

# 研究助成 研究成果報告書

平成27年 8月 24日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

関川 太郎 印

記

## 1.研究課題名

和文

SPring8 級高調波光源を用いた時間分解光電子分光によるゴム原材料分子の光分解過程の研究

英文

Photodecomposition processes of the molecules used for rubber synthesis studied by time-resolved photoelectron spectroscopy using a high harmonic light source delivering the photon flux comparable to SPring8.

## 2.申請者名(代表研究者)

氏名 関川太郎	ローマ字表記 SEKIKAWA Taro
所属大学・機関名 北海道大学	英訳表記 Hokkaido University
学部・部課名 工学研究院	英訳表記 Faculty of Engineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

## 3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	(英訳表記)

#### 4.英文抄録（300 語以内）

Photodecomposition processes of the molecules used for rubber synthesis were investigated by time-resolved photoelectron spectroscopy (TRPES) using a single-order high harmonic light source delivering  $7 \times 10^9$  photons/sec at 29.5 eV, which is comparable to the photon flux from SPring-8. Single-order harmonic pulses were selected by a time-delay compensated monochromator (TDCM) developed by our group.

We investigated the relaxation dynamics of 1,3-butadiene and the femtosecond and picosecond dissociation dynamics of 1,2-butadiene upon photoexcitation. 1,3-Butadiene is a simple conjugated diene. It is an important industrial chemical used as a monomer in the production of synthetic rubber. Therefore, the investigation on the photo-irradiation effects on 1,3-butadiene molecule should shed light on the mechanism of photo-induced damage of synthetic rubber. 1,2-butadiene is a cumulative diene, where the electrons inside the molecule is localized. The differences in the electronic structure should lead to the different relaxation and dissociation processes.

In 1,3-butadiene, the ultrafast relaxation from the doubly excited state  $2^1A_g$  and the corresponding recovery of the ground state  $1^1A_g$  were observed simultaneously for the first time by TRPES. In 1,2-butadiene, a short-lived excited state with a lifetime of  $37 \pm 15$  fs and the coherent oscillation of the photoelectron yield stimulated by Hertzberg-Teller coupling were observed. *Ab initio* molecular dynamics simulations in the electronically excited state find three relaxation pathways from the vertically excited structure in  $S_1$  to the ground state and one of them is the dominant relaxation pathway, observed as the short-lived excited state. On the picosecond timescale, the photoelectron yields related to the C-C bond decreased upon photoexcitation, indicating C-C bond cleavage.

#### 5.研究目的

合成ゴムは、光照射により劣化することが知られている。工業的には加硫をすることにより光耐性を増すことができるが、申請者は基礎科学な面から関心を持っている。すなわち、ゴムの劣化は炭素間二重結合、三重結合の光照射による会裂により生じると言われている。そこで、化学結合の変化とそれに応じた構造変化を観測して光会裂の機構を明らかにすることにより、高光耐性ゴムの創成に寄与することを目指している。

申請者は、合成ゴムの重要な原材料である 1, 3-ブタジエンの光励起後の緩和過程を、SPring8 級高調波光源を用いた時間分解光電子分光により、世界で初めてフェムト秒の時間スケールで観測することを目指している。SPring8 級高調波光源は、大学に実験室で SPring8 級の光量もち、時間幅がフェムト秒の画期的な軟 X 線光源である。この光源を、化学結合を構成する分子軌道を直接観測する方法である光電子分光法に適用し、光照射によるブタジエン分子の化学結合の変化を、実時間で分子軌道エネルギーの変化をとおして観測することができた。理論的予測によると、光照射後、二重結合部が大きく捻れたのち会裂する。捻れを抑制するような置換基を導入することにより、高光耐性ゴム創成が期待される。なお、これらは単分子の研究である。しかし、光照射効果は局所的であるため、単分子に対する効果をゴムに敷衍することが可能と考えている。

#### 研究の目的

SPring8 級高調波光源を用いた時間分解光電子分光法が、分子の化学結合状態を調べるために非常に優れた方法であることが分かった。そこで、本研究では、さらに多くのゴムの原料となる分子（1, 3-ブタジエンやイソプレンなど）や、それらの異性体や誘導体に対する光照射効果を調べることを目的とする。異性体、誘導体など様々な分子と比較することにより光照射効果を明らかにし、新機能ゴム創成への手がかりを得る。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

本研究を通して、我々が開発した高調波光源が時間分解分光への応用できる光量と安定性を持つ、ことを明らかにした。現時点で、論文公表まで至った分子の研究は 2 例である。2 例とも、*J. Phys. Chem. Lett.*誌 (インパクトファクター7.458) に掲載され、注目度が高い研究となった。紫外光を用いた光電子分光や時間分解質量分析法では観測できなかった現象である。短波長の高次高調波光源により初めて可能となった、独自性の高い結果である。

