

原子衝突学会誌「しょうとつ」
2022年3月15日発行
第19巻第2号

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.19 Issue2

2022

解説

化学修飾による化学反応経路のデザイン

関川太郎

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ



<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社



<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>



<http://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 19 卷 第 2 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説

化学修飾による化学反応経路のデザイン	関川太郎	... 21
第 29 回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会委員長	... 30
2021 年度 学生発表奨励賞受賞者決定のお知らせ	顕彰委員会委員長	... 31
原子衝突学会役員選挙の結果	2021 年度選挙管理委員会委員長	... 31
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	... 32
ユーザー名とパスワード		... 32

化学修飾による化学反応経路のデザイン

関川太郎

北海道大学大学院工学研究院 〒 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

sekikawa@eng.hokudai.ac.jp

令和 4 年 2 月 1 日原稿受付

化学反応経路をデザインするため、光化学反応や励起状態緩和ダイナミクスに対して化学修飾が与える影響を研究した。気相の分子内水素結合中プロトン(水素原子)移動反応と共役二重結合系分子の励起状態緩和過程に対する置換基効果を系統的に、時間分解光電子分光により調べた。気相分子を研究対象とするのは、環境との相互作用がないため、分子単体の反応を観測することができるからである。化学修飾によるダイナミクスの変化を観測した結果、研究対象分子においては、置換基による立体効果が主要な役割を果たしていることが分かった。高速にプロトン移動を引き起こしたり、共役二重結合系分子における励起状態緩和経路を選択したりするための分子デザインの方針を議論する。

1. 化学修飾による反応デザイン

化学反応を光で制御するための研究は、光源からのアプローチとして長年行われている。制御のため、これまで様々な手法が報告されている。光反応をトリガーする光パルスのチャープ制御による反応制御 [1]、より複雑な電場波形生成をもちいた反応制御 [2]、さらには、電場の向きも操作したトリガーパルスの時間に依存した偏光による制御 [3]などがあげられる。光源からのアプローチは、柔道の大技のように力とタイミングが絶妙にマッチした場合は有効であるが、有効性は対象とする系の性質に大きく依存するように思われる。つまり、電子状態やポテンシャルエネルギー面等、反応系の性質との適合性が重要である。また、盛んに研究されていた時期には、最適な電場波形生成のために、現在の深層学習につながる遺伝的アルゴリズムが用いられた [2]。しかしながら、得られた電場波形の反応に対する作用が必ずしも明らかではなく、それ故、反応効率向上の学理が不明な場合が多い。

一方、光源制御による反応制御の成否が対象とする反応系の性質に大きく依存するならば、複雑な光電場を生成せずとも、「柔よく剛を制す」の言葉通り、ポテンシャルエネルギー面をわずかに改変することでも反応の方向をコントロールするこ

とができるのではないだろうか。光化学反応に対する置換基効果や同位体効果が、このようなアプローチの一種ということになる。置換基効果においては、置換基の立体障害、質量の増大にともなう反応速度の変化、電子供与性・吸引力による電子状態の変化、同位体効果では質量変化に伴う反応速度などへの影響が期待される。

そのため、筆者は、化学修飾が分子の光応答に与える効果を実験的に明らかにすることに関心を持った。実験上明確な因果関係が見いだせれば、化学修飾により反応ダイナミクスをデザインすることができるであろう。そのような期待をもち、分子内水素結合中プロトン(水素原子)移動反応と共役二重結合系分子の励起状態緩和過程に着目し、これらの過程に対する化学修飾の効果を研究した。なお、本稿では分子内水素結合中プロトン(水素原子)移動反応を、比較的使用頻度が高いプロトン移動反応と呼ぶことにする。本稿で取りあげる光応答過程は生命活動において発現する基礎的な過程であり、そのプロセスの解明と反応制御は多くの研究者の関心事である。また、実際に実験研究を行うにあたり、化学修飾の効果を系統的に比較するためには複数の誘導体を用意することが必要である。合成を行わない物理系研究者にはこの点が研究遂行の障害になる。幸いなこ

とに本研究で取り上げた分子系については、複数の誘導体が市販されており、系統的な比較が可能となった。本稿では、上記光応答過程を時間分解光電子分光法により研究し、その結果得られた知見を報告する。3章において、サリチリデンアニリン誘導体における分子内水素結合中プロトン移動反応の比較研究の結果を [4]、4章においては、共役二重結合系分子であるブタジエンにおいて、化学修飾が励起状態緩和過程に与える効果を報告する [5]。

2. 時間分解光電子分光と光源

プロトン移動反応と共役二重結合系分子の励起状態緩和過程について、気相での時間分解光電子分光により研究した。生命活動などを理解するためには、溶液中の反応を観測するほうが現実に近いだろう [6]。しかし、化学修飾の効果を抽出するためには、溶媒との相互作用を除いた分子本来の光応答を観測し比較することに意義がある。

有機分子の多くにおいて、分子の被占軌道エネルギー $-I_n$ の分子軌道に存在する電子のイオン化エネルギーは、 I_n である。ここで n は分子軌道を区別するラベルとする。光 ($h\nu$: 光子エネルギー) により分子をイオン化すると、例外はあるが、運動エネルギー $K = h\nu - I_n$ の光電子が放出される。そのため、 K を測定することにより被占軌道エネルギーを観測することができる (Koopmans の定理)。これが光電子分光の基本原則である。さらに、光電子の角度分布を観測することにより分子軌道の空間対称性の情報を得ることもできる。

