

回折法と分光法が与える情報は異なる？

Do diffraction and spectroscopy provide different perspectives?

北大工 関川太郎

Hokkaido Univ., ^oTaro Sekikawa

E-mail: sekikawa@eng.hokudai.ac.jp

高出力超短パルスの X 線自由電子レーザーを用いた応用研究が行われるようになった。そのような研究の一つに、X 線散乱法による気相分子の光化学反応ダイナミクスの研究がある。また、超短パルス電子線による電子線散乱によっても同様な研究が行われている。両者とも、分子を構成する電子による散乱波の干渉パターンから分子を構成する原子間の距離を決め、さらに分子構造を決定する手法である。光励起後の分子構造の変化を干渉パターンの違いから検出する。一方、分光法は様々な方法があるが、基本的には電子状態を観測する。そのうち、高次高調波を用いた光電子分光法は、励起状態のみならず分子構造に依存する深い分子軌道を同時に観測し、光電子スペクトルの変化から分子構造を同定する。

回折法と高調波をもちいた光電子分光法は、ともにここ 10 年ほどの間に急速に進展した研究手法である。その結果、最近になり、いくつかの同一の反応がそれぞれの方法で研究されている。しかし、面白いことに双方で観測した信号の時間依存性、特に~1 ps より早い時間での依存性が異なる。その結果、それに応じて提案される反応ダイナミクスが異なっている。本講演では、回折法と光電子分光を含む複数の分光法での研究結果を比較紹介し、違いを議論する。

筆者らが研究してきた 1,3-cyclohexadiene (CHD)^{1,2)}の開環反応と 2-nitrophenol³⁾の光解離反応をとりあげる。前者は、光電子分光¹⁾、高次高調波分光²⁾、軟 X 線吸収分光により研究してきた。その結果、我々は以下のように反応が進むと考えている。2 A 状態を励起すると 30 fs 程度の時定数で CHD の基底状態に緩和するが、高振動励起状態にあるため 400~800 fs の間に開環反応を起こす。図 1 に a) 光電子分光 b) 高次高調波分光 c) 軟 X 線吸収分光のデータを示す。350~400 fs から 800~1000 fs で観測量的変化が観測される。この間に開環反応が起きていると考えている。一方、参考文献 4) においては、X 線散乱強度は励起後から 500~600 fs にかけて単調な変化を示しており、分光研究により観測された複数のダイナミクスは観測されていない。Ruddock ら⁴⁾は、時定数 208 fs で一部開環する一方、76%は基底状態に緩和し、174、355 ps の時定数で開環反応を起こす、としている。

2-nitrophenol は、光電子分光と電子線散乱⁵⁾で研究されている。光電子分光では、500 fs 以前に 3 重項状態への緩和が明確に観測された。一方、電子線回折では、500 fs 以前において明確な回折パターンの変化は観測されておらず、X 線散乱同様、電子状態の変化を検出していない。

参考文献

参考文献

- 1) R. Iikubo et al.: Faraday Discuss. **194** (2016) 147.
- 2) K. Kaneshima et al.: Opt. Express **26** (2018) 31039.
- 3) Y. Nitta et al.: J. Phys. Chem. Lett. **12** (2021) 674.
- 4) J. M. Ruddock et al.: Sci. Adv. **5** (2019) eaax6625.
- 5) DOI: 10.21203/rs.3.rs-1837872/v1.

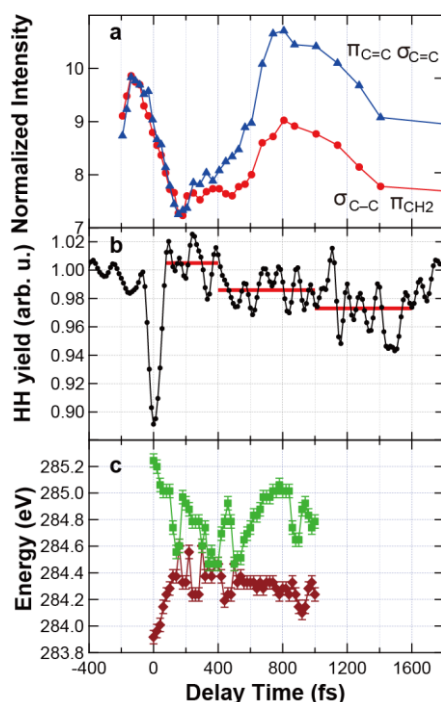


図 1 : a) 光電子量の時間依存性。b) 19 次高調波強度の時間依存性。c) 軟 X 線吸収スペクトルのシフト量。