

2A03

時間分解光電子分光によるシクロヘキサジエン開環反応ダイナミクスの研究

(¹京大院理、²理研) ○足立 俊輔^{1,2}、佐藤 元樹¹、鈴木 俊法^{1,2}

Ring-opening reaction dynamics of 1,3-cyclohexadiene by time-resolved photoelectron spectroscopy

(¹Kyoto Univ., ²RIKEN) ○Shunsuke Adachi^{1,2}, Motoki Sato¹, and Toshinori Suzuki^{1,2}

[序] 共役 π 電子系の閉環／開環を伴う電子環状反応は有機合成や生物化学において重要である(身近な例では日光によるビタミンDの生合成)。また、非常に高速かつ高効率で反応が進行する特徴を活かして、光スイッチやナノモータ等の分子デバイスへの応用が期待されている。1,3-シクロヘキサジエン(以下 CHD)は開環反応を起こす典型的な分子として知られ、光励起により開環してヘキサトリエン(以下 HT)を生成する。多くの先行研究により詳細な反応機構が分かっており、光励起後、過渡的な 2A 励起状態を経て、200fs 以内に 1A 基底状態にある HT が生成される[1]。一方、未解決の問題として残っているのが、反応の分岐比に関する疑問である。気相の実験では、ほぼ全ての反応 CHD 分子が HT に変わる (HT:CHD=100:0)と報告されている[2]のに対して、液相の実験では、反応分子の半分以上が元の CHD の構造に戻る(HT:CHD=40:60)とされる[3]。一方、溶媒の効果を取り入れない理論計算の結果はむしろ後者(HT:CHD=40:60)を支持しており[4]、これらは明らかに矛盾している。我々は、CHD の開環反応ダイナミクスに残るこの問題を解決することを目的として、最近開発した 90nm レーザーパルス[5]をプローブ光とする時間分解光電子測定を行った。

[実験] 270nm パルスと 90nm パルスをそれぞれポンプ光、プローブ光とし、He をキャリアガスとした超音速 CHD 分子線に両者を集光した。分子線上でのポンププローブ相互相関時間は 80fs である。プローブ光によるイオン化で発生する光電子は、集光点付近に配置された velocity-map 電極により加速され、その射影像が MCP+蛍光板+CCD カメラにより撮像される[6]。得られた二次元射影像から pBASEX アルゴリズムを用いて再構成した三次元光電子速度分布は、 E 、 θ 、 t をそれぞれ光電子の運動エネルギー、レーザーの偏光方向に対する電子の放出角度、ポンププローブ遅延時間として、以下の式で与えられる。

$$I(E, \theta, t) = \frac{\sigma(E, t)}{4\pi} \{1 + \beta_2(E, t)P_2(\cos \theta) + \beta_4(E, t)P_4(\cos \theta)\}$$

ここから、 E および t の関数としてイオン化断面積 σ 、異方性パラメータ β_n の二次元分布が得られるが、本研究では σ の分布のみに対して解析を行った。

[結果] 負の遅延時間の光電子スペクトル(基底状態 CHD のイオン化による)をポンププローブ光電子スペクトルから差し引くことで、差スペクトルが得られる。図 1(a)は、遅延時間 $t=400\sim 800$ fs の差スペクトルの平均である。比較のために、報告されている CHD/HT の He(I)光電子スペクトル[7]、および CHD/HT イオンの解離スペクトル[8]を用いて作成した差スペクトルをそれぞれ図 1b、c に示す。これらは基底状態に熱的に分布した分子に対して測定されたものであるが、その形状、特に光電子運動エネルギー(eKE) = 3.5eV 付近の正のピーク、eKE = 2.5eV 付近の負のピーク(それぞれ基底状態 HT の生成、基底状態 CHD の減少に対応する)が図 1a と良く対応することが分かる。次に、これらのピーク位置における光電