光電子分光の特徴の一つは、Koopmans の定理により被占軌道と観測スペクトルが直接結びつけられる点であろう。量子化学計算の発展により、電子状態を高速、高精度で計算することができるようになり、基底状態のみならず、電子相関の考慮が必要な電子励起状態のダイナミクスの議論もできるようになってきた。分子ごとに異なる軌道エネルギーの分布を持ち、その各軌道の特徴を理論的に予測できる。そのため、実験で観測される光電子スペクトルは分子の特徴を表す指紋と言える。光応答過程において対象分子が異なる電子状態や分子構造を取ると、光電子スペクトルに敏

感に反映される。もう一つの特徴は、光電子分光では選択則により禁制となるエネルギー準位がなく、すべての状態を観測することができる。これは、光電子のもつ対称性の自由度が大きいためである。

光化学反応や励起状態の緩和過程の観測は、ポンプ・プローブ法で行うのが一般的である。励起 (ポンプ) パルス光を用いて試料の光応答を誘起する。励起光に対して遅延時間をつけたプローブ光により励起後の状態に対して光電子分光を行い、分子の電子状態の変化を時々刻々観測する。時間分解能は励起光とプローブ光の相関関数に依存する。レーザーの進歩により、フェムト秒光パルスにのみならず、アト秒光パルスを発生することも可能となっており、時間分解能の向上は著しい。

ところで、「分子の指紋」の観測と時間分解測定を両立するためには、複数の分子軌道エネルギーを同時に観測できる $h\nu$ が大きい光パルスが必要である。10年ほど前までは、極端紫外域の高光子エネルギー光パルスを用いることは一般的ではなく、可視～紫外光を用いた研究が一般的であった。光子エネルギーの小さい紫外光を用いると、多くの場合、励起状態のみを観測することになる。そのため、長い間光電子分光の利点を十分に生かすことができなかった。

一方、高次高調波発生の研究が進み、光源応用の技術開発も進展した。特に、光電子分光への応用のためには、高次高調波の次数を選択する必要がある。我々は早くからその課題に取り組んでいる。その結果、安定的に稼働可能な時間遅延補償分光器の開発を行い、パルス幅を延ばさずに次数選択を行うことを可能とした [7-11]。高次高調波光源に関する解説は、すでに参考文献 [12, 13]で行っているため本稿では割愛させていただく。

単一次数化された高次高調波光源を利用した高光子エネルギーを活かした光電子分光が可能となり、「分子の指紋」に着目した研究がおこなわれるようになったのは比較的最近のことである [5, 14-17]。本稿で紹介する分子内水素結合中プロトン移動反応の研究は、可視光 (400 nm) による二光子イオン化を用いて研究おこなった。幸いなこ

とに、励起状態ダイナミクスに顕著な化学修飾の効果を観測することができた。一方、共役二重結合系分子の励起状態緩和過程の研究では、高次高調波光源(29.5 eV)を用い、深い分子軌道に変化を観測した。励起状態にはそれほど顕著な効果は表れなかったため、高光子エネルギーによるプローブが功を奏した例である。光源の違いにより得られる情報が異なる点も、光電子分光の特徴である。

3. 分子内水素結合中プロトン(水素原子)移動反応 [4]

水素結合は氷のみならず、DNA やたんぱく質などの生体構造における強い相互作用を説明する一方、水素結合がつながり分子や官能基の電子状態と連動して結合が組み変わることが知られている。例えば、 \cdots を水素結合とすると、 $X-H\cdots Y$ が $X'\cdots H-Y'$ と結合が組み変わる。一般にこのような反応はプロトン移動反応と呼ばれる。生命活動においてもプロトン移動反応が含まれている。一方、プロトン移動反応は電子状態の変化を伴うことから、逆に光励起による電子状態の変化がプロトン移動反応を引き起こす場合がある。フォトクロミズムと呼ばれる光照射により色が変わる現象の要因となっており、光機能性材料への応用を目指し、盛んに研究が行われている。

分子内水素結合をもつ分子の一つとして *N*-salicylideneaniline (SA, サリチリデンアニリン)(図 1a)が良く知られている。光照射によりエノール側のプロトンがアニル側(図 1c))へ移動する構造異性化を起こし、分子の色が変化するフォトクロミズムを示す。一般に、基底状態ではエノール型が安定であるが、励起状態ではプロトン移動したケト型のほうが安定である(図 1b))。励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)と呼ばれており、その移動のダイナミクスが本研究の対象となっている。なお、フォトクロミズムは、プロトン移動により生じた *cis*-ケト型が、さらに図1c)中の C6-N を軸として回転(角度 α)してより安定な *trans*-ケト型に異性化することにより発現する。一方、化学修飾された誘導体の中には、温度の上昇にともない構造異性化を起こすサーモクロミズムを示すものがある。このように化学修飾により電子状態やプロトン移動の様子

