

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03702

研究課題名(和文) 時間分解分子軌道分光による光化学反応における非断熱遷移の研究

研究課題名(英文) Nonadiabatic transition in photochemical reactions studied by time-resolved spectroscopy of molecular orbitals

研究代表者

関川 太郎 (sekikawa, taro)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90282607

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの1,3-butadiene(BD)の励起状態における構造に関する知見に基づき、立体効果もしくは質量効果により励起緩和経路を制御することを目的とし、BDの末端水素原子をメチル基(-CH₃)により置換した、1,3-pentadiene(PD)及び2,5-dimethyl-2,4-hexadiene(DH)の光励起緩和ダイナミクスを観測した。励起緩和後のDHの光電子スペクトルのみが大きく変化した。

理論計算によると、DHの円錐交差での構造は、立体障害のため他の二つと大きく異なる。そのため、基底状態緩和後、励起された分子振動が異なる。相互作用モードの違いによりスペクトルが異なると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Relaxation dynamics of 1,3-pentadiene(PD) and 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene(DH) were investigated by time-resolved photoelectron spectroscopy to elucidate the effects of the steric hinderence or the mass by the methyl groups on the relaxation dynamics of the conjugated dienes.

Our theoretical calculation reveals that the molecular structure of DH at a conical intersection is totally different from those of BD and PD, which might be attributable to the steric hinderence. Upon returning to the ground state, the stimulated vibrational modes in DH and PD are different because of the different structure at the conical intersections. This difference appears in the photoelectron spectra.

研究分野：量子エレクトロニクス

キーワード：高次高調波 時間分解光電子分光 光化学反応 非断熱遷移 分子軌道

1. 研究開始当初の背景

化学反応の素過程を研究するのに適した分子量の小さい分子は、光の吸収波長が短い。そのため、可視フェムト秒レーザーを用いる時間分解吸収分光などの手法を適用するのが難しい研究対象である。これまで紫外フェムト秒レーザーを用いた光電子分光法が用いられてきた。しかし、紫外光の光子エネルギーはイオン化エネルギーより小さいため、励起状態のみ観測し、その結果に基づき緩和過程が議論されてきた。ところが、光子エネルギーの大きい高次高調波パルスを用いると、励起状態のみならず基底状態まですべての状態を観測することが可能となる。また、紫外光を用いた光電子分光では非占有最高軌道(HOMO)が主要な着目点であるが、高調波でプローブすると分子の骨格を形成するイオン化エネルギーが大きい軌道に属する電子も同時にプローブすることができる。そのため、分子構造の変化を敏感に観測することができる。

共役ポリエンは、視覚や光合成などの現象における光受容体分子として自然界に多く存在する。共役ポリエンの中で最も単純な構造を持つ分子は、1,3-butadiene (BD)である。我々は、光エネルギー変換の超高速過程を理解するため、高次高調波を用いた時間分解光電子分光によって、BDの超高速励起緩和ダイナミクスを研究してきた。BDでは twisted pyramidal 構造と呼ばれる末端水素原子がねじれた構造が $S_1 - S_0$ 間の円錐交差 ($(S_1/S_0)_{CI}$)が存在し、この $(S_1/S_0)_{CI}$ が主要な失活経路であることを量子化学計算により示した。

2. 研究の目的

そこで、BDの励起状態における構造に関する知見に基づき、立体効果もしくは質量効果により励起緩和経路を制御することを着想した。BDの末端水素原子をメチル基(-CH₃)により置換すると、円錐交差での twisted pyramidal 構造がメチル基同士の立体障害により不安定化する。その結果、緩和経路の構造が変わることが期待される。緩和ダイナミクスの比較対象として1,3-pentadiene(PD)及び2,5-dimethyl-2,4-hexadiene(DH)の光励起緩和ダイナミクスを観測した。

