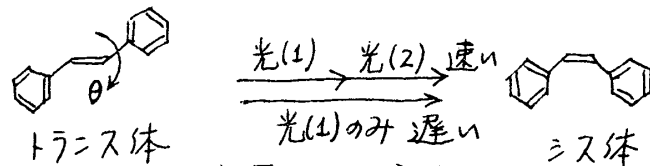


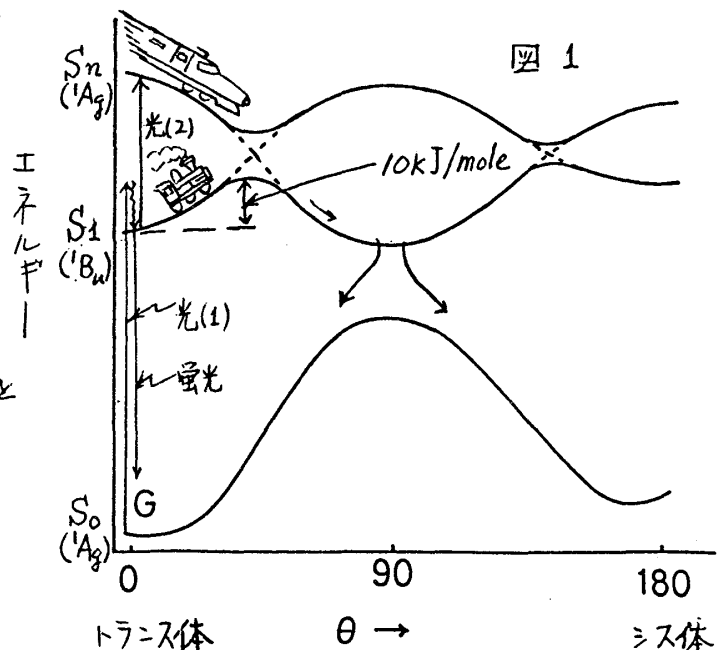
すでに励起状態(S_1)にある分子に、さらに別の光を照射したら、分子はより高い励起状態(S_n)によって行く。 S_1 と S_n の何れも反応性があり、反応性(反応の速さや反応の行き先)が異なるとしよう。このとき S_1 と S_n を個別に励起できれば、化学反応を促進したり、反応の行き先をスイッチしたりできる。最近レーザーの強い光を用いることができるようになったので、一旦 $S_1 \xleftarrow{\text{光(1)}} S_0$ で S_1 を高濃度によっておいて、さらに $S_n \xleftarrow{\text{光(2)}} S_1$ で、 S_n 状態を高効率に作ることを"できる"。この場合興味あることは $S_1 \leftarrow S_0$, $S_n \leftarrow S_1$ の両プロセス共許容遷移を用いるので、最終的なプロセス $S_n \leftarrow S_0$ は一光子非許容遷移(分子の対称性によるが、多くの対称性より分子ではそうなる)であることである。つまり通常励起できない状態を励起して、新反応を誘起したり、反応促進をしたりできることである。(励起は勿論、通常的光子吸収を用いてもよい。)

さて、ここでは2つの異なった色を持つピコ秒パルスを用いて、光化学反応：



(スチルベンのトランス $\rightarrow$ シス光異性化反応)を低温で促進することができたので、これについて記述する。¹⁾ スチルベンの励起状態の1つである 1A_g 状態は2電子励起状態の性格を持つが、この状態は中央のC-C結合の回転によって著しく安定化される。²⁾ 一方 S_1 状態である 1B_u 状態は不安定化する。これらの関係は図1に示すようになっている。

図1より分かるように、普通の光化学反応(光(1)で励起するのみ)では $S_1(^1B_u)$ ポテンシャルが不安定化する。したがって高いレベルから安定化して下って来る $S_n(^1A_g)$ と交わって90°ねじれた状態に行くまで、熱を必要とする(約10 kJ/mole)ことになる。よって図2(A)に見るように200Kでは反応効率は約半分になり、100Kでは



