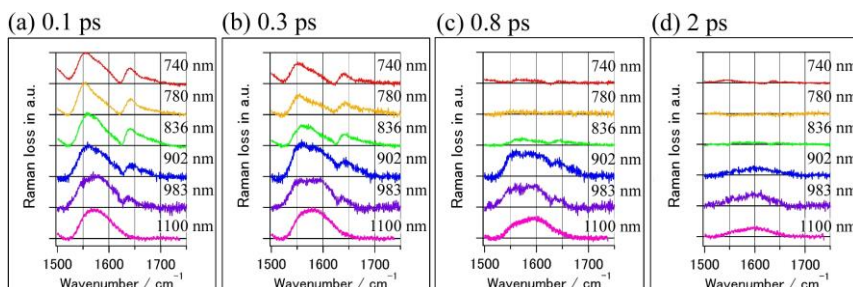


図 5 固定遅延時間におけるキノリン環伸縮バンドのラマン励起波長依存性。0.1 ps におけるラマン信号強度で規格化している。(a) 0.1 ps, (b) 0.3 ps (c) 0.8 ps, (d) 2 ps

【参考文献】

- [1] A. Yartsev et al. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 281-289.
- [2] J. L. Alvarez et al. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7651-7658.
- [3] Z. Wei et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8205-8210.