

(九大院理¹・北大電子研²・分子研³) ○ 岡部智絵¹・中林孝和²・井口佳哉³・西信之³・関谷博¹

【序】

N-サリチリデンアニリン (SA) は、紫外光照射により淡黄色の enol 体から橙色の *trans*-keto 体を生成するフォトクロミック化合物である。図 1 に示すように、enol 体を $^1(\pi,\pi^*)$ 状態へ光励起すると、励起状態分子内プロトン

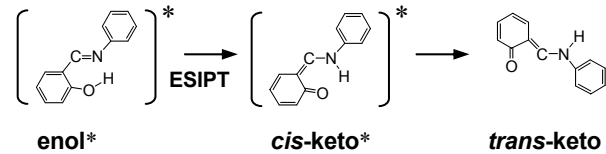


図 1

移動 (ESIPT) により、*cis*-keto 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態が生じる。この反応に引き続いて、*cis*-keto 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態から電子基底状態の *trans*-keto 体が生成される。この一連の光化学反応はフェムト秒からピコ秒の時間領域で進むことが報告されている。理論計算は、enol 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態と $^1(n,\pi^*)$ 状態は近接しており、enol 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態から ESIPT 反応と $^1(n,\pi^*)$ 状態への内部転換 (IC) の二つの過程が競争することを示唆している [1]。しかし、これらの状態のエネルギー関係及び励起状態ダイナミクスについては未解明な部分が多い。本研究では気相孤立状態においてフェムト秒時間分解多光子イオン化 (REMPI) 法を適用し、光励起後の SA の超高速ダイナミクスについて研究した。

【実験】

チタンサファイア再生増幅器の出力光 (790 nm, 1kHz, 230 fs, 1 mJ) を二つに分け、片方を OPA の励起光源として使用し、OPA からの出力 (320–373 nm) を励起光 (ポンプ光) とした。残りの出力の基本波 (790 nm)、あるいはその第二高調波 (395 nm) をイオン化光 (プローブ光) として用いた。SA のフェムト秒時間分解 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測定した。

【結果】

イオン化波長依存性

図 2 は 320 nm のポンプ光で enol 体を $^1(\pi,\pi^*)$ 状態へ光励起し、395 nm (a) と 790 nm (b) のプローブ光を用いて測定した REMPI シグナルの時間変化である。得られたタイムプロフィールは使用するイオン化光の波長に依存する。図 2 (a) は三つの減衰成分 (< 230 fs, 1.5 ps, > 100 ps)、図 2 (b) は二つの減衰成分 (< 230 fs, 3.5 ps) で再現される。

enol 体を $^1(\pi,\pi^*)$ 状態へ光励起すると、数百フェムト秒の時間スケールで ESIPT 反応が進行する [2]。したがって、図 2 (a) と (b) の < 230 fs の減衰成分は enol 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態からのイオン化シグナルに帰属した。*cis*-keto 体は 400 nm 付近に過渡吸収をもつため [2]、図 2 (a) のタイムプロフィールには *cis*-keto 体の電子励起状態に起因するイオン化シグナルが強く観測されると考えられる。よって、図 2 (a) の 1.5 ps と > 100 ps のイオン化成分はプロトン移動反応により生じ

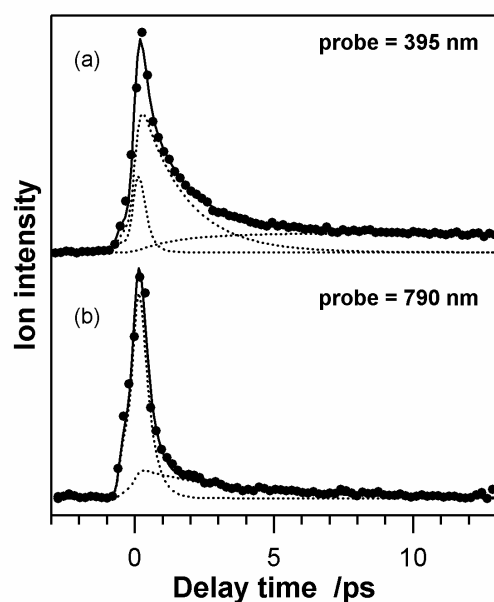


図 2. SA のフェムト秒時間分解 REMPI 励起 320 nm; イオン化 (a) 395 nm, (b) 790 nm

た *cis-keto* 体の電子励起状態の寿命成分であると帰属した。一方、*cis-keto* 体の過渡吸収が存在しない 790 nm のプローブ光でイオン化すると、*enol* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態からのイオン化シグナルが非常に強く観測されるのに加え、*cis-keto* 体と異なる寿命をもつ減衰 (3.5 ps) が見られた (図 2 (b))。以上の結果から、790 nm のイオン化波長を用いると *enol* 体の電子励起状態の寿命を反映するイオン化シグナルが強く観測されると考えられる。したがって、図 2 (b) の 3.5 ps の減衰成分は *enol* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態から IC により生成した $^1(n,\pi^*)$ 状態からのイオン化シグナルに帰属した。本研究から、*enol* 体の $^1(n,\pi^*)$ 状態が $^1(\pi,\pi^*)$ 状態の下に存在することが確認された。