3. 研究の方法

チタンサイファレーザーの19次高調波(=29.5 eV)を時間遅延補償分光器で選択している。光学系は、2枚のトロイダル回折格子を差分配置しスリットで次数を選択している。励起光は、第二高調波(=3.1 eV)である。光電子スペクトルは磁気ボトル型時間飛行型光電子分光器により測定している。時間分解能は100 fsである。

4. 研究成果

PD及びDHの時間分解光電子スペクトルを図1に示す。DHのスペクトルは12 eV付近の強度が大きく減少している。一方、PDは、励起後のスペクトルに大きな違いはなく、14 eV付近のスペクトルがわずかに減少している。BDにおいても同様に、DHほどの大きな変化は観測されていない。我々は、スペクトルの変化は基底状態へ緩和することにより生じる高振動励起に由来する、と考えており、DHはその二つとは励起された振動モードが異なることが示唆される。

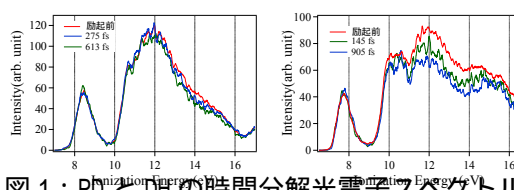


図1: PDとDHの時間分解光電子スペクトル

本研究では、PDとDHの緩和経路の違いを調べるために量子化学計算を行い、実験結果との比較を行った。PDはBDと同様の末端水素が twisted pyramidal 構造をとる $(S_1/S_0)_{CI}$ が主要な失活経路となり、BDと類似の緩和経路をたどることが分かった。一方、DHは、主鎖が中央炭素部分で大きくねじれた transoid 構造への経路がエネルギー的に有利であることが分かった。DHでは、励起状態での分子構造がBD、PDと異なるため、基底状態に戻った際に振動励起される振動モードが異なることが期待される。このことは、励起緩和後のDHの光電子スペクトルが大きく変化したことと矛盾しない。全ての末端水素をメチル置換することにより、末端水素部分の構造変化が抑制され、中央炭素部分の構造変化により基底状態へと緩和する経路が有利となることが示された。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計6件)

- 1) T. Sekikawa and K. L. Ishikawa, "Ultrafast photonics: Tailoring extreme-ultraviolet light", *Nature Photonics* 11, 209-210 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2017.44.(査読有)
- 2) G. Wu, S. P. Neville, O. Schalk, T. Sekikawa, M. N. R. Ashfold, G. A. Worth, and A. Stolow, "Excited State Non-Adiabatic Dynamics of N-Methylpyrrole: A Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy and Quantum Dynamics Study", *Journal of Chemical Physics*, **144**, 014309(12 pages) (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938423> (査読有)

