

4C13 シスチルベン光異性化反応の超高速時間分解吸収分光： 核波束運動ダイナミクスと吸収ビートの起源

(理研・分子分光) ○石井邦彦, 竹内佐年, 田原太平

【序】

シスチルベンは溶液中で光励起すると約 1 ピコ秒でトランス体へ異性化反応を起こす。この分子を超短パルスで光励起すると反応性 S_1 ポテンシャル上に生じる核波束運動が観測されるが、この運動と異性化に伴う分子構造変化（反応座標）がどのように関係するかに興味が持たれる。我々はこれまでに、シスチルベンの超高速時間分解吸収実験を行い、 $S_n \leftarrow S_1$ 過渡吸収信号が約 150 フェムト秒周期で振動することを示した[1] (図 1)。このビートの減衰時定数は約 0.2 ピコ秒と短く、これは S_1 状態で異性化前に効率よく振動エネルギー再分配 (IVR) が起きていることを示唆する。今回は観測された S_1 状態の核波束運動がどのような機構を通してビート強度を得ているのかについて考察するため、新たに時間分解吸収の波長分散測定および吸収の偏光異方性測定を行った。

【波長分散測定】

時間分解吸収実験にはチタンサファイア再生増幅パルスで励起した 2 台の非同軸光パラメトリック増幅器の出力の 2 倍波 (ポンプ光、 ~ 315 nm) および基本波 (プローブ光、 ~ 650 nm) を用いた。ポンプ光とプローブ光の相互相関幅は約 40 - 50 フェムト秒であった。図 1 の信号を得たのと同じ測定配置を用い、試料を透過したプローブ光を分光器で分光した後 CCD で検出することにより波長分散測定を行った。これにより時間分解能を損なわずに各遅延時間における吸収スペクトル変化が得られた。

図 2 に波長—遅延時間の 2 次元でプロットした時間分解吸収信号を示す。図から明らかなようにビートは $S_n \leftarrow S_1$ 吸収ピーク (~ 640 nm) 付近の全波長で現れており、ビート位相は全波長でほぼ一定であ

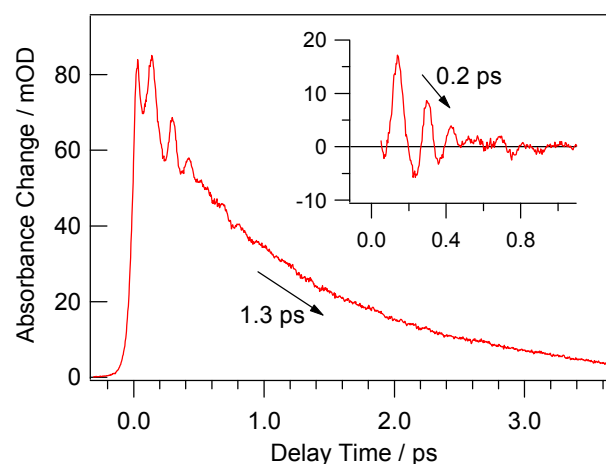


図 1. シスチルベンの時間分解吸収信号。(5 $\times 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$ シクロヘキサン溶液) 挿入図: ビート成分の拡大図。

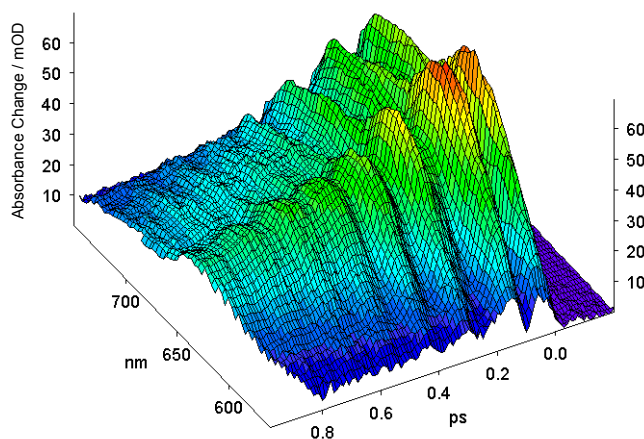


図 2. 波長分散時間分解吸収信号。

る。つまり $S_n \leftarrow S_1$ 吸収全体の強度が時間とともに変化している。このことは S_1 ポテンシャル上での核波束の運動に伴い、 $S_n \leftarrow S_1$ 遷移振動数ではなく $S_n \leftarrow S_1$ 遷移強度が変調を受けていることを意味している。

【偏光異方性測定】

$S_n \leftarrow S_1$ 遷移強度の核波束運動に伴う変化は、同時に $S_n \leftarrow S_1$ 遷移モーメントの向きの変化を伴う可能性がある。そこでビートを示す時間分解吸収信号を偏光分解測定し、吸収ビートに同期した遷移モーメントの向きの変化を見積もった。

吸収の偏光異方性の測定はポンプ光とプローブ光の偏光の角度を 45° とし、試料を透過したプローブ光をウォラストンプリズムでポンプ光に平行な成分と垂直な成分に 2 分割することにより行った。図 3 に異方性パラメータ

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)}$$

の時間変化を示す。 $I_{\parallel}(t)$, $I_{\perp}(t)$ はそれぞれ時間分解吸収信号の平行成分、

垂直成分である。時間原点での $r(t_0)$ の値は約 0.37 であり、 $S_n \leftarrow S_1$ 遷移モーメントが $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移モーメントとほぼ平行であることがわかる（両者が平行であるときの理論値は $r(t_0) = 0.4$ ）。一方、吸収信号の明確なビートとは対照的に異方性のビートは弱く、ビートに伴う遷移モーメントの向きの変化はおよそ 2° 以下であることがわかった。

以上に示した波長分散測定および偏光異方性測定の結果に基づき、吸収信号のビートを与えている機構について議論する。

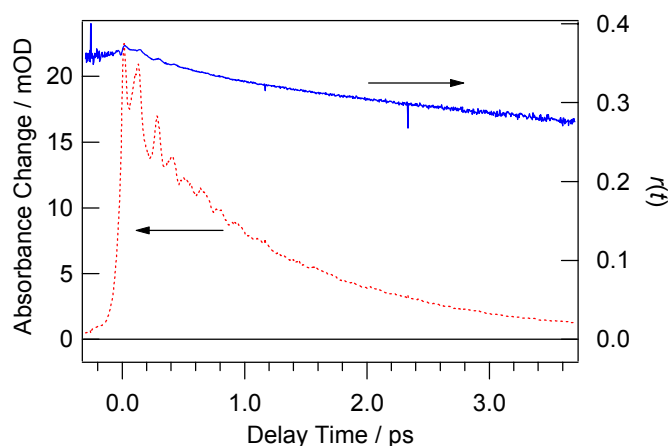


図 3. 青実線：時間分解吸収信号の偏光異方性 $r(t)$ 。赤点線：マジックアングルでの測定に相当する吸収信号 $[I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)]/3$ 。

[1] 石井・竹内・田原、日本化学会第 84 春季年会(2004), 1A5-51.; K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.