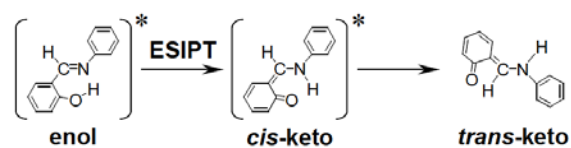


3D09 N-サリチリデンアニリンのイオン検出フェムト秒時間分解分光 —フォトクロミック反応における高速内部転換の重要性—

(分子研¹、北大電子研²、東大院総文³、九大院理) 岡部智絵¹、
中林孝和²、井口佳哉³、西 信之¹、○関谷 博

【序】

N-サリチリデンリン(SA)は代表的なフォトクロミック分子の一つである。SA のフォトクロミック反応機構を解明するために、様々な分光学的研究が行われているが、反応に関与している励起電子状態や光異性化反応のポテンシャル曲面の解明は極めて不十分である。凝縮相においては振動緩和が生じるために、素反応過程について詳細な情報を得ることが困難である。そこで、孤立状態のSAのフォトクロミック反応機構について、周波数分光と時間分解分光を用いて調査した。



【実験】

超音速ジェット自由噴流中のSAの蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルを測定した。SAのフェムト秒時間分解共鳴多光子イオン化(REMPI)は、イオン量をモニターしながら、分子に照射するポンプ光とプローブ光の遅延時間を変化させて行った(岡部ら; 2003年分子構造総合討論会講演要旨集)。

【結果と考察】

SAのフォトクロミック反応の実験的研究は、当グループの研究以外は全て凝縮相において行われている。SAのフォトクロミック反応をスキーム1に示した。これまでのSAの研究においては、以下の点が明確にされていない。(1) enol型分子の $S_1(n,\pi^*)$ 状態は $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態の上にあるか、下にあるか?(2) 溶液中の高速時間分解分光からフォトクロミック反応の最終生成物(trans-keto体)は、励起状態プロトン移動によって生じる高振動状態"hot state"を経由して生じるとされている。"hot state"とはどのような状態か?なぜ、"hot state"からtrans-keto体が効率良く生成するか?(3) 実験的からは、励起状態プロトン移動(ESPT)において、ポテンシャル障壁はないとされている。この結論は妥当か?今回は、これらの問題について検討した。

enol体の蛍光励起スペクトルには、約 25000 cm^{-1} に立ち上がりが見られ、励起エネルギーの増加とともに強度が増す。スペクトルはブロードであり、振動構造は観測されない。観測された吸収は、 $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態への遷移に帰属される。 $S_1(\pi,\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移エネルギーは、これまで予測されていた値よりも($30000\sim 33000\text{ cm}^{-1}$)かなり小さいことが分かった。

フェムト秒共鳴多光子イオン化時間分解分光によって得られた時定数を図1のエネルギーダイアグラムにまとめてある。enol体の $S_1(\pi,\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移を励起すると、 $S_1(n,\pi^*)$ 状態への

内部転換 (IC) と ESPT が生じる。IC と ESPT 時間は、それぞれ 500fs 以下、750fs 以下と見積もられた。enol 体の $S_1(n,\pi^*)$ 状態は、3.3ps の時定数で S_0 状態に減衰する。ESPT によって *cis-keto* 体の $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態が生成する。溶液中の SA の高速時間分解分光においては、*cis-keto* 体の $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態の減衰時間の励起波長依存性が測定されていない。孤立状態においては、enol 体の励起波長が 370nm の場合、*cis-keto* 体の減衰時間は、8.9ps である。励起波長が 365nm の場合には、減衰時間が 1.5ps と急に短くなることが分かった。この結果から、365nm よりも短波長励起の場合には、 $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態から $S_1(n,\pi^*)$ 状態への IC のチャンネルが開かれることが示唆された。 $S_1(n,\pi^*)$ 状態において、SA の 2 つの芳香環は直角となることが、理論計算から予想されている。したがって、*cis-keto* 体の $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態から *trans-keto* 体が生成するよりも、 $S_1(n,\pi^*)$ 状態を経由する方が効率的に *trans-keto* 体が生成すると考えられる。この予測は、溶液中の実験において、enol 体の励起波長を 365nm から 334nm にすると、*trans-keto* 体の量子収量が 3 倍増加する結果と一致する。

SA の OH 基の重水素置換による ESPT 時間の変化は観測されなかった。しかしながら、本研究を含むこれまでの同位体効果の測定は、enol 体の高振動状態を励起して行われており、ESPT のトンネル障壁の高さについて、定量的な情報は得られていない。

enol 体および *cis-keto* 体が平面構造の場合には、 $S_1(n\pi^*)$ 状態がエネルギー的に $S_1(\pi\pi^*)$ 状態の上にあることが理論計算から予測されている。SA がねじれると、 $S_1(n\pi^*)$ 状態と $S_1(\pi\pi^*)$ 状態のポテンシャル曲面の円錐交差が生じると推定される。2 つの IC 過程は、SA のフォトクロミック反応に対して逆の効果を与える。enol 体の $S_1(\pi\pi^*)$ 状態から $S_1(n\pi^*)$ 状態への IC は、*trans-keto* 体の量子収量を減少させる。*cis-keto* 体の $S_1(\pi\pi^*)$ 状態から $S_1(n\pi^*)$ 状態への IC は量子収量を増加させる。本研究から、SA の enol 体および *cis-keto* 体の両方において、超高速の IC が生じ、これらが *cis-keto* 体の量子収量に影響を及ぼす重要な過程であることが明らかにされた。

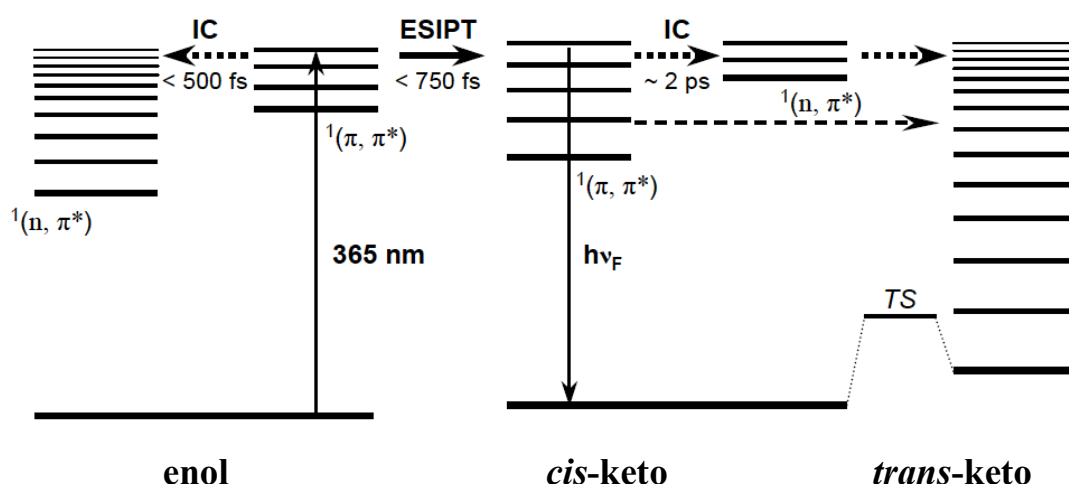


図1 SA のエネルギーダイアグラム