- 3) R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,
“Bond Selective Probe by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy: Ring-Opening Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene”,
Faraday Discussions **194**, 147-160 (2016)
DOI: 10.1039/C6FD00063K (査読有)
- 4) A. J. Orr-Ewing, J. R. R. Verlet, T. J. Penfold, R. S. Minns, M. P. Minitti, T. I. Sølling, O. Schalk, M. Kowalewski, J. P. Marangos, M. A. Robb, A. S. Johnson, H. J. Wörner, D. V. Shalashilin, R. J. D. Miller, W. Domcke, K. Ueda, P. M. Weber, R. Cireasa, M. Vacher, G. M. Roberts, P. Declava, F. Bencivenga, D. M. Neumark, O. Gessner, A. Stolow, P. K. Mishra, I. Polyak, K. K. Baeck, A. Kirrander, D. Doweck, Á. Jiménez-Galán, F. Martín, S. Mukamel, T. Sekikawa, M. F. Gelin, D. Townsend, D. V. Makhov and S. P. Neville,
“Electronic and non-adiabatic dynamics: general discussion”,
Faraday Discussions **194**, 209-257 (2016).
DOI: 10.1039/C6FD90070D. (査読有)
- 5) G. Wu, S. Neville, O. Schalk, T. Sekikawa, M. Ashfold, G. Worth, and A. Stolow,
“Excited State Non-Adiabatic Dynamics of Pyrrole: A Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy and Quantum Dynamics Study”,
Journal of Chemical Physics **142**, 074302-1-12 (2015).
DOI: 10.1063/1.4907529. (査読有)
- 6) R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma
“Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Dissociating 1,2- Butadiene Molecules by High Harmonic Pulses”,
Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 2463–2468 (2015).
DOI:10.1021/acs.jpcllett.5b00943. (査読有)
- [学会発表](計 22 件)
- 1) Y. Harada, E. Haraguchi, K. Kaneshima, and T. Sekikawa,
“Circular Dichroism in High Harmonic Generation from Chiral Molecules”
High-Intensity Lasers and High-Field Phenomena (March 28, 2018) (Hilton Strasbourg, Strasbourg, France).
- 2) 原田要一, 原口英介, 芝 悠真, 金島圭佑, 関川太郎
「二色円偏光合成電場よるキラル分子からの円偏光高次高調波発生」
19a-B301-7, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会(早稲田大学 2018 年 3 月 19 日)
- 3) 金島圭佑, 二ノ田有輝, 関川太郎
「時間分解高次高調波分光による超高速光開環反応の解明」
A1-3, レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会(京都市勧業館みやこめっせ 2018 年 1 月 24 日)
- 4) 二ノ田有輝, 金島圭佑, 関川太郎
「時間分解高次高調波分光による 1,3-シクロヘキサジエンの超高速光開環反応の解明」
C—8, 第 53 回応用物理学会北海道支部/第 14 回日本光学会北海道支部合同学術講演会(北海道大学学術交流会館, 2018 年 1 月 6 日)
- 5) 金島圭佑, 二ノ田有輝, 関川太郎
「高次高調波分光による超高速光異性化反応の観測」
5p-S45-9, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(福岡国際会議場, 2017 年 9 月 5 日)
- 6) 原田要一, 新田優輝, 金島圭佑, 関川太郎
「キラル分子からの円偏光高次高調波発生」
7a-PA4-5, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(福岡国際会議場, 2017 年 9 月 7 日)
- 7) T. Sekikawa,
“Nonadiabatic Dynamics in Functional Molecules Studied by Time-resolved Photoelectron Spectroscopy”
2nd International Symposium on Attosecond Science (August 26, 2017) (RIKEN, Wako)
- 8) Y. Ninota, K. Kaneshima, and T. Sekikawa,
“Nonadiabatic Dynamics in Functional Molecules Studied by Time-resolved Photoelectron Spectroscopy”
2nd International Symposium on Attosecond Science (August 26, 2017) (RIKEN, Wako).
- 9) T. Tentaku, S. Satoh, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, T. Sekikawa,
“Tailoring Relaxation Pathways in Conjugated Dienes Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy”,
The 13th Femtochemistry Conference (August 12-17, 2017) (Hotel Casa Magna Marriott Cancun Resort, Cancun(Mexico), August 14, 2017)
- 10) T. Tentaku, R. Atobe, K. Araki, S. Satoh, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and T. Sekikawa,

