

**紫外-遠紫外 pump-probe 法による
メチルシナメート誘導体の無輻射緩和ルートの解明**

(広島大院・理¹, 北海道大院・理², JST³, Institute for Molecular Science⁴) ○ 木下 真之介¹, 江幡 孝之¹, 宮崎 康典¹, 井口 佳哉¹, 住田 聖太¹, 鬼塚 侑樹¹, 高口 博志¹, 山崎 馨^{2,3}, 原渕 祐^{2,3}, 武次 徹也^{2,3}, 前田 理^{2,3}, 江原 正博⁴

**UV-DUV pump-probe spectroscopy studies on the nonradiative decay pathways
of Methylcinnamate derivatives**

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.², JST³, Institute for Molecular Science⁴) ○ Kinoshita Shin-nosuke¹, Ebata Takayuki¹, Miyazaki Yasunori¹, Inokuchi Yoshiya¹, Sumida Masataka¹, Onitsuka Yuki¹, Kohguchi Hiroshi¹, Yamazaki Kaoru^{2,3}, Harabuchi Yu^{2,3}, Taketsugu Tetsuya^{2,3}, Maeda Satoshi^{2,3}, Ehara Masahiro⁴

【序】 カルボニル基や窒素を含む分子の多くは $S_1(\pi\pi^*)$ に光励起した後、 $^1n\pi^*$ への内部転換を經由して様々な電子状態に遷移し、異性化や種々の化学反応へと進行する。しかし、 $^1n\pi^*$ は基底状態 (S_0) からの光による遷移が禁制な dark state なので直接観測が困難である。我々はメチルシナメート誘導体の光誘起 *trans* → *cis* 異性化の研究を行っているが、この異性化を含んだ無輻射過程には $^1n\pi^*$ の寄与が示唆されている (図 1)。そこで、我々は紫外-遠紫外 pump-probe 法を開発し、異性化反応の中間体として生成する dark state をイオン化して検出することで、これまで困難とされた dark state の直接観測と異性化に至る無輻射緩和ルートの解明を試みた。

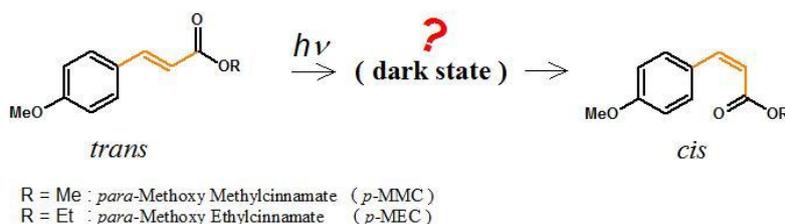


図 1 メチルシナメート誘導体の光誘起 *trans* → *cis* 異性化反応

【実験】 図 1 に示した *p*-MMC と *p*-MEC を対象に実験を行った。紫外-遠紫外 pump-probe 法の概略を図 2 に示す。超音速分子線中の *p*-MMC (または *p*-MEC) をナノ秒 UV レーザー光で $S_1(\pi\pi^*)$ に光励起すると、サブナノ秒以下で dark state へ緩和する。数ナノ～100 ナノ秒の遅延時間において deep UV 光を入射して dark state をイオン化させて観測した。dark state のエネルギー準位を求めるために deep UV 光の波長を変えて dark state のイオン化しきい値を

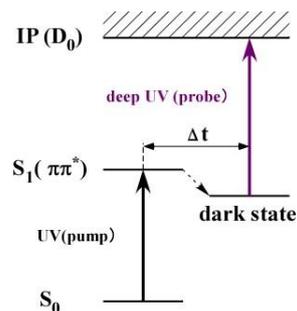


図 2 紫外-遠紫外 pump-probe 法

測定した。求めたイオン化しきい値とエネルギーダイアグラムから dark state のエネルギー準位を算出し、理論計算と比較して電子状態を帰属した。また、UV 光と deep UV 光の遅延時間を変えながらイオン強度を観測し、dark state の時間変化を調べた。

【結果と考察】 紫外-遠紫外 pump-probe 法によって観測した *p*-MMC の dark state のイオン化効率曲線を図 3-a に示す。この結果よりイオン化しきい値を 46850 cm^{-1} と求め、図 3-b に示したエネルギーダイアグラムから dark state のエネルギー準位を 16577 cm^{-1} と算出した。理論計算との比較から、観測した dark state の電子状態を $T_1(\pi\pi^*)$ と帰属した。 $T_1(\pi\pi^*)$ の時間変化を図 4 に示す。コンボリューション法で $T_1(\pi\pi^*)$ の寿命を 25 ns と求めた。また、*p*-MEC についても同様の実験を行い、dark state のエネルギー準位と寿命をそれぞれ 17024 cm^{-1} 、 27 ns と求め、*p*-MMC と同様の結果を得た。

