

2D1a

シススチルベン超高速光異性化反応における核波束ダイナミクスとポテンシャル形状：フェムト秒時間領域振動分光実験による研究

(理化学研究所) ○竹内佐年、田原太平

stake@riken.jp

シススチルベンは光励起状態で中央の C=C まわりにねじれ、約 1 ピコ秒でシス→トランス異性化を起こす。この代表的な超高速反応において、異性化に伴う構造変化経路やそれを決める励起状態ポテンシャルの形状は理論的にも興味深い。しかし、多原子分子であるシススチルベンの反応は多くの自由度をもつため、その“反応座標”は複雑である。実際これまでに、初期の構造変化が C=C まわりのねじれ方向に起こるとする報告^[1]や C=C-Ph 部位の変角の重要性を示唆する報告^[2]があり、共通の理解には至っていない。このため、異性化ダイナミクスは定性的、概念的なポテンシャル形状をもちいて議論されることが多かった。この議論をより定量的なものへと深化させることがこの超高速反応の理解には欠かせない。われわれはこのような見地から、反応とともに進む分子の構造変化を振動分光学的に追跡する試みを行っている。最近われわれは、極短パルスを用いた時間分解インパルス・ラマン分光 (TR-ISRS) によりシス-スチルベン S_1 状態の振動の周波数変化を時間領域で観測することに成功した^[3]。これまで測定が困難であったこれらフェムト秒時間スケールでの振動分光データをもとに、異性化に伴う構造変化ダイナミクスを議論する。

時間領域振動分光の実験は 3 つの光パルスを用いて行った (図 1)。第 1 の紫外光 (267 nm) で分子を光励起し S_1 状態を生成した。それから遅延時間 ΔT の後に $S_n \leftarrow S_1$ 吸収に共鳴する極短パルス (620 nm, 11 fs) を照射して S_1 状態に核波束を生成した。第 3 のパルス (620 nm, 11 fs) により、この核波束運動を $S_n \leftarrow S_1$ 吸収変化に含まれるビート成分として観測した。図 2 にヘキサデカン溶液で観測された 3 つの遅延時間に対応するデータを示す。観測されたビート成分のフーリエ解析により S_1 状態の生成後 0.3、1.2、2 ps での振動スペクトルを得ることができる (挿入図)。各スペクトルには S_1 状態に特徴的なバンド (240 cm^{-1} モード) が強く観測されている。このデータで最も注目すべき点は、 240 cm^{-1} バンドの重心振動数が 239 cm^{-1} (0.3 ps) \rightarrow 224 cm^{-1} (1.2 ps) \rightarrow 215 cm^{-1} (2 ps) のように、 24 cm^{-1} もの低波数シフトを示すことである。この実験結果は、ピコ秒時間スケールで進む構造変化との非調和結合により、 240 cm^{-1} モードの力の定数が時間とともに小さくなることを示している。言い換えれば、このモード方向の S_1 ポテンシャルの曲率が分子の構造変化とともに小さくなることを意味する。さらに異性化速度の異なる溶媒中で実験を行った結果、振動数シフトの速度と異性化速度が強い相関を示した。このことは、観測された振動数シフトが異性化に伴う分子の構造変化に直接対応するものであることを強く示唆する。これらの実験結果は、シススチルベン光異性化の初期構造ダイナミクスを明らかにするとともに、そのメカニズムの理解のためには反応性 S_1 状態ポテンシャルの多次元性と非調和性が重要であることを示している。

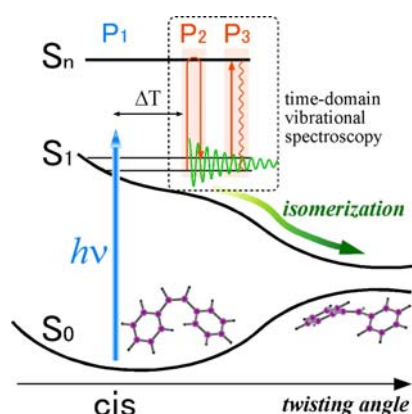


図 1. *Cis-stilbene* の模式的ポテンシャルエネルギー曲面と時間分解インパルスラマン分光の実験スキーム。

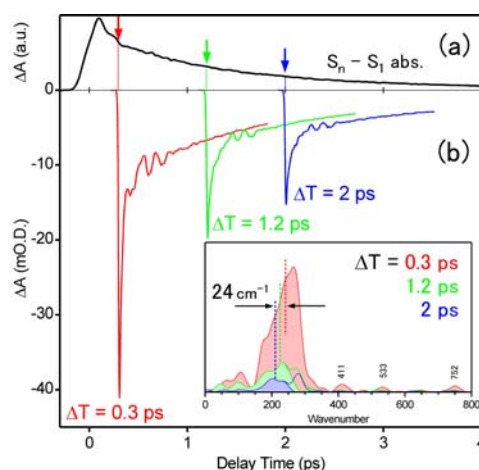


図 2. シス-スチルベン (ヘキサデカン溶液) の (a) 過渡吸収信号と (b) 3 つの遅延時間に対する時間領域振動分光データ。ビート成分のフーリエ変換パワースペクトルを挿入図に示す。

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] 竹内、Ruhman、田原、分子構造総合討論会、4C10 (2006).