

時間分解光電子画像観測法による 電子環状反応における超高速電子状態変化の観測

¹京大院理

○上西隆太¹, 堀尾琢哉^{1*}, 鈴木俊法¹

Probing ultrafast electronic configuration change in an electrocyclic ring-opening reaction by time-resolved photoelectron imaging

○Ryuta Uenishi¹, Takuya Horio^{1*}, Toshinori Suzuki¹

¹Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We present time-resolved photoelectron imaging of the electrocyclic ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene (CHD) in the gas phase. It has been reported that the singly excited state, 1^1B , of CHD undergoes ultrafast internal conversion to the doubly excited state, 2^1A , through which the molecule isomerizes into 1,3,5-hexatriene (HT) or returns to CHD in the ground electronic state. In this study, we observed $1^1B \rightarrow 2^1A$ electronic configuration change with the 4.7-eV pump pulses and the 6.3 or 7.8-eV probe pulses from a filamentation four-wave mixing light source. While photoionization from the 1^1B state occurred to both the ground and excited states of CHD cation, only the cationic excited state was observed from the 2^1A state, which is reasonably explained by their photoionization propensities.

【序】 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) \rightarrow 1,3,5-ヘキサトリエン (HT) の光異性化は、電子環状反応の代表例の一つである。これまでの研究によれば、Fig. 1 に示すように、深紫外光によって基底状態 (1^1A) から一電子励起状態 (1^1B) に励起された CHD は、二電子励起状態 (2^1A) に変化した後、HT への異性化および CHD の 1^1A への内部転換を起こすとされている[1]。しかし、 2^1A の生成を、電子配置の立場から明確に示した実験結果は得られていない。本研究では、フィラメンテーション深紫外・真空紫外光源[2]を用いた時間分解光電子画像観測法により、 $1^1B \rightarrow 2^1A$ の電子状態変化の追跡を試みた。

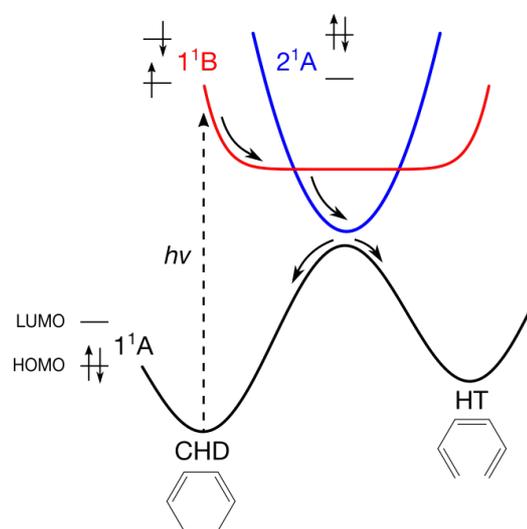


Fig. 1. Schematic potential energy surfaces of the CHD \rightarrow HT electrocyclic reaction.

【実験】 チタン・サファイアレーザーの基本波 (ω) と倍波 (2ω) を Ne ガスに集光し、フィラメンテーション四光波混合によって $3\omega \sim 6\omega$ の光を得た[2]。それらを2つのビームラインに分け、多層膜ミラーを用いてポンプ光として 3ω (4.7 eV) を、プローブ光として 4ω (6.3 eV) または 5ω (7.8 eV) を得た。相互相関時間は 31.8 fs ($3\omega + 4\omega$) および 26.5 fs ($3\omega + 5\omega$) であった。CHD の超音速分子線に 3ω を照射して 1^1B に励起した後、遅延時間をおいて 4ω または 5ω を照射し、光電子放出させた。各遅延時間における光電子スペクトルを光電子画像観測法によって測定した。

【結果・考察】 Fig. 2 に 3ω ポンプ- 4ω プローブの実験で観測された CHD の光電子スペクトルを示す。量子化学計算[3]によると、光子エネルギーの総和約 11 eV の範囲で到達可能なイオン化状態は D_0 、 D_1 、 D_x である。 $D_0 \leftarrow 1^1A$ のイオン化エネルギーは 8.25 eV[4]であるから、 D_0 が生成する場合、最大で 2.75 eV の光電子が発生すると予測される (点線)。遅延時間 5.4 fs で観測されたスペクトル (赤) の高エネルギー側のバンドは、 D_0 へのイオン化とよく一致する。低エネルギー側のバンドは D_1 または D_x へのイオン化に対応するはずであるが、イオン化における独立電子モデルを考えると、 $D_1 \leftarrow 1^1B$ のイオン化は二電子過程となり禁制であるため、このような強いバンドを示すことは考えにくい (Fig. 3)。したがって、このバンドは D_x へのイオン化に対応すると帰属できる。遅延時間 61.4 fs でのスペクトル (青) においては、 D_x バンドのみ観測されているが、これは $1^1B \rightarrow 2^1A$ の電子状態変化がすでに完了していると考えられることで理解できる。すなわち、実験結果は $1^1B \rightarrow 2^1A$ の超高速電子状態変化を実時間で観測したものと言える。発表では、 D_x バンドの全体像を観測するために行った 5ω プローブの結果、ならびに光電子放出角度分布についても報告する。

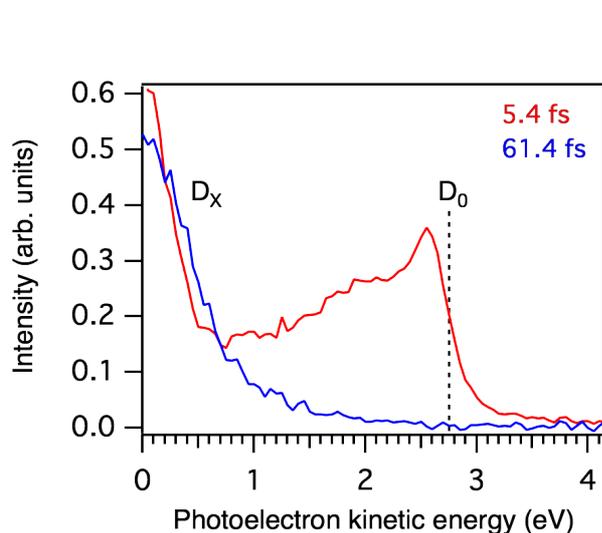


Fig. 2. Photoelectron spectra of CHD observed at 5.4 and 61.4 fs.

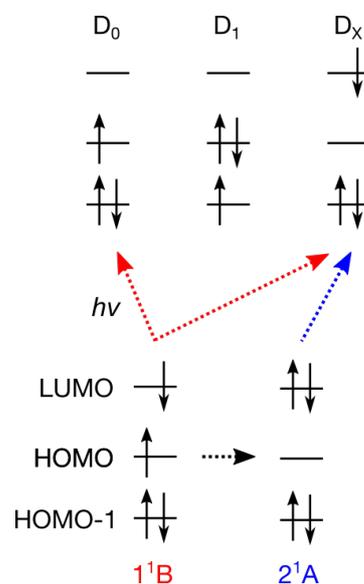


Fig. 3. The leading electronic configuration of 1^1B , 2^1A , D_0 , D_1 , and D_x .

*現所属：九大院理

【参考文献】

- [1] S. Deb and P. M. Weber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 19 (2011).
- [2] T. Horio *et al.* *Opt. Express* **21**, 22423 (2013).
- [3] C. C. Pemberton *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 8832 (2015).
- [4] K. Kimura *et al.*, "Handbook of HeI photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules", (Japan Scientific Societies, Tokyo, 1981)