

時間分解光電子分光による 1,3-シクロヘキサジエンの光開環反応の研究

北大院工¹, 北大院理² ○飯窪亮¹, 藤原丈久¹, 関川太郎¹, 原湊祐², 武次徹也²Study of the ring opening reaction of 1,3-cyclohexadiene
by Time-resolved photoelectron spectroscopyDept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.²,○R. Iikubo¹, T. Fujiwara¹, T. Sekikawa¹, Y. Harabuchi², and T. Taketsugu²

【序論】

分子は分子軌道ごとに異なるイオン化エネルギーを持ち、高光子エネルギーの光を用いた光電子分光は複数の分子軌道を同時に観測できる。また、分子軌道の電子分布は分子中の個々の化学結合と関連づけられる。故に、XUV超短パルス光をプローブ光とした時間分解光電子分光は化学反応中に起きる個々の化学結合の生成・切断を見ているのと同様であり、光化学反応のダイナミクスを解明するのに新たな視点を与える。これは、これまで可視・紫外光により行われていた時間分解光電子分光と異なる特徴であり、新しい手法である。

【実験方法と目的】

我々は、光源としてTi:sapphireレーザー(800nm・30fs・1kHz)を用いて、その第2次高調波(400nm:3.1eV)をポンプ光とし、また、これまでに開発した時間遅延補償分光器により超短パルスかつ単一の次数(19次・42nm:29.5eV)の高次高調波をプローブ光とする時間分解光電子分光測定系を実現した。これを図1に示す。この系では18eV以上の広帯域の光電子スペクトルが測定可能なので、複数の分子軌道の時間変化を同時に観測できる[1]。

今回、ビタミンD₃の生物学的合成の始まりに起因する電子環状開環反応の基本的な分子である1,3-シクロヘキサジエン(CHD)に注目した。CHDは光活性すると、電子環状開環反応よりヘキサトリエン(HT)に超高速で変化すると知られている(C1=CCC=CC1 >> C=CC=CC=C)。CHDの光開環反応やHTのシス-トランス異性化・閉環反応は、有機合成や光スイッチ等での応用が発見されている。そこで我々は、様々な分野に応用されている超高速のCHDの光開環反応に伴う化学結合の変化を解明するために、図1の実験系を用いてフェムト秒の時間領域でCHDの時間分解光電子分光の研究を行った。さらに、量子化学計算と比較することで個々の分子軌道の電子分布が求まり、それぞれがどのように時間変化しているのかを観測した。

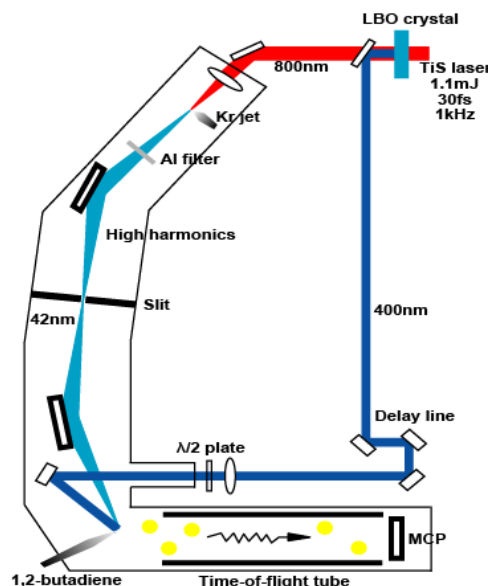


図1：時間分解光電子分光測定系

【結果と考察】

まず、本実験結果として図2 a)と図2 b)を示す。図2 a)はフェムト秒領域の光電子強度の差スペク

トルの2次元マップを表し、図2 b)は遅延時間が-267fs,80fs,1333fsの光電子スペクトルをそれぞれ表す。図2 a)はポンプ光で励起する前の光電子スペクトルの平均を差し引いたものである。

次に、量子化学計算により求めた基底状態でのCHDのイオン化エネルギーのピーク値とそのピーク値の分子軌道の電子分布の結果を図3として示し、図2の個々の分子軌道をそれぞれ特徴づける。具体的には、図2の10.5~12eV間(領域(A))の分子軌道は主に $\pi_{C=C}$ 結合や σ_{CC} 結合という-H₂C-CH₂-部分の結合による寄与があまりない分子軌道から構成されていて、図2の12~14.5eV間(領域(B))の分子軌道は主に π_{CH_2} 結合、 σ_{CC} 結合や σ_{C-C} 結合という-H₂C-CH₂-部分の結合による寄与が大きい分子軌道から成り立っている。

