

紫外線吸収による C=C 二重結合の 超高速光異性化反応過程の解明

唐 島 秀 太 郎*

The Elucidation of Ultrafast Photoisomerization Process of C=C Double Bond Induced by UV Absorption

Shutaro KARASHIMA*

Extreme UV time-resolved photoelectron spectroscopy was performed to elucidate the ultrafast photoisomerization reaction of ethylene. We confirmed that the photoelectron band attributed to the vinyl radical did not disappear until a delay time of 30 ps in this study. On the other hand, no other reaction products, such as acetylene and hydrogen atom, were detected. Thus, we are now preparing time-resolved mass spectrometry to identify the intermediate and final reaction products. The mass spectrum measured with extreme UV pulses has indicated the multi-peaks corresponding to ethylene, vinyl radical, and acetylene molecules.

1. 研究背景と目的

紫外光吸収によって誘起される C=C 二重結合周りの回転(光異性化反応)は、自然界にもっともありふれた、光エネルギーから力学的運動への変換機構として知られており、フォトクロミズムデバイスとして工業的に応用されているが、その反応ダイナミクスについての量子論的な理解は現在でも不十分である。中でもエチレン分子(C_2H_4)は C=C 二重結合を持つ最小の分子であり、異性化反応機構における最も単純なモデル分子として興味を持たれてきた。光吸収によって $1\pi\pi^*$ 状態へ電子励起されたエチレン分子は、屈曲したピラミッド型の構造(Twisted/Pyramidalized 構造)を取ることで電子励起状態と電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面の交差が起こり、効率的な電子緩和が起きることが量子化学計算によって予測されている⁽¹⁾。(図1) これまでに我々は超高速極端紫外光電子分光法によるエチレンの光反応ダイナミクスの実時間観測を行うこと

で、 $\pi\pi^*$ 状態から基底状態への電子緩和がおおよそ 40 fs 程度で、超高速に進行することを明らかとした⁽²⁾。さらに電子緩和後には、ビニルラジカル(C_2H_3)が反応中間体として数 ps の間存在していることも、生成物の光電子スペクトルから示唆された。一方で、ビニルラジカルにおける水素の二次解離とそれに伴うアセチレンの形成($C_2H_3 \rightarrow H + C_2H_2$)は、1 ps 以内に素早く起きることが過去の RRKM 理論計算によって予測されており⁽³⁾、ビニルラジカルの形成については検討を続ける必要がある。反応中間体の同定はエチレンのポテンシャルエネルギー曲面や光反応機構を理解するうえで重要である。そこで本研究ではエチレンの電子緩和後の反応ダイナミクスについて、さらなる実験研究を行った。

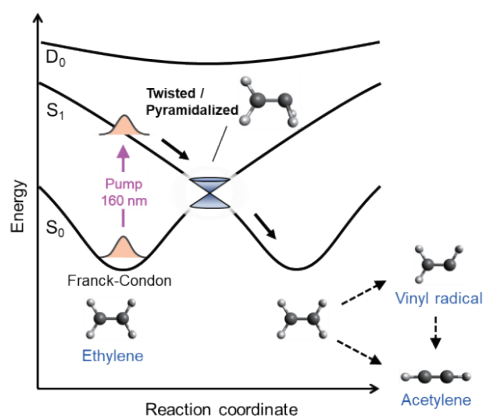


図1 エチレンの光反応スキーム。

2. 実験装置：真空紫外光源の改善

本研究では Ti:Sa 再生増幅器から出力される 800 nm パルス(1kHz, 35 fs)を基本波として使用し、フィラメンテーション四光波混合(FFWM)および高次高調波発生(HHG)によって、それぞれ真空紫外ポンプ光(160 nm; < 30 fs)と極端紫外プローブ光(57 nm; < 40 fs)を生成した。HHG では複数の次数の高調波群が発生するが、time-preserving monochromator⁽³⁾によって

分光・単色化を実施し、実験には単一の極端紫外光(57 nm; 21.7 eV)を応用した。一方, FFWM では基本波(800 nm)と第二高調波(400 nm)を Ar ガスセル中で時空間的に重ね合わせることで, 160 nm ポンプ光を得た。過去の研究では 160 nm のパルスエネルギーが不十分であるために, エチレン分子の励起割合が 0.01%程度と非常に小さいことが課題であった。これは主にドライブ光である 800 と 400 nm によって下流の誘電体多層膜ミラーがダメージを受け, 反射率が著しく低下することに由来する。そこで本研究では 2 つのドライブ光を互いに角度をつけて入射させることで, ドライブ光と出力光の光路を空間的に分離させることでこの課題を改善した。角度をつけて入射するため, ドライブ光同士の空間的な重なり度合いは低下してしまうが, 集光距離やガスセルの圧力を最適化することでレーザーのレイリー長 (ガスセル内部での相互作用長)を長く保つよう工夫した。本研究における 160 nm のパルスエネルギーは, フォトダイオードで測定したところ約 10 nJ と, 以前と比べて 10 倍程度増大しており, 励起確率は 0.1 %程度と予想される。