- “Controlling the Relaxation Pathways by Substituent Effects in Conjugated Dienes”, EE-P.2 SUN, The European Conference on Lasers and Electro-Optics and the European Quantum Electronics Conference (June 25~29)(ICM Centre of the New Munich Trade Fair Centre, Munich (Germany), June 25, 2017).
- 11) 跡部龍之介,天宅建晴,関川太郎,佐藤壮太,原淵祐,武次徹也,赤木浩,板倉隆二,
“Relaxation dynamics in conjugated diene systems studied by femtosecond time-resolved mass spectrometry”
「光・量子ビーム科学合同シンポジウム 2017」(大阪大学(吹田キャンパス),2017年5月10日)
- 12) Taro Sekikawa,
“Photochemical reaction of functional molecules probed by time-resolved photoelectron spectroscopy”,
The 8th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (8th AWCXR) (March 26~29) (The National Tsing Hua University, Hsinchu (Taiwan), March 28, 2017)
- 13) 天宅建晴,荒木孝太郎,跡部龍之介,佐藤壮太,原淵祐,武次徹也,関川太郎
「置換基効果を利用した共役ジエン系の励起緩和経路の制御」
16a-311-5 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜, 2017年3月16日)
- 14) 跡部龍之介,天宅建晴,関川太郎,佐藤壮太,原淵祐,武次徹也,赤木浩,板倉隆二,
「フェムト秒時間分解質量分析による共役ジエンの光励起緩和ダイナミクスの観測」
3P011 第 10 回分子科学討論会 (神戸ファッションマート 2016年9月15日)
- 15) 天宅建晴,跡部龍之介,荒木孝太郎,関川太郎,佐藤壮太,原淵祐,武次徹也,赤木浩,板倉隆二,
「高次高調波を用いた時間分解光電子分光による共役系ジエンの置換基効果」
1A05 第 10 回分子科学討論会 (神戸ファッションマート 2016年9月13日)
- 16) Ryo Iikubo, Taro Sekikawa, Yu Harabuchi and Tetsuya Taketsugu,
“Structural dynamics of photochemical reactions probed by time-resolved photoelectron spectroscopy using high harmonic pulses”,
Paper 11049 (August 31), Ultrafast Imaging of Photochemical Dynamics Faraday Discussion (Royal Society of Edinburgh, Edinburgh (UK), August 31-September 2, 2016).
- 17) R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,
“Bond Selective Probe by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy: Ring-Opening Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene”
UW4A.32 (July 20), 20th International Conference on Ultrafast Phenomena (Santa Fe Community Convention Center, Santa Fe (USA), July 17-22, 2016)
- 18) R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,
“Bond Selective Probe by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy: Ring-Opening Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene”
FTu3N.4(June 7), Conference on Lasers and Electro-Optics (San Jose Convention Center, San Jose (USA), June 6-10, 2016)
- 19) 荒木孝太郎,天宅建晴,跡部龍之介,関川太郎,原淵祐,佐藤壮太,武次徹也
「1,4-シクロヘキサジエンにおける水素原子の脱離ダイナミクス」21a-S622-10 第63回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学大岡山キャンパス 2016年3月21日)
- 20) 関川太郎
「時間分解分子軌道分光による光化学反応ダイナミクスの観測」
光量子科学研究センター・レーザーアライアンス・フォトンサイエンス研究機構合同シンポジウム / 第 29 回 先端光量子科学アライアンスセミナー / アト秒反応ダイナミクスコントローラーの創生キックオフ講演会(東京大学本郷キャンパス 2015年12月18日)
- 21) 飯窪亮, 藤原丈久, 関川太郎, 原淵祐, 佐藤壮太, 武次徹也, 萱沼洋輔
「時間分解光電子分光による 1,2-ブタジエンの光化学反応ダイナミクスの研究」
4A14 第 9 回分子科学討論会 (東京工業大学大岡山キャンパス 2015年9月19日)
- 22) 天宅建晴, 荒木孝太郎, 関川太郎
「共役系ジエンにおける超高速光励起緩和ダイナミクスの研究」
13a-2G-6 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場, 2015年9月13日)
- {その他}
ホームページ等
<https://www.facebook.com/SEKIKAWA.lab/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

関川 太郎 (SEKIKAWA Taro)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：90282607

(3) 連携研究者

武次 徹也 (TAKETSUGU Tetsuya)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：90280932

(4)研究協力者

飯窪 亮 (IIKUBO Ryo)
天宅 建晴 (TENTAKU Tateharu)
荒木 孝太郎 (ARAKI Kotaro)
跡部龍之介 (ATOBE Ryunosuke)