

真空紫外高調波光パルスによる分子の反応ダイナミクスの研究

(京都大学) 足立 俊輔

[序]

化学反応は、分子中の電子の動きが駆動力となって進行する。そのため、化学反応途上で時々刻々変化する分子の電子状態や振動状態を観測することは重要であり、光イオン化により放出される光電子の運動エネルギー分布(いわゆる光電子スペクトル)はその大きな手がかりとなる。本発表では、我々が最近開発した 90 nm 真空紫外(VUV)高調波パルス光源[1]を用いたポンププローブ光電子分光測定について紹介する。測定対象は原子から有機分子まで多岐にわたり[2-6]、90 nm VUV パルスは測定対象に応じてポンプとしてもプローブとしても用いられる。

[1,3-シクロヘキサジエン分子の開環反応]

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 1,3,5-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 励起状態を経由して、数百 fs 以内に 1A 基底状態にある HT が生成される[7]。一方、反応の量子収率(QY)に関して、気相(QY=1.0)と液相(QY=0.4)で大きく異なる値が報告されており[8, 9]、未解決の問題となっていた。本研究では、DUV ポンプパルスにより CHD の開環反応を開始させ、90 nm プローブパルスにより反応途上の分子をイオン化して光電子を発生させた。得られたポンププローブ光電子スペクトルにおいて、(a)生成した HT、(b)反応により減少した CHD に相当するスペクトル成分の時間プロファイルを図1に示す。遅延時間 200 fs 程度で波束の先端が HT 基底状態に到達し、500 fs までには開環反応がほぼ完了することが分かる(図1(a))。この結果は、理論予測とも矛盾しない[10]。一方図1(b)より、CHD の信号強度の回復が HT の生成と同程度の時間スケールで起きることが新たに分かった。これは、波束の一部が生成物(HT)側に落ちずに反応物(CHD)側に戻っていることを示唆する。実験結果から反応の QY を見積もったところ、気相での値として QY=0.3 が得られた。この値は、先行研究(QY=1.0、気相)と大きく異なるが、先述の液相での値(QY=0.4)[9]や理論予測(QY=0.5、気相)[10]を踏まえると我々の値が妥当であり、反応の QY に関する問題に終止符を打つことができた[2]。

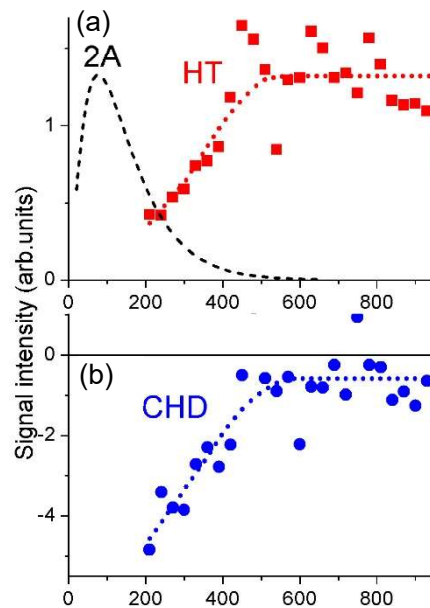


図1 光電子信号の時間プロファイル (a) 生成した HT (b) 反応により減少した CHD

[CO₂分子の光解離反応]

CO₂は最も単純な多原子分子の一つであり、またその環境科学、惑星科学における重要性から、最も多く研究されてきたフラグメント化過程の一つでもある。本研究では、90 nm ポンプパルス(光子エネルギー13.6 eV、ちなみにCO₂の第一イオン化エネルギーは13.8 eV)により、CO₂のリドベルグ電子状態(主量子数 $n=9\sim 10$)を励起した。その緩和過程を、遅延時間を設けたDUVプローブパルスにより観測した。

遅延時間 190、700、1300 fs におけるポンププローブ光電子スペクトルを図2(a)に示す。励起されたリドベルグ電子状態からの光電子信号の予測(破線)と大きく異なり、非常に広帯域なスペクトルがどの遅延時間においても観測された。一方、共同研究者 Sergy Grebenschikov 氏(ミュンヘン工科大学)の *ab initio* 計算により、CO₂ の励起状態ポテンシャルエネルギー曲面が得られた。それを元にした量子ダイナミクス計算により、励起されたリドベルグ状態($n=9\sim 10$)から、より低い n のリドベルグ状態への電子緩和が非常に高速に(15~65 fs) 起きることが示唆された。実験で観測された広帯域なスペクトルは、この電子緩和の結果であると解釈できる[6]。

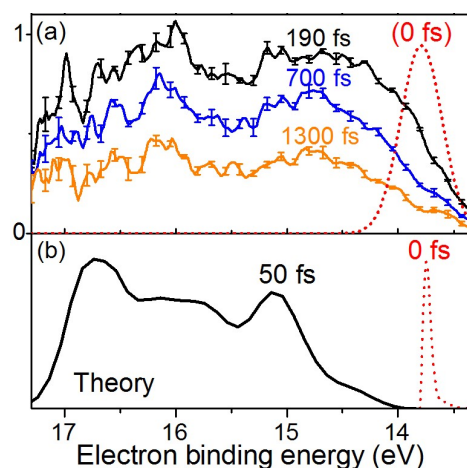


図2 (a) 実験で得られたポンププローブ光電子スペクトル (b) 量子ダイナミクス計算により再現された光電子スペクトル

参考文献

- [1] S. Adachi, T. Horio, T. Suzuki, *Opt. Lett.* **37**, 2118 (2012)
- [2] S. Adachi, M. Sato, T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 343 (2015)
- [3] Y. Yamamoto, S. Karashima, S. Adachi, T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **120**, 1153 (2016)
- [4] M. Sato, S. Adachi, T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **120**, 5099 (2016)
- [5] M. Sato, Y. Suzuki, T. Suzuki, S. Adachi, *Appl. Phys. Express* **9**, 022401 (2016)
- [6] S. Adachi, M. Sato, T. Suzuki, S. Grebenschikov, submitted (2016)
- [7] S. Deb, P. M. Weber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 19 (2011)
- [8] C.-Y. Ruan *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98**, 7117 (2001)
- [9] S. H. Pullen, N. A. Anderson, L. A. Walker II, R. J. Sension, *J. Chem. Phys.* **108** 556 (1998)
- [10] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (2006)