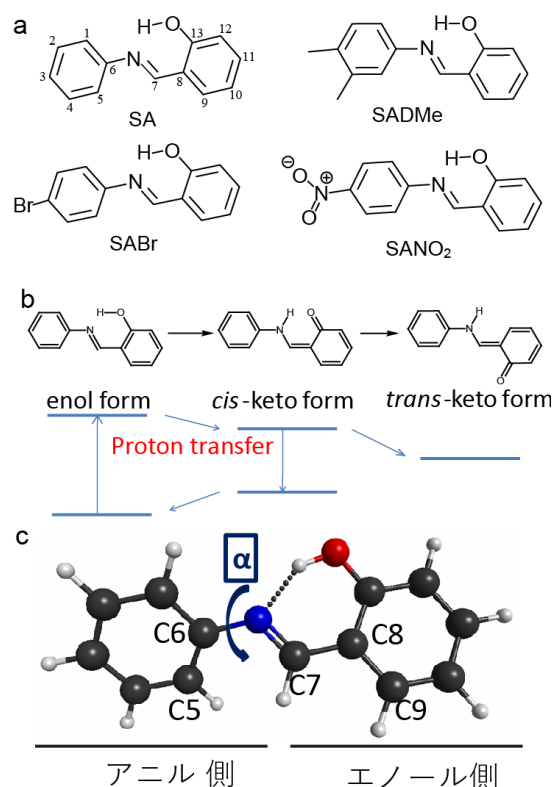


図 1: a) *N*-salicylideneaniline (SA), *N*-salicylidene-*p*-bromoaniline (SABr), *N*-salicylidene-3,4-dimethylaniline (SADMe), *N*-salicylidene-*p*-nitroaniline (SANO₂). b) 分子内プロトン(水素原子移動)のエネルギーダイアグラム。c) SA において励起状態ダイナミクスへ影響を与える角度 α 。

を変化させることができる。

本研究ではアニル側に置換基がついた3つの誘導体とのダイナミクスの比較を行った。*N*-salicylidene-*p*-bromoaniline (SABr), *N*-salicylidene-3,4-dimethylaniline (SADMe), and *N*-salicylidene-*p*-nitroaniline (SANO₂)である。誘起効果(Br 基とメチル基)や共鳴効果(ニトロ基)によるポテンシャル面の変化を期待した。プロトン移動反応を考えるうえで示唆的なのは、結晶状態のフォトクロミズムとサーモクロミズムの違いである。フォトクロミズムを示す結晶では $\alpha = 49^\circ$ で [18, 19], アニル側とエノール側のベンゼン環は同一平面上にはない。一方、サーモクロミズムを示す結晶は、 $\alpha = 0.6^\circ$ であり [20], ほぼ同一平面上にある。このことから、基底状態においては、二つのベンゼン環の成す角である α がプロトン移動のポテンシャル形状に大きな影響を与えることが示唆される。我々の MP2/cc-pVDZ による構造最適化計算では、 $\alpha = 35^\circ$ で最安定となった。

よって、孤立分子は、基底状態では非平面構造を取ると考えられる。このことは、今回研究したすべての誘導体に当てはまった。一方、図2に角度 α のみ固定した状態で計算した基底状態エネルギーの、最適構造の場合からの相対変化を示す。平面構造とのエネルギー差はわずか40 meV程度である。そのため、実験条件である200 Kでボルツマン分布をしていると考えられる。その場合、 0° - 15° の間に22%程度分布しており、すべての分子が非平面構造をとるわけではない。

励起状態での α 依存性に興味をもたれる。B3LYP/cc-pVDZで計算した結果を図3に示す。図3a)-d)に各誘導体での励起状態のエネルギー準位の α 依存性、および S_1 への遷移振動子強度の α 依存性を示す。 S_1 は平面構造が最も安定であり、励起後、フランク・コンドン状態から分子は平面化すると考えられる。また、基底状態からの遷移振動子強度は、平面構造において最も大きい。図3e)-h)に α 固定下での、水素結合中のプロトンの位置に対する S_1 エネルギー依存性を示す。プロトンが移動してケト型になる過程において、すべての誘導体において障壁が存在することがわかる。しかし、置換基によって障壁の高さは異なっており、化学修飾の効果がみられる。とくにSADMeにおいては、 45° においてすら他の3つに比較して高い障壁があることがわかる。

図4に各誘導体のヘプタン溶液の吸収スペクトルを示す。矢印は本研究で用いた励起光の波長を示す。370, 350, 330 nmである。各吸収スペクトルに示したエネルギー帯は、理論計算より求めた

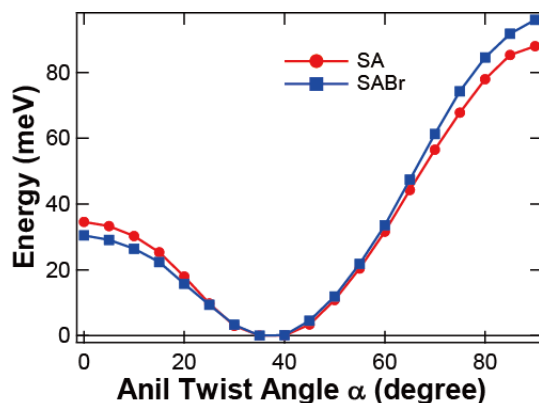


図2: 量子化学計算によるSA(●)とSABr(■)の基底状態エネルギーの角度 α 依存性。参考文献 [4]より転載。

孤立分子の吸収エネルギー幅である。図2と図3を見比べると、 $\alpha < 60^\circ$ では $\alpha = 0^\circ$ が吸収エネルギーの極小値を与える一方、 $\alpha = 35^\circ$ で極大値を与えることがわかる。そのため、異なる α をもつ分子を、励起波長によって励起し分けていると考えられる。励起状態でのプロトン移動の障壁を考慮すると、励起波長と障壁との大小関係により、反応速度が変わることが期待される。