励起波長依存性

enol 体を 360–373 nm のポンプ光により光励起し、395 nm のプローブ光を用いて測定したフェムト秒時間分解 REMPI シグナルの時間変化を図 3 に示す。図 3 のタイムプロファイルは < 230 fs 及び 1.5–8.5 ps の二つの減衰成分で再現できる。上述の議論より、< 230 fs の減衰成分は *enol* 体、1.5–8.5 ps の減衰成分は *cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態からのイオン化成分と帰属される。

enol 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態からの ESIPT 移動反応には障壁があると予測され、トンネリングにより *cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態を生成する場合、*cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態の生成の時定数には励起波長依存性や同位体効果が見られることが期待される。しかし、SA の吸収末端 (373 nm) の波長で光励起しても、*cis-keto* 体の立ち上がりの時定数は非常に速く、また、顕著な重水素置換効果も観測されなかった。以上の結果から、SA の ESIPT 障壁は少なくとも気相状態では、非常に低いことが分かった。

図 3 から明らかなように、*cis-keto* 体の寿命は 365 nm (1.5 ps) と 370 nm (8.5 ps) の励起光を使用した場合で大きく変る。これは、365 nm と 370 nm の間で *cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態からの無輻射緩和を促進するチャンネルが開かれることを意味する。

SA のフォトクロミック反応量子収率 (*trans-keto* 体の生成収率) は励起波長に大きく依存し、334 nm 励起時の生成量子収率は、365 nm 励起時の約三倍である [3]。この結果は、このエネルギー領域の間で *trans-keto* 体の生成を促進する要因があることを示唆している。Zgierski 等は分子軌道計算から、*cis-keto* 体の $^1(n,\pi^*)$ 状態は $^1(\pi,\pi^*)$ 状態より高エネルギー側にあり、*trans-keto* 体は *cis-keto* 体の $^1(n,\pi^*)$ 状態から生成されることを予測している [1]。

今回の実験結果に基づき、ESIPT 反応によって生成した *cis-keto* 体の失活過程について考察した。370 nm より長波長の励起光を用いた場合、*cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態から (1) *cis-keto* 体の電子基底状態への輻射遷移または IC、および (2) *trans-keto* 体の電子基底状態への IC の二つの可能性が考えられる。また、365 nm より短波長の励起光を用いると (1) と (2) の過程に加えて (3) *cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態から $^1(n,\pi^*)$ 状態への IC の過程が加わる。(3) の過程が非常に速いために *cis-keto* 体の $^1(\pi,\pi^*)$ 状態の寿命が著しく短くなることが推測される。また、*cis-keto* 体の $^1(n,\pi^*)$ 状態を経由すると *trans-keto* 体の生成効率が上がるため、フォトクロミック反応量子収率は励起波長に大きく依存すると考えられる。

[1] M. Z. Zgierski and A. Grabowska, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6329 (2000).

[2] S. Mitra and N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 391 (1998).

[3] T. Rosenfeld, M. Ottolenghi, and A. Y. Meyer, *Mol. Photochem.*, **5**, 39 (1973).

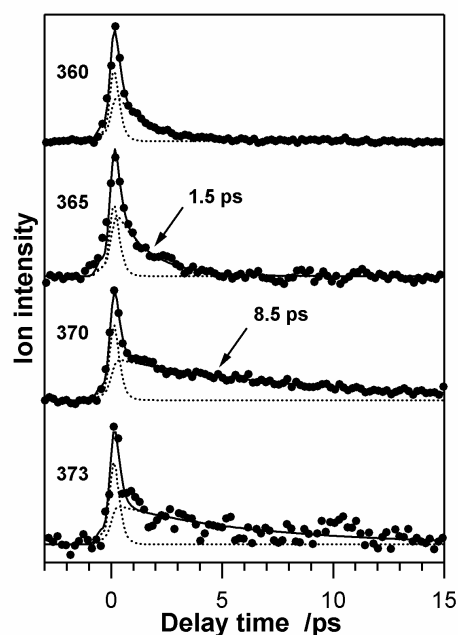


図 3. SA のフェムト秒時間分解 REMPI 励起 360, 365, 370, 373 nm; イオン化 395 nm