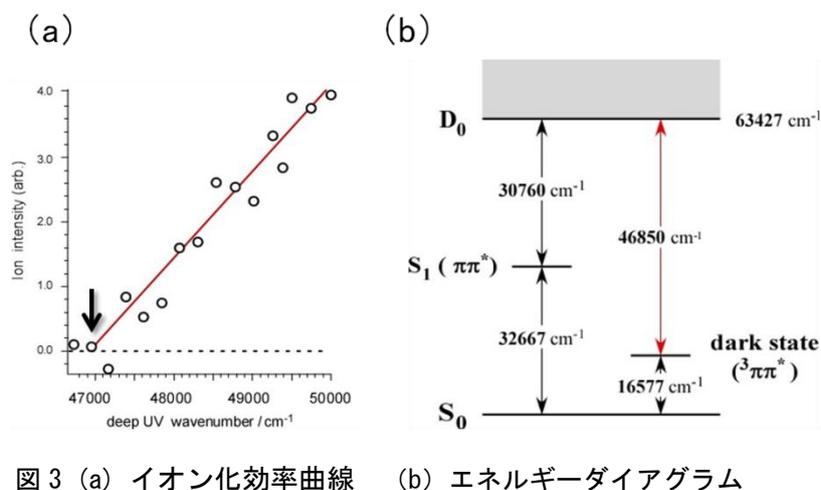


図 3 (a) イオン化効率曲線 (b) エネルギーダイアグラム

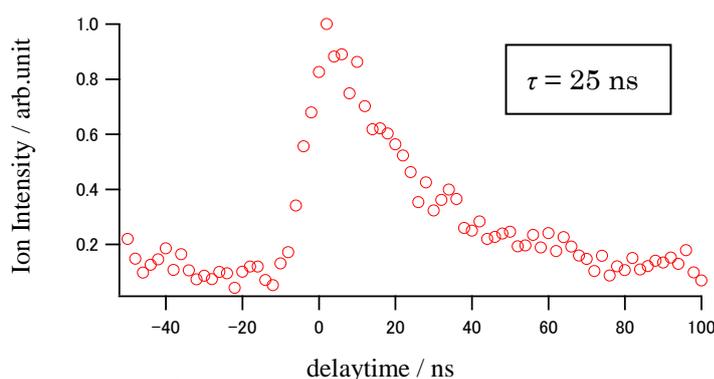


図 4 $T_1(\pi\pi^*)$ の時間変化

この結果から *p*-MMC および *p*-MEC は $S_1(\pi\pi^*)$ へ光励起した後、ナノ秒よりも早いタイムスケールで T_1 に緩和していることが分かった。

次に、どのような経路をたどって T_1 が生成するのかを Global Reaction Route Mapping, TD-DFT 計算により調べた。その結果から $S_1(\pi\pi^*)$ へ光励起した *p*-MMC は $S_1 \rightarrow {}^1n\pi^* (\text{IC}) \rightarrow T_2 (\text{ISC}) \rightarrow T_1 (\text{IC})$ と $S_1 \rightarrow T_2 (\text{ISC}) \rightarrow T_1 (\text{IC})$ の 2 つの経路で $T_1(\pi\pi^*)$ へ緩和することが分かった。また、 $T_1(\pi\pi^*)$ の安定構造は光異性化反応に参与する *p*-MMC の $\text{C}=\text{C}$ の二面角が 96° にねじれた構造であることが分かった。したがって、異性化は $T_1(\pi\pi^*)$ を経由して進行すると考えられる。以上より無輻射緩和は図 5 のように進行すると結論した。

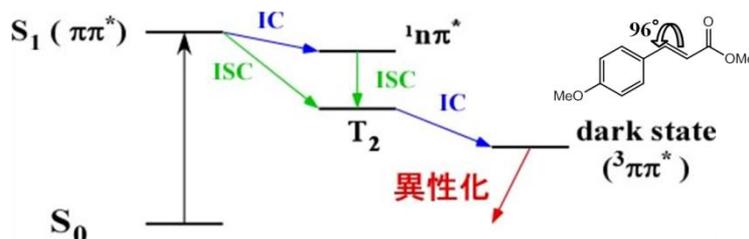


図 5 メチルシナメート誘導体の無輻射緩和ルート