励起光およびプローブ光のパルスエネルギーはそれぞれ、2, 20 μJ であった。測定系の応答時間は150 fsだった。励起光とプローブ光の偏光は魔法角(54.7°)をなす。試料は333 Kに温められたパルスガスバルブから背圧3 barのヘリウムガスとともに真空中に噴出され、スキマーによりパルス分子線となり、レーザーとの相互作用領域に導かれる。

図5a)-c)にSAにおける各励起波長による時間分解光電子スペクトログラムと、d)-f)に1.0-1.2 eVの運動エネルギーをもつ光電子量の時間依存

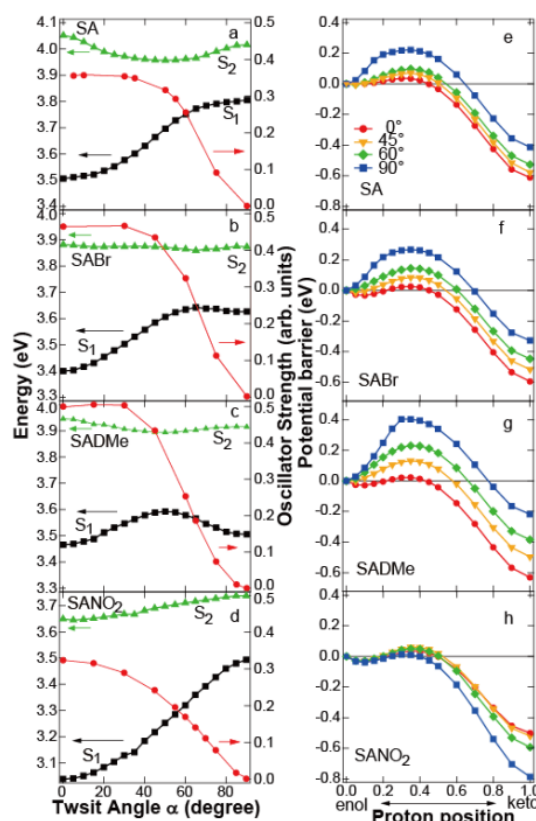


図3: 量子化学計算による励起状態のポテンシャル面。a)-d) S_1 (■), S_2 (▲)準位の α 依存性と S_1 への遷移振動子強度(●)の α 依存性。e)-f) $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ における S_1 のプロトン位置依存性。参考文献 [4]より転載。

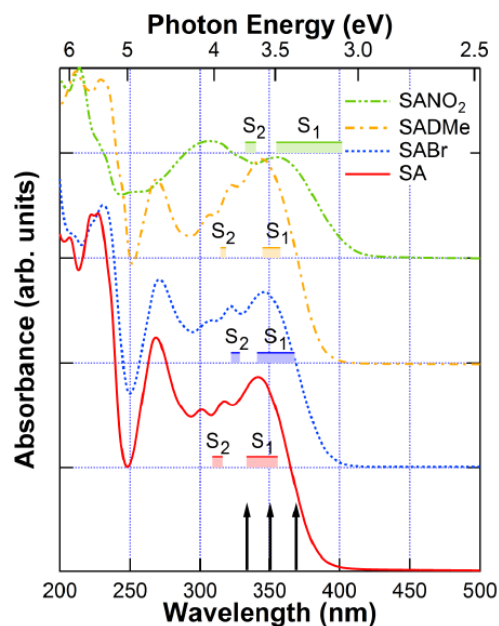


図 4: SA とその誘導体の吸収スペクトル. 矢印は励起光エネルギーを示す. 各分子の理論計算による吸収帯を示す. 参考文献 [4]より転載.

性を示す. プロブは 400 nm (3.1 eV) 光の二光子吸収を用いた. 他の誘導体においても類似した時間依存性を示し, 時間依存性は2つの指数関数と定数の和でフィッティングすることができた. また, 光電子スペクトルより, 誘導体間でのイオン化エネルギーの顕著な違いは観測されなかった. 違いは最大でも 0.1 eV 程度と見積もられる. フィッティングの結果を表 1 に示す. 実験結果の特徴は以下のとおりである.

- 1) 370 nm で励起した場合, 寿命 20-60 fs (τ_1) で緩和する成分が主である (図 5d)). 励起エネルギーを考慮すると平面に近い分子の応答を観測していると考えられる. その場合, プロトン

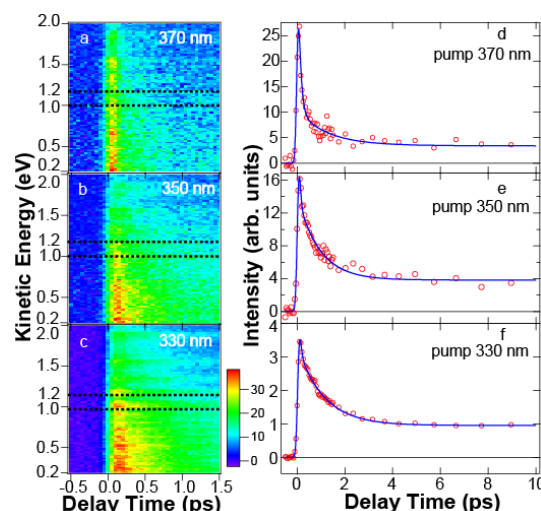


図 5: a) -c) SA における各励起波長による時間分解光電子スペクトル. d) -f) 1.0-1.2 eV の運動エネルギーをもつ光電子量の時間依存性参考文献 [4]より転載.