3. 結果: エチレンにおける電子基底状態へ電子緩和した後の反応ダイナミクス

図 2 は本研究によって測定されたエチレンとビニルラジカルの光電子スペクトルである。横軸は電子束縛エネルギー (eBE)であり, プロブ光の光子エネルギーと観測された光電子運動エネルギーで定義される。エチレンの電子基底状態の信号が 10.5 eV 付近に分布しており, その 1/1000 程度の強度で 8-9 eV 付近にはポンプ・プロブ信号が現れている。この光電子信号がビニルラジカル由来であると考えられる。この光電子バンドが消失する時間を評価するため, 時間分解測定を実施したところ, ビニルラジカルの信号は 30 ps の遅延時間においても存在していることが確認された。以前の研究では遅延時間 7 ps までしか測定されなかったが⁽²⁾, ポンプ光のエネルギーが改善された本研究では, それよりもずっと遅いダイナミクスについて追跡することに成功した。一方で, 観測が期待されていた他の反応生成物, アセチレン分子や水素原子の光電子信号については, 実験精度の問題で判別できていない。アセチレンや水素原子の信号は 10 eV よりも高い eBE 領域に現れるので, エチレンの光電子バンドと完全に重なってしまう。このため, ビニルラジカル信号の検出に比べ背景信号が大きくなってしまい, 信号の識別が難しい。そこで我々は別の実験手法として, 質量分析法によってエチレンの反応生成物を同定することを計画している。

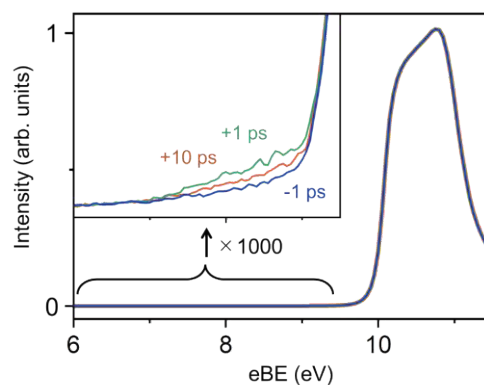


図2 エチレンの時間分解測定によって得られた光電子スペクトル。ポンプ・プロブ光の間の遅延時間が-1, +1, +10 psで測定されたスペクトルを青, 緑, オレンジ色で示す。

4. 今後の展望: 質量分析法によるエチレンの反応生成物の同定

質量分析法では分子(イオン)の重さが測定されるので, 解離生成物の同定に非常に有効な実験手法である。事前準備として, 極端紫外プロブ光だけを入射してイオンの飛行時間スペクトルを測定したところ, イオン化されたエチレンの分子量(28)に相当するピークを問題なく観測することができた。一方で, 分子量 27, 26 に相当するピークも現れており, エチレンが極端紫外光でイオン化(カチオン状態へ遷移)された後, カチオン状態で解離反応を起こして, C_2H_3 や C_2H_2 が生成していることが明らかとなった。これらの信号は, ポンプ・プロブ実験では背景信号となるため, これらの信号強度は小さいほうが望ましい。そこで, より小さい光子エネルギーを持つ高調波を monochromator によって取り出し, 飛行時間スペクトルを測定した。21.7 eV と 15.5 eV の極端紫外光での測定結果を比べると, 後者の方が解離生成物の信号が 60%程度に減少しており, ポンプ・プロブ実験に適していることが確認された。光子エネルギーが小さいほうが, カチオン状態上での余剰エネルギーが小さく, 解離反応が起こりにくいと予想される。今後は最適な極端紫外プロブ光の選定の後, ポンプ・プロブ測定を行うことで, 質量分析法による反応生成物の同定が期待される。

REFERENCES

- 1) B. G. Levine and T. J. Martinez, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58** (2007) 613.
- 2) S. Karashima, A. Humeniuk, W. J. Glover and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A*, **126** (2022) 3873.
- 3) S. Lee, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 10983-10991.
- 4) L. Poletto, *et al.*, *App. Opt.*, **49** (2010) 5465-5473.