現在、単一次数高調波光源を使うことができるのは、世界でも我々の他に 1, 2 箇所である。そのため、我々の研究に対する注目度は高い。優位性を持っている現在、更に様々な分子の反応ダイナミクスを研究していく。特に、分子軌道の電子局在を利用して、光異性化ダイナミクスをオングストロームの空間分解能で観測できることを期待している。これは、ゴム材料における結合変化の観測にも応用できると考えられる。将来的には、固体系への光源の応用を目指す。また、基礎化学の面では、選択則の縛りが少ない光電子分光は、遷移状態や円錐交差などの観測に適している。特に後者は、これまで観測された例はないと思われる。さらに、レーザー装置、測定系の性能を向上させ、新たな現象の発見解明につとめる。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

- 1) A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, "Ultrafast Relaxation Dynamics in trans-1,3-Butadiene Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy with High Harmonic Pulses", *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1760-1765 (2014).
- 2) 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).
- 3) A. Makida, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, "Ultrafast Relaxation and Photodissociation Dynamics of 1,3-Butadiene Studied by Probing Molecular Orbitals", Page 40-43." Ultrafast Phenomena XIX" Proceedings of the 19th International Conference, Springer Proceedings in Physics

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。  
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

助成して頂き、研究の進展に多いに役立ちました。深く感謝いたします。

せっかくのご縁なので、貴財団の活動状況の冊子等をお送り頂くなど、今後も交流を続けられればと思っています。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上

## 1. はじめに

合成ゴムは、光照射により劣化することが知られている。工業的には加硫をすることにより光耐性を増すことができるが、申請者は基礎科学な面から関心を持っている。すなわち、ゴムの劣化は炭素間二重結合、三重結合の光照射による会裂により生じると言われている。そこで、化学結合の変化とそれに応じた構造変化を観測して光会裂の機構を明らかにすることにより、高光耐性ゴムの創成に寄与することを目指している。

申請者は、合成ゴムの重要な原材料である 1, 3-ブタジエンの光励起後の緩和過程を、SPring8 級高調波光源を用いた時間分解光電子分光により、世界で初めてフェムト秒の時間スケールで観測することを目指している。SPring8 級高調波光源は、大学に実験室で SPring8 級の光量もち、時間幅がフェムト秒の画期的な軟 X 線光源である。この光源を、化学結合を構成する分子軌道を直接観測する方法である光電子分光法に適用し、光照射によるブタジエン分子の化学結合の変化を、実時間で分子軌道エネルギーの変化をとおして観測することができた。理論的予測によると、光照射後、二重結合部が大きく捻れたのち会裂する。捻れを抑制するような置換基を導入することにより、高光耐性ゴム創成が期待される。なお、これらは単分子の研究である。しかし、光照射効果は局所的であるため、単分子に対する効果をゴムに敷衍することが可能と考えている。

一方、本研究には、我々が独自に開発した新光源の応用という背景もある。本研究で用いた高次高調波は、原子、分子、固体などと高光電場との相互作用により発生する。摂動論では説明できない発生機構や関連する新現象に対する研究が急速に進んでいる。その中でもアト秒分光を中心とした時間分解分光への応用は、光科学分野以外からの関心も高い。現在のところ、高次高調波は真空紫外、極端紫外、軟 X 線、さらには硬 X 線の発生が報告されている。これまで、シンクロトロン放射光がこの波長領域の主たる光源であった。シンクロトロン放射光はパルス状の時間波形であるが、時間幅は数十ピコ秒である。そのため、アト秒はおろかフェムト秒のダイナミクスさえ研究されていなかった。そのため、真空紫外、極端紫外、軟 X 線領域のフェムト秒、アト秒ダイナミクスは未踏の研究分野であり、高次高調波光源は光源として大いなる可能性を秘めている。本論文では、我々の行った時間分解分光用高次高調波光源の開発とその気相分子への応用について解説する。低分子量の分子については、最近の量子化学計算により基底状態のみならず励起状態も高精度で計算できる。実験と理論計算との共同研究により、新たな知見が得られるようになった。