子信号強度の遅延時間依存性を図2に示す。基底状態 HT の生成に対応するピーク位置においては $t = 200 \sim 500$ fs で光電子信号の立ち上がりが観測されており(図2a)、これまでの実験、計算の報告と矛盾のない結果である。一方、基底状態 CHD の減少に対応するピーク位置においては、基底状態 HT の生成と同程度の時間スケールで光電子信号強度の回復が観測された(図2b)ことから、励起により一時的に基底状態 CHD が減少するものの、ある割合で反応後に元の基底状態 CHD の構造に戻ることが確かめられた。気相の実験で、反応分子の一部が元の CHD の構造に戻ることが確認されたのは本研究が初めてであり、基底電子状態内でエネルギー的に生成可能な両方の化合物が得られるという予想に沿うものである。文献[2]は時間分解電子線回折を用いた実験で S/N 比が限られることに加えて、結合距離の似通った分子の高振動励起状態にある混合物を電子線回折法で議論すること自体に、技術的な困難があった可能性がある。実験結果から得られた tentative な反応分岐比は HT:CHD=38:62 であり、液相の実験、および理論計算で得られた値と良く一致した。

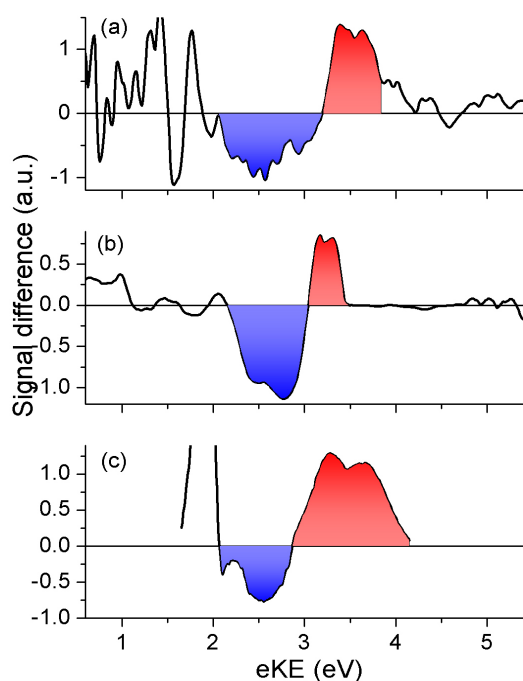


図1. 差スペクトル (a)本実験(ポンププローブ遅延時間 $t=400 \sim 800$ fs の平均) (b) CHD/HT の He(I)光電子スペクトル[7]より作成 (c) CHD/HT イオンの解離スペクトル[8]より作成

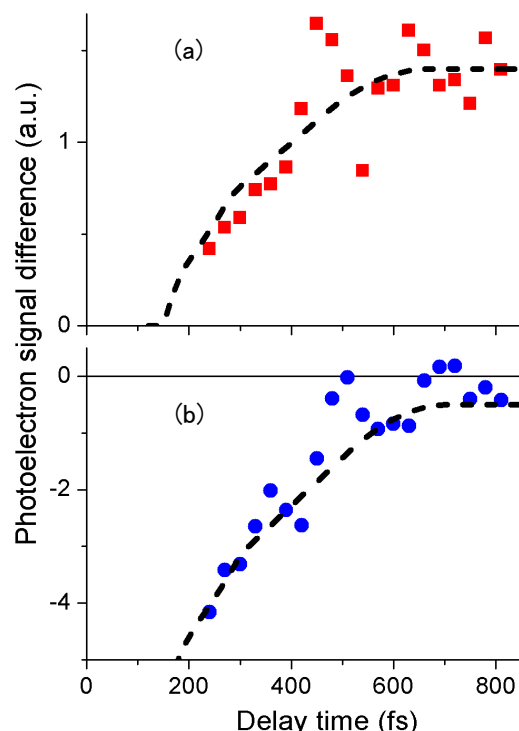


図2. (a)基底状態 HT の生成、(b)基底状態 CHD の減少に対応した光電子ピークにおける信号強度の遅延時間依存性

参考文献

- [1] S. Deb and P. M. Weber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 19 (2011)
- [2] C.-Y. Ruan *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98**, 7117 (2001)
- [3] N. G. Minnaard and E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas.* **92**, 1315 (1973)
- [4] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (2006)
- [5] S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki, *Opt. Lett.* **37**, 2118 (2012)
- [6] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 265 (2012)
- [7] K. Kimura, "Handbook of HeI photoelectron spectra of fundamental organic molecules", Japan Scientific Societies Press (1981); M. Beez, G. Bieri, H. Bock, and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973)
- [8] J. Hays and R. Dunbar, *J. Phys. Chem.* **83**, 3183 (1979)