移動の障壁が低くなる.

- 2) 励起波長が 350 nm の場合, 寿命 1-3 ps (τ_2) で緩和する成分が相対的に増える (図 5e)). 障壁がある非平面分子の応答を観測していると考えられる. 特に, 障壁が高い SADMe では, 顕著に長い (表 1).
 - 3) 励起波長が 330 nm になると, 350 nm の場合と比較して τ_2 が短くなる (表 1).
- 実験上の特徴と理論計算との比較から, プロトン移動の過程を次のように考えた.
- 1) 励起波長が長い場合 (370 nm), 平面分子が主に励起され, ポテンシャル障壁が低いことから高速にプロトン移動反応が起こる.
 - 2) 350 nm 励起の場合, 非平面の分子は, C6-N

表 1: 光電子収量の時間依存性のフィッティングの結果. 参考文献 [4]より転載.

		Pump photon energy		
		3.35 eV (370 nm)	3.54 eV (350 nm)	3.76 eV (330 nm)
SA	τ_1 (fs)	50 ± 20	40 ± 20	45 ± 20
	τ_2 (ps)	0.97 ± 0.10	1.17 ± 0.10	1.08 ± 0.10
SABr	τ_1 (fs)	45 ± 20	60 ± 20	70 ± 20
	τ_2 (ps)	1.00 ± 0.10	1.35 ± 0.10	0.70 ± 0.10
SADMe	τ_1 (fs)	60 ± 20	280 ± 20	290 ± 50
	τ_2 (ps)	0.80 ± 0.30	3.20 ± 0.30	1.10 ± 0.30
SANO ₂	τ_1 (fs)	23 ± 13	70 ± 20	60 ± 20
	τ_2 (ps)	1.03 ± 0.29	1.40 ± 0.30	0.76 ± 0.30

を軸とする振動により分子が平面になった場合、もしくはトンネル効果によるプロトン移動反応が起こる。そのため、時定数が長くなる。

- 3) 330 nm 励起の場合、励起エネルギーが高いため、障壁を乗り越えて移動する確率が高くなり、時定数が小さくなる。

以上の描像を図 6 にまとめる。反応に重要な座標として、C6-N を軸とする角度 α とプロトンの位置に着目した。平面に近づくと障壁が低くなるため反応が高速に起こるが、非平面の場合、障壁を乗り越える必要がある。そのため高い励起エネルギー (330 nm) では、乗り越える確率は高い。 τ_2 を決める要因は二つあり、一つは障壁の高さである。もう一つは、角度 α の振動数である。障壁の高さは α に依存するため、C6-N まわりの振動により障壁を乗り越えらえる高さになる周期にもプロトン移動の速度が依存すると考えられる。SADMe は C6-N まわりの回転運動に対して大きな慣性モーメントを持つことが予想されるため時定数が大きくなる。これは実験結果と一致する。

一方、この描像に従うと、図 3h) において SANO₂ の障壁がかなり低く見えるため、SANO₂ においてはより高速に反応が進行することが期待される。しかし、実験結果では、 τ_2 に着目すると必ずしもそうでもない。一つの説明は次のとおりである。図 4 をみると、ニトロ基の効果により、SANO₂ の吸収スペクトルは SA 等に比べ長波長側にシフトしている。そのため、370 nm で励起しても、SA と異なる

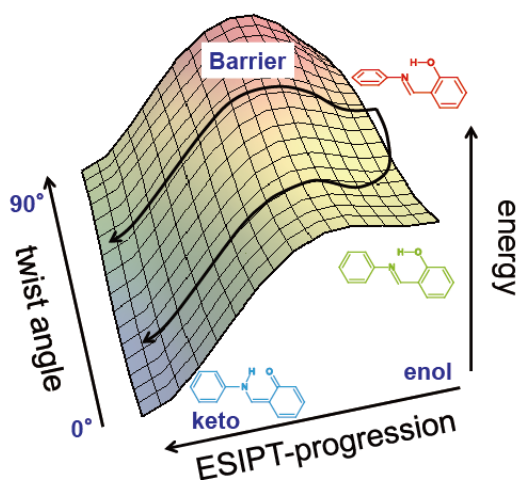


図 6: 励起状態におけるポテンシャル面。実線矢印は、励起後の起こりうる反応径路を表す。参考文献 [4]より転載。

り α が大きい分子を励起していることになる。そのため、実際の障壁は SA とあまり変わらない可能性があり (図 3e) と 3h)), 顕著な変化が観測されなかった原因と考えられる。