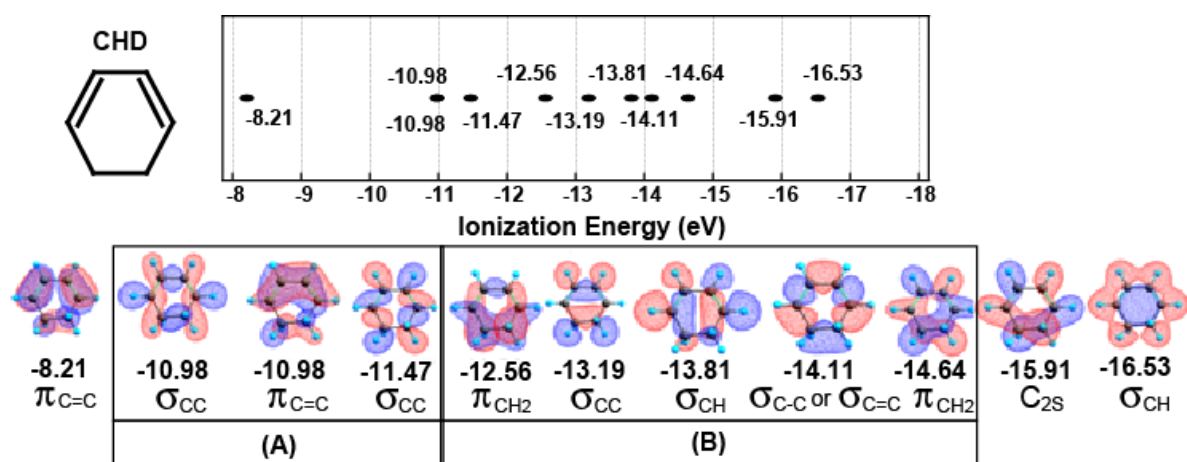


図3：量子化学計算による基底状態でのCHDのイオン化エネルギーピーク値とそのピーク値の分子軌道の電子分布

以上を踏まえて、図2の(A)と(B)に注目しそれぞれの分子軌道の積分光電子強度の時間依存性を図4として示す。図2と図4からわかるように、(A)はポンプ光で励起されて光電子量が100fsまでに減少しその後700fsまでの間増加しているのに対して、(B)はポンプ光で励起されて光電子量が100fsまでに減少しその後500fsまでの間ほぼ一定であった。このことは、(A)より(B)の分子軌道の方が-H₂C-CH₂-部分の化学結合からの寄与がかなり大きいので、CHDの-H₂C-CH₂-部分の化学結合が切断されたダイナミクスを観測できたと言える。そして、図4からそのダイナミクスは800fs以内に起こっていると推察できる。

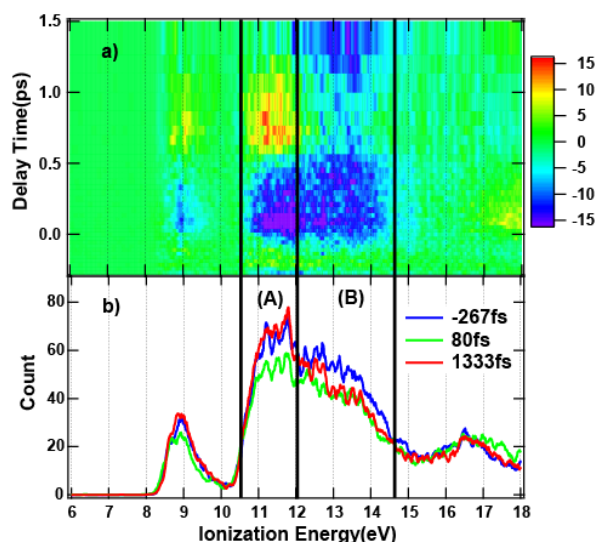


図2 a)：光電子強度の差スペクトル

図2 b)：特定の遅延時間での光電子スペクトル

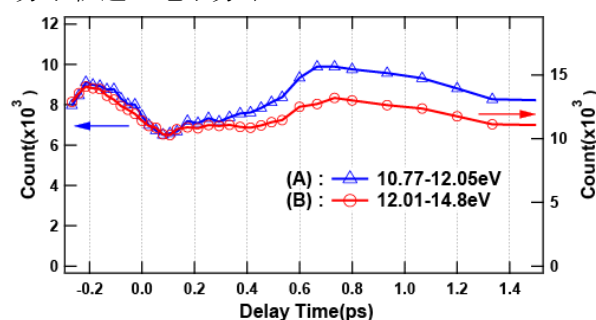


図4：領域(A)と(B)の積分光電子強度の時間依存性