

4C10 超高速光異性化反応における瞬時振動周波数変化の観測： 極短パルスを用いたシススチルベン S_1 状態に対する時間領域振動分光

(理研・田原分子分光¹、ヘブライ大²) ○竹内佐年¹、Sanford Ruhman²、田原太平¹

【はじめに】Stilbene は紫外光照射により中央の C=C まわりにねじれ、*trans* 体と *cis* 体との間で異性化反応を起す代表的な分子として知られている。特に *cis*→*trans* 異性化はほとんどエネルギー障壁を感じることなく約 1 ps の時定数で高速に進むため、*cis* 体の励起状態ポテンシャル形状と構造変化ダイナミクスに興味をもたれている。

Cis 体の構造変化に関してこれまでに、基底状態分子の共鳴ラマン強度の解析から初期の核変位が C=C まわりのねじれ方向に数十フェムト秒の時間スケールで起こると報告されている¹⁾。しかし一方、*cis*-stilbene 同族体の気相中の蛍光励起分光では C=C-Ph 部の変角やねじれの重要性が示唆されており²⁾、共通の描像には至っていない。最近になって直接 *cis* 体 S_1 状態の過渡共鳴ラマンが測定され、 229 cm^{-1} モードおよびその倍音系列のみが強く観測される特異なスペクトルが明らかにされた³⁾。しかしながら、 S_1 状態の寿命と同程度のピコ秒パルスを用いる必要のある周波数領域測定のため、得られたスペクトルは電子励起分子の“時間平均された”構造に対応したものであり、*cis*→*trans* 異性化に伴う初期構造変化ダイナミクスにはいまだ不明な点も多い。

我々は以前、*cis*-stilbene を紫外極短パルスで光励起して S_1 状態に核波束を生成し、その時間発展をもとに S_1 状態における初期核変位について報告した⁴⁾。この時間領域分光においても 229 cm^{-1} モードによる強いビート信号が観測されたが、ビート信号の位相緩和時間が約 0.2 ps と非常に短く、このため S_1 状態の寿命全体にわたる核運動をビート信号の形で観測することができないという問題が残されていた。そこで今回、3つの光パルスを用いて S_1 状態分子に対する時間領域振動分光を新たに行ったところ、反応性 S_1 状態の寿命内で 229 cm^{-1} モードの瞬時振動数変化を示す結果を得たので報告する。

【実験】図1に示すように実験は3つのパルスを用いて行った。まず紫外光 P_1 (267 nm、150 fs) により *cis*-stilbene (ヘキサデカン溶液) を光励起し S_1 状態を生成した。次いである時間 (ΔT) の後、 S_n ← S_1 吸収に共鳴する可視極短パルス対 (P_2 、 P_3 、620 nm、11 fs) を用いて過渡吸収 (ポンプ・プローブ) タイプの時間領域分光を行った。

【結果と考察】紫外光照射の 0.3、1.2、2 ps 後に行った時間領域分光の結果を図2に示す。可視ポンプ光 (P_2) により S_n ← S_1 遷移を起こして S_1 分子数が減少するため、 P_2 光による S_n ← S_1 吸光度変化をプロットすると図のように負の信号が得られる。全体的な時間挙動は時間原点付近の瞬時的な