反応をデザインする、という立場では、誘起効果や共鳴効果がより顕著に表れることを期待していた。残念ながら、現時点では明確に判断できない。実際の反応ではプロトンではなく水素原子が移動する。そのため、電子供与性のメチル基に対しては障壁が高くなり、電子吸引性の臭素やニトロ基に対しては障壁が低くなる、と考えられる。しかし SA との比較では電子吸引性基の効果はそれほど顕著ではない。そのため、メチル基の効果は立体効果の可能性がある。SADMe は他とは異なる時定数をもち、励起状態のポテンシャル形状も大きく異なる。特に高エネルギーで励起した場合、 τ_1 も他の誘導体に比べ大きい。障壁が他の誘導体より大きいことに対応していると考えられる。一般にメチル基の誘起効果があまり大きくないことを考慮すると、置換基の立体効果の影響が大きいことを示唆している。

また、励起波長により反応径路が変わることが示された。反応が比較的遅い SADMe についても、C6-N を軸とする回転運動を光パルスにより誘起し $\alpha=0^\circ$ の条件を繰り返し実現することにより、プロトン移動反応を促進することが期待される。光応答機構を研究することは、光化学反応制御のためには欠かせない。

一方、SANO₂ において吸収スペクトルが大幅に長波長側にシフトするように、化学修飾は局所的に電子状態を変えることはできない。すなわち、他の条件を全く変更せず一つのパラメータのみを変更した、完全に比較可能な対照実験を行ことはできない。この点が、化学修飾の効果を抽出する難しさである。

4. 共役二重結合系分子の励起状態緩和径路のスイッチング [5]

π 電子が共役した共役二重結合系は、光合成や視覚の初期過程において重要な役割を果たしている。これらの系では、励起状態から基底状態への高速無輻射失活過程により、吸収したエネルギーが発光過程で失われることなく分子に伝達さ

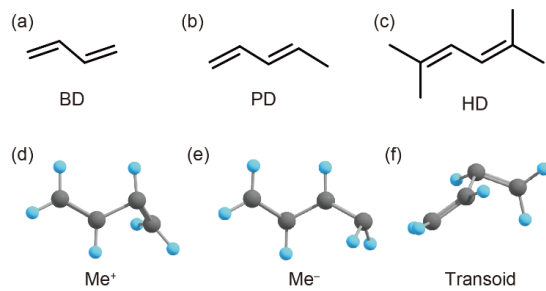


図 7: a) BD, b) PD, c) HD の構造式. BD の最小エネルギー円錐交差において取り得る 3 つの構造: d) Me⁺ MECI, e) Me⁻ MECI, f) transoid MECI. 参考文献 [5]より転載.

れるため、その緩和過程に関心もたれている。本研究では、最も単純な共役二重結合系である 1,3-ブタジエン(BD, 図7a))とその誘導体1,3-ペンタジエン(PD, 図7 b)), 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン(HD, 図7 c))に着目した。PDとHDは炭素鎖の長さで見るとBDより長くなっている。しかし、ブタジエンを基本単位としてみると末端の水素原子がメチル基で置換された分子とみることができる。BDにおける緩和ダイナミクスに対するメチル基による置換効果を研究する。

置換基効果に着目したのは以下の経緯による。BDは、これまでの筆者らの時間分解光電子分光による研究[16]で、励起状態の寿命が 55 ± 8 fsであ

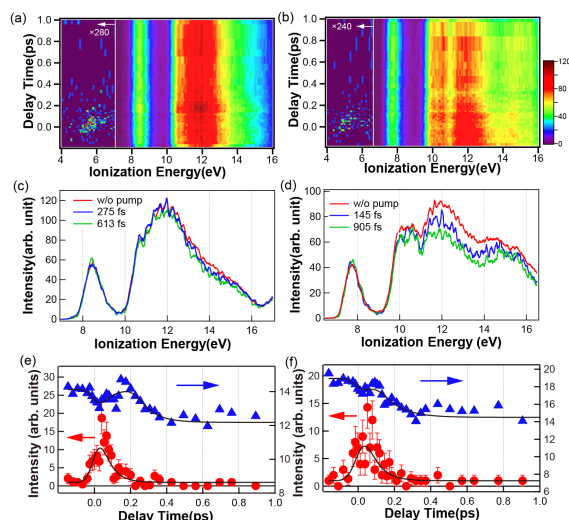


図 8: a)と b) PD と HD の時間分解光電子スペクトログラム, c) と d) 図中に記した時間における光電子スペクトル. e) PD の 5.48–6.59 eV 間(●)および 12.05–15.17 eV 間(▲)の光電子量の時間依存性. f) は HD の 4.31–6.22 eV 間(●)および 11.09–13.42 eV 間(▲)の光電子量の時間依存性. 参考文献 [5]より転載.

