

# 反応する分子の超高速実時間構造追跡、そして次世代放射光への期待

田原 太平

理化学研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室

## Ultrafast structural tracking of reacting molecules, and expectation for synchrotron radiation of the next generation

Tahei Tahara

Molecular Spectroscopy Laboratory, Advanced Science Institute (ASI), RIKEN

### <Synopsis>

Understanding a chemical reaction ultimately requires the knowledge of how each atom in the reactants moves during formation of the product. Such knowledge is seldom complete and is often limited to an oversimplified reaction coordinate that neglects global motions across the molecular framework. To overcome this limit, we recorded transient impulsive Raman spectra during ultrafast photoisomerization of cis-stilbene in solution. The results demonstrate a gradual frequency shift of a low-frequency spectator vibration, reflecting a continuous structural change leading to the twisted configuration. The combined spectroscopic and computational approach enabled us to visualize how cis-stilbene changes its structure during ultrafast cis-trans isomerization reaction.

化学反応が起こると、化学結合の生成・消滅・変化、およびそれともなう分子の大きな構造変化が起こる。この反応過程において分子がどのように変化していくかを観測し理解することは、化学における基礎研究の最終的な目標の一つであると言える。分子の構造変化は核の運動が伴うため決して瞬間的に起こるわけではなく、有限の時間がかかる。この時間は分子の振動の時間と同程度と考えることができるので、基本的分子に関して言えば、だいたい10フェムト秒～数百フェムト秒のスケールであると言える。この時間スケールで起こる現象は、現在の極短パルスレーザー技術をもってすれば原理的には観測可能であるが、これまでこのような分子構造の連続的変化が観測された例はほとんどない。これは、多くの場合、化学反応過程の律速段階が始状態と終状態を分けているエネルギー障壁を分子が乗り越える過程であって、徐々に構造が変化しているような状況にある分子（すなわちエネルギー障壁を乗り越えている最中の分子）に十分な数を得ることがきわめて難しいことに起因する。1ピコ秒程度で進行する超高速化学反応は、エネルギー障壁なしか、あるいは存在してもきわ

めて低い障壁を乗り越えることによって進行する。対応するポテンシャルエネルギー曲面はきわめて非調和的であり、律速段階は必ずしも先に述べたようなエネルギー障壁を乗り越える過程ではない。従って、このような超高速反応においては、化学反応と直接関連した核の動きを直接的に観測し、研究できるチャンスがある。このような考えに基づいて、われわれは“反応する分子”の核波束運動を極限的時間分解分光によって研究してきた[1-5]。

スチルベンは紫外光照射により中央の C=C まわりにねじれて、トランス体とシス体との間で異性化を起す代表的な分子として知られている。特に溶液中のシス→トランス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 ピコ秒というきわめて短い時間で反応が進む。われわれは、10 フェムト級の極短パルスを用いたポンププローブ分光および時間分解インパルスラマン分光を用いて、超高速で異性化反応するシススチルベンの最低電子励起一重項 ( $S_1$ ) 状態の核波束運動を光励起後数ピコ秒の間で時間分解して観測した。この実験で、特徴的な $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ の振動数をもつ $S_1$ 状態の低波数振動が観測されたが、この振動の振動数は、遅延時間とともに変化した。これは、 $S_1$ 状態で行進する異性化座標にそった連続的な構造変化が、ポテンシャルエネルギー曲面の高い非調和性を通じて低波数振動の振動数を変化させたものと考えられる。この $S_1$ 状態の振動数変化は量子化学計算によって再現され、またこれによってシススチルベンという多原子分子の電子励起状態が、異性化反応中にどのようにその構造を変えていくのかについて明確な理解を得ることができた [6]。以上のように、極限的な時間領域の分光と量子化学計算を合わせることによって、シススチルベンの光異性化という最も典型的な多原子分子の反応の反応座標を可視化することに成功した。

## 謝辞

本研究は、竹内佐年専任研究員（理研・田原分子分光）とともに、武次徹也教授（北海道大・理）、S. Ruhman 教授（イスラエル、ヘブライ大）、常田貴夫准教授（東大・工）、千葉真人博士（産総研）と共同で行った。ここに感謝する。

## 参考文献

- 1) S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **120**, 4768 (2004).
- 2) S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 10199 (2005).
- 3) K. Ishii, S. Takeuchi and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 400 (2004).
- 4) K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 2219 (2008).
- 5) T. Tahara, S. Takeuchi, and K. Ishii, *J. Chin. Chem. Soc.*, **53**, 181 (2006).
- 6) S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu and T. Tahara, *Science*, **322**, 1073 (2008).