### 1.1 高調波の分離

基本波レーザーパルスと同軸に高次高調波は発生する。分光応用では、基本波を取り除き高調波のスペクトルを制限する用途のほうが圧倒的に多い。回折格子を用いて次数分離をするのが一般的であるが、一般には回折格子により空間的にスペクトル分散が生じパルス幅も伸びるため、そこで、積極的に回折格子によるパルス幅の伸びを補正する光学系が提案され、時間遅延補償分光器 (TDCM) と呼ばれている<sup>1)</sup>。回折によりパルス幅が伸びる要因の一つは、回折溝 1 つにつき光波の位相が  $2\pi$  ずれることである。そのため、ビームの断面内にある溝本数を  $N$  とすると、断面の両端間の位相差は  $2N\pi$  となる。そのため、パルス波面がビーム内で傾き、実効的にパルス幅が伸びる。その傾きを 2 枚目の回折格子で逆の傾きを与えて補正するのである。我々は、最初の提案<sup>1)</sup>と同じ Fig. 1 に示すトロイダル回折格子対を用いた TDCM を製作した<sup>2-3)</sup>。その光量は、29.5 eV において  $7 \times 10^9$  photons/sec であり、SPring-8 (シンクロトロン放射光施設としては日本最大) から放射される光量と同等である。実験室でこの光量を得られるのは画期的であり、本研究において光化学反応の観測に応用した。

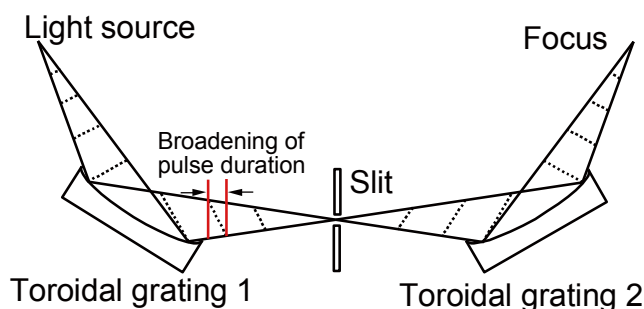


図 1：時間遅延補償分光器の概念図

### 1.2 なぜ光電子分光か

我々は、単一次数高調波光源を気相分子の光電子分光へ応用した。光電子分光は、光電効果により放出された自由電子の運動エネルギーからイオン化エネルギーを測定する。イ

オン化エネルギーは、クーブマンズの定理に従うと分子軌道エネルギーとなる。超短パルス光による光電効果を利用すると、瞬時的な電子状態を調べることができる。近年の量子化学計算の進展により、励起状態や遷移状態の軌道エネルギーを理論的に求めることが可能となっている<sup>4)</sup>。そのため、実験結果との定量的な比較が可能となりつつある。量子化学計算の専門家との共同研究により、具体的な化学反応ダイナミクスの描像を得ることができる。

我々は高次高調波を分子の光電子分光に用いる利点として、時間分解能のみならず、空間分解能を持つ点を挙げたい。分子軌道は、軌道ごとに異なる空間分布を持っており、電子密度が化学結合に対応している。そのため、光電子スペクトルと化学結合を対応づけることができ、光電子スペクトルの変化から、化学反応に伴う分子構造の変化を議論することができる。光電子スペクトルは、分子構造の指紋といえる。例えば、図2は、1,2-ブタジエンの光電子スペクトルと分子軌道への帰属を示す。C-C単結合は、おもに14 eV程度の軌道エネルギーをもつ分子軌道により構成されていることがわかる。4節で紹介するが、光励起によりC-C単結合が切断することが分かっている。14 eV付近の分子軌道を観測することにより、C-C単結合が切断することを、結合長程度の空間分解能で観測することができた<sup>5)</sup>。

これまで、紫外レーザー光をつかった光電子分光は盛んに研究されてきた。高光子エネルギーをもつ高次高調波の登場により、深い複数の分子軌道をフェムト秒からアト秒の時間分解能で初めて観測することが可能となる。それにより、分子内の「何処」で化学反応が起こるか、という新しい情報を得ることができる。現時点では、我々の装置では気相分子の測定しか行えないが、真空装置、測定系を固体測定に対応できるようにすることで、ゴム材料の評価を行えると考えている。

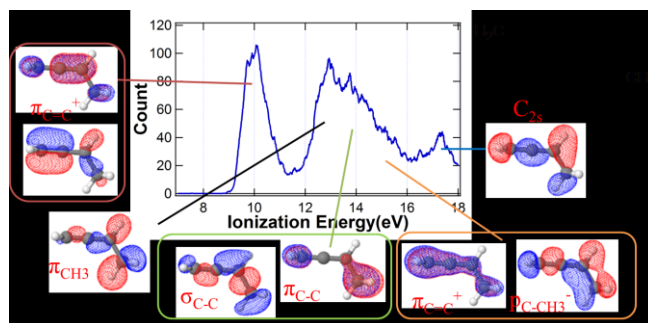


図2：1,2-ブタジエンの光電子スペクトルとその分子軌道への帰属

## 2. 1,3-ブタジエンにおける超高速緩和ダイナミクス<