反応は止ってしまう。図1で見られるように二段階励起で S_n を励起すれば反応は温度の影響を受けないものと考えられる。したがって低温では二段階励起によって反応が促進されると考えられる。

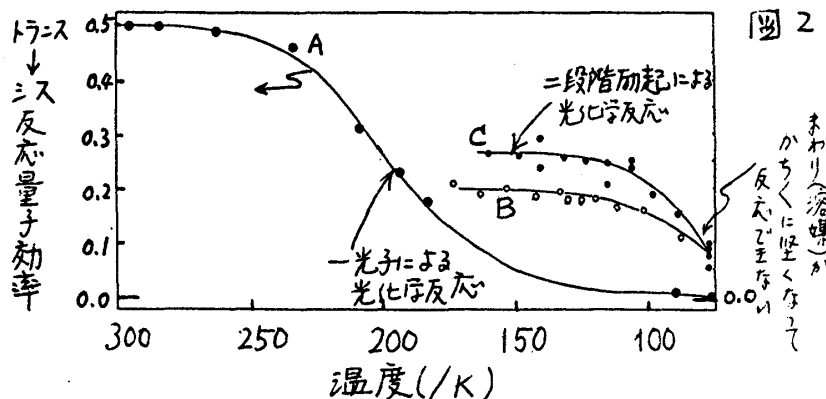


図 2

かわり(溶媒)が
かたくなに固くなる
反応が止まる

もし光(2)による励起とこれに引きつづいて反応が極めて高効率なうば、光(1)によって誘起された蛍光が“消光”されることになる。これは光による蛍光の bleaching である。図3(A)は光(1) (266nm) で励起した トランス-スチルベン蛍光減衰である。その後、光(2) (532nm) を与えると蛍光減衰は著しく“消光”されることになり(図3(B))。この光による消光は光(2)によって誘起された反応の量を示すものと考えられる。

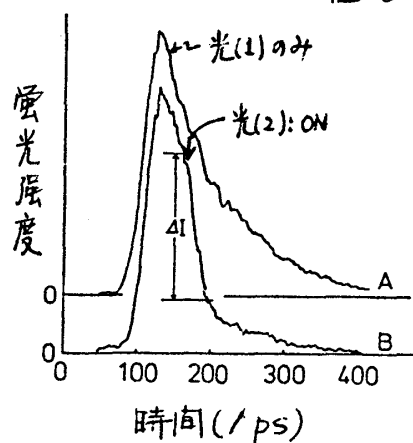


図 3

この量 (ΔI) を温度に対する変化を調べると(図2(B))、100K付近まではほとんど変化がないことが分る。100K以下で ΔI が減少するのは、溶媒が固体化して、反応が起り得ないからである。こゝでは詳しく述べるが、反応生成物であるシス体の量を測定することが出来る。この量の温度変化は図3(C)に示してある。当然 B と同様の温度変化となる。こゝで示したことは光(2) (これは ${}^1A_g \leftarrow {}^1B_u$ 遷移を誘起できることは知られている) によって、200K ~ 100K の低温で反応を効率よく起こすことが出来ることである。光(2)によって蛍光が消光されることは、光(2)によって誘起される反応が極めて速いことを意味している。なぜならばこの反応は $S_n \rightarrow S_1$ の無輻射遷移に打ち勝っているからである。通常、多原子分子が溶媒中にある場合、数多くの分子振動モードとフォノンによって無輻射遷移の速度は大へん速くなっていると考えられる。

文献

- 1) M. Sumitani and K. Yoshihara, J. Chem. Phys., **76**, 738 (1982).
- 2) G. Orlandi and W. Siebrand, Chem. Phys. Lett., **30**, 352 (1975).
- 3) K. Yoshihara, A. Namiki, M. Sumitani, and N. Nakashima, J. Chem. Phys., **71**, 2892 (1979).