り、 70 ± 8 fsの時定数で基底状態が回復していることがわかった。同時に行われた量子化学計算より、反応径路上に目立った障壁はなく、エネルギー準位間の円錐交差を経由して緩和する。緩和径路上に存在する S_0 と S_1 の間の円錐交差 (S_1/S_0)_{CI} において3つの構造を取り得る(図7d)–f))ことが量子化学計算よりわかった。それらのうち、平面構造が崩れ末端の水素原子がピラミッド型の構造(図7e))が最小エネルギー円錐交差 (minimum energy conical intersection; MECI) であり、これを主に経由する、と考えられる [16, 21]。基底状態では平面構造をとるので、励起状態においては、基底状態で大きく分子の形が変形する。

しかし、水素原子をメチル基などの大きな置換

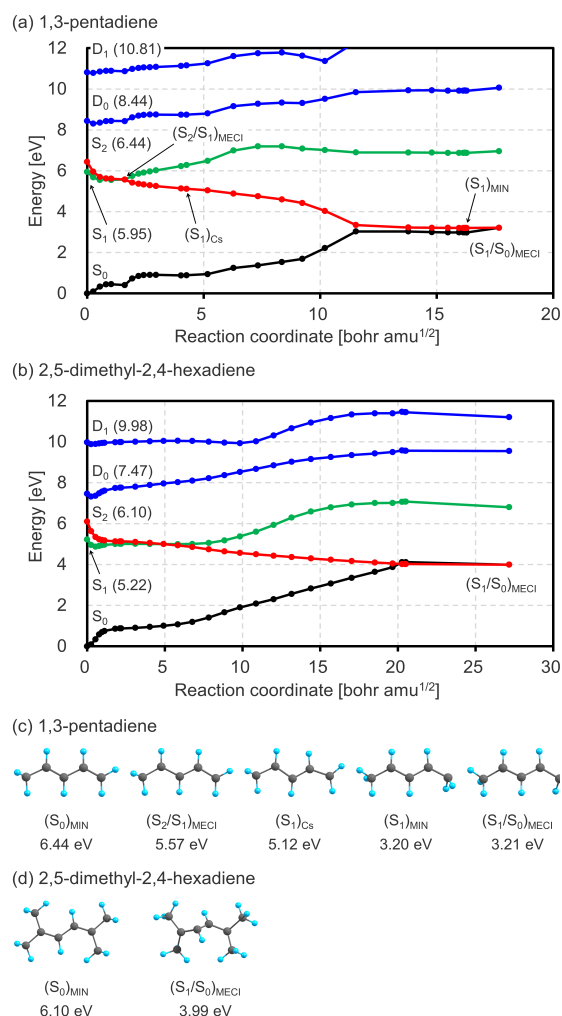


図 9: a)と b) PD と HD のエネルギー準位の反応座標依存性. c) PD の反応座標上での分子構造と基底状態とのエネルギー差. d) HD の反応座標上での分子構造と基底状態とのエネルギー差. 参考文献 [5]より転載.

基に置換した場合、ピラミッド型の構造をとることができるだろうか。置換基が立体干渉する場合、どのような緩和径路になるのだろうか。異なる径路をとるのであれば、置換基により緩和径路をスイッチングすることが可能となる。以上のような動機により、PDとHDの緩和ダイナミクスを研究し、BDでのそれと比較研究した。

時間分解光電子分光に用いたプローブ光は、チタンサファイアレーザーの19次高調波(42.1 nm, 29.5 eV)をもちいた。励起光は400 nm (=3.1 eV) 光を用い、二光子吸収により S_2 状態付近に励起した。装置の詳細は、参考文献 [10–12]を参照されたい。

図8a)と8b)にPDとHDの時間分解光電子スペクトログラム、8c)と8d)に図中に記した時間における光電子スペクトルを示す。高次高調波光源を用いることにより、17 eV付近までの深い分子軌道を観測することができた。双方とも8 eV付近の信号は最高被占軌道(HOMO)である。その他の軌道はそれほど特徴的なスペクトルは示さない。遅延時間0 fs付近に現れる短寿命の信号は励起状態からの信号である。8e)はPDの励起状態からの信号である5.48–6.59 eV間(●)および12.05–15.17 eV間(▲)の光電子量の時間依存性を示す。8f)はHDの4.31–6.22 eV 間(●)および11.09–13.42 eV 間(▲)の光電子量の時間依存性を示す。励起状態の寿命は指数関数に対するフィッティングの結果、PDとHDに対してそれぞれ 56 ± 12 と 64 ± 16 fsであった。BDも含め、同程度の寿命を持つことがわかった。BDについては参考文献[16]を参照いただきたいが、PDと似たダイナミクスを示した。HDにおいては、メチル基による立体障害により円錐交差の構造が変わることにより、緩和ダイナミクスが変化することを期待したが、300 fs以下の超高速過程では大きな変化は観測されなかった。しかし、 ~ 200 fs以降、HDにおいては、イオン化エネルギーが11 eV以上の領域で光電子スペクトルが変化していることがわかる。PDでは、光電子量の減少は見られるが、スペクトル形状が大きく変わっているわけではない。BDでもPDと同様であった。

そこで、量子化学計算により緩和ポテンシャル面を調べた。図9にPDとHDの結果を示す。どちらも S_2 状態に励起されると、反応径路上には大きな

障壁がなく基底状態へ緩和することを示し、BDの場合と同じである。ところが反応径路上の最小エネルギー円錐交差(S_1/S_0)_{MECI}における分子構造が異なることが分かった。すなわちPDはBDと同様、末端の水素原子が平面性を崩しピラミッド型になる(図9c)。一方、HDではトランソイド型と呼ばれる炭素骨格が捻じれるような形状をとっている。BDとPDでもトランソイド型の円錐交差が存在するが、エネルギーが高いためピラミッド型を経由して緩和していると考えられる。一方、HDではピラミッド型よりトランソイド型のほうが安定である。これは、メチル基同士の立体障害の効果であることは明白である。メチル基の置換効果により、反応径路上の(S_1/S_0)_{MECI}の分子構造を選択してエネルギー緩和をおこした、といえる。