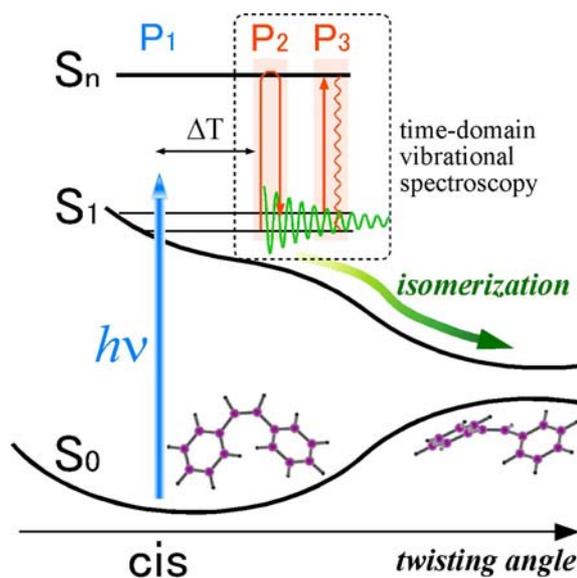


図1. *Cis*-stilbene の模式的ポテンシャルエネルギー曲面と電子励起状態分子に対する時間領域振動分光の実験スキーム。

成分、約 70 fs の減衰成分、および約 1.6 ps の減衰成分の 3 成分で表され、それぞれ、 S_1 分子の非線形電子応答、 S_n 状態の寿命、 S_1 状態の寿命に対応すると考えられる。これら分布数変化の成分に加えて、 P_2 光によるインパルス・ラマン過程で S_1 状態に生成された振動コヒーレンスにもとづくビート信号が明瞭に観測されている。このビート信号は主に P_2 光照射時の S_1 分子の振動構造を反映しており、各 ΔT 時刻における過渡ラマン測定を時間領域で行ったことに対応する。ビート成分のみの比較を図 3 に示す。各ビート信号内での周期約 150 fs の大きな時間構造は S_1 状態での 229 cm^{-1} モードに由来する。これらのピークは必ずしも等間隔に現れないが、これは複数の振動モード間の干渉の結果であり、振動構造を時間領域で表現した結果に過ぎない。しかしこの図から、ピーク間隔が ΔT とともに明らかに長くなっていることが分かる。このことは紫外光照射後の経過時間とともに 229 cm^{-1} モードの振動数が低波数側にシフトしていることを意味する。実際、ビート信号のフーリエ解析によって得られた振動スペクトルを比較すると (図 4)、“ 229 cm^{-1} モード” の振動数は ΔT とともに $265 \rightarrow 232 \rightarrow 201\text{ cm}^{-1}$ のように大きく低波数シフトしている様子が分かる。講演ではこれらの実験結果にもとづいて *cis-stilbene* の反応性 S_1 状態のポテンシャル形状、その非調和性、初期の核変位ダイナミクスなどの連関について議論する。

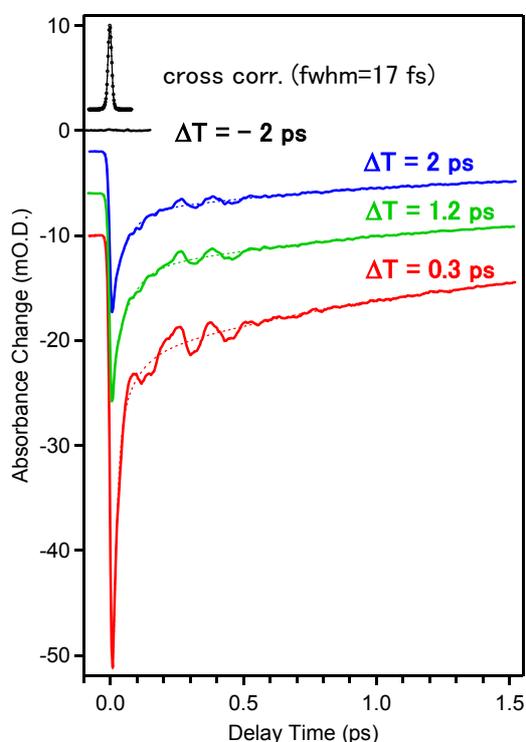


図 2. 紫外光照射により *cis-stilbene* S_1 状態を生成し、その 0.3、1.2、2 ps 後に測定した S_1 状態の時間領域振動分光データ。可視ポンプ光による $S_n \leftarrow S_1$ 吸光度変化をプロットしてある。紫外光 267 nm、可視ポンプ、プローブ光 620 nm、時間分解能は 17 fs。

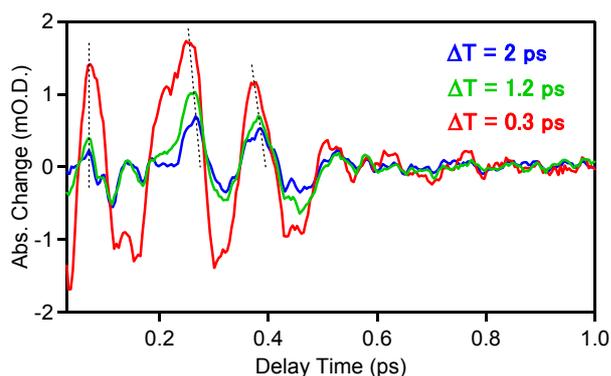


図 3. 振動成分の比較。ピーク位置を結ぶ点線の傾きから分かるように、ピーク間隔は ΔT とともに明らかに長くなっている。

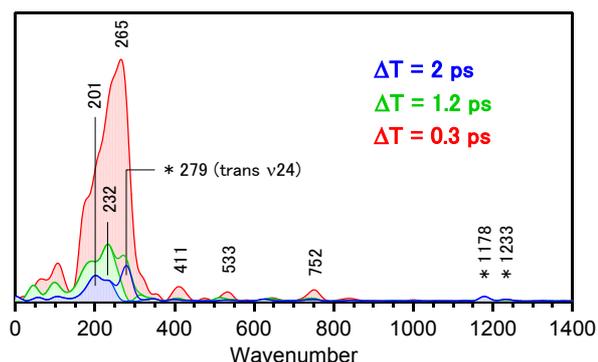


図 4. 振動成分のフーリエ変換パワースペクトルの比較。200~300 cm^{-1} 領域にみられる幅広いバンドが“ 229 cm^{-1} モード”に対応する。このバンドの周波数は ΔT とともに低波数側にシフトしていることがわかる。*印は反応生成物である *trans* 体の S_1 状態のバンドであることを示す。

参考文献

- 1) A. B. Myers and R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.* **81**, 1552 (1984).
- 2) H. Petek et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 7539 (1990).
- 3) P. Matousek et al., *Chem. Phys. Lett.* **278**, 56 (1997); W. M. Kwok et al., *J. Raman Spectrosc.* **34**, 886 (2003).
- 4) K. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.* **398**, 400 (2004).