実験上、明確に分子がトランソイド型をとっている、と言える現象は観測されていない。しかし、励起状態からの緩和が、HDのみで光電子スペクトル形状が大きく変化しているのは、示唆的である。トランソイド型は炭素骨格を大きく捻じるため、基底状態へ緩和する際に、炭素骨格を含む分子振動を誘起する。その分子振動が光電子スペクトルに変化をもたらしていると推測している。BDとPDについては、末端の水素原子の歪みであるため、それほど効果が無いと考えられる。

まとめ

化学修飾が有機分子の光応答ダイナミクスに与える影響を、時間分解光電子分光により調べた。本研究で取り上げたプロトン移動ダイナミクスと共役二重結合系における緩和ダイナミクスに対しては、ともに、立体効果が大きく作用している。当然ながら、無限に存在する化学反応過程にすべて当てはまるわけではないだろう。しかし、サリチリデンアニリンの研究で特に顕著であったが、化学修飾により反応ポテンシャル面を修正し反応速度を変化させることは可能である。また、励起波長により特定の形状の分子を励起し、それに応じて異なる光応答を得ることもできる。これは、チャープによる反応制御に応用することが可能であろう。現状では、立体効果が直感的に理解し易く、また、反応ポテンシャル面の修正に有効である。

謝辞

分子内水素結合中プロトン(水素原子)移動反応の研究は、筆者が National research council Canada の A. Stolow 博士(当時)のグループにおいて行った研究成果である。共同研究者は O. Schalk 博士, G. Wu 博士, A. E. Boguslavskiy 博士, A. Stolow 博士である。

共役二重結合系分子の励起状態緩和過程は北海道大学理学研究院の武次徹也教授のグループとの共同研究の成果である。電子状態計算を行っていただいた。共同研究者は、堤拓郎博士, 佐藤壮太氏, 原渕祐博士, 武次徹也教授である。また、北海道大学工学研究院からは天宅建春氏, 跡部龍之介氏が参画した。

筆者は、MEXT Q-LEAP (JPMXS0118068681), JST CREST (JPMJCR15N1), KAKENHI(2334011, 19H01814)より助成をうけ、上記研究をおこなった。

参考文献

- [1] G. Cerullo, C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 362 (1996).
- [2] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [3] K. Misawa, *Adv. Phys. X* **1**, 544 (2016).
- [4] T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow, *J. Phys. Chem. A* **117**, 2971 (2013).
- [5] T. Tentaku, R. Atobe, T. Tsutsumi, S. Satoh, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and T. Sekikawa, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **54**, 174004 (2021).
- [6] T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **151**, 090901 (2019).
- [7] P. Villorosi, *Appl. Opt.* **38**, 6040 (1999).
- [8] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, V. M. Bierbaum, and S. R. Leone, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1875 (2002).
- [9] L. Poletto, P. Villorosi, E. Benedetti, F. Ferrari, S. Stagira, G. Sansone, and M. Nisoli, *Opt. Lett.* **32**, 2897 (2007).
- [10] M. Ito, Y. Kataoka, T. Okamoto, M. Yamashita, and T. Sekikawa, *Opt. Express* **18**, 6071 (2010).
- [11] H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa, *Opt. Express* **20**, 3725 (2012).
- [12] 関川太郎, 飯窪亮, 原渕祐, 佐藤壮太, 武次徹也, 萱沼洋輔, *レーザー研究* **43**, 833 (2015).
- [13] T. Sekikawa, in *Optical Technologies for Extreme-Ultraviolet and Soft X-ray Coherent Sources*, edited by F. Canova, and L. Poletto (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2015), pp. 175.
- [14] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2463 (2015).
- [15] R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, *Faraday Discuss.* **194**, 147 (2016).
- [16] A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1760 (2014).
- [17] Y. Nitta, O. Schalk, H. Igarashi, S. Wada, T. Tsutsumi, K. Saita, T. Taketsugu, and T. Sekikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 674 (2021).
- [18] J. Bergman, L. Leiserowitz, and K. Osaki, *J. Chem. Soc.*, 2086 (1964).
- [19] R. Destro, A. Gavezotti, and M. Simonetta, *Acta Cryst.* **B34**, 2867 (1978).
- [20] J. Bergman, L. Leiserowitz, and G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, 2068 (1964).
- [21] B. G. Levine and T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12815 (2009).

2021 年度 役員・委員会

会長

長嶋泰之（東京理科大学）

幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

中野祐司（立教大学）

石井邦和（奈良女子大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

小田切丈（上智大学）

久間晋（理化学研究所）

高峰愛子（理化学研究所）

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

樋山みやび（群馬大学）

山崎優一（東京工業大学）

岡田邦宏（上智大学）

北島昌史（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

土田秀次（京都大学）

中野祐司（立教大学）

中村信行（電気通信大学）

星野正光（上智大学）

渡部直樹（北海道大学）

常置委員会

編集委員会 委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会 委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会 委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会 委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会 委員長：永田祐吾（東京理科大学）

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,
土田秀次, 富田成夫, 中野祐司, 山崎優一



原子衝突学会誌しょうとつ

第 19 卷 第 2 号 (通巻 105 号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2022

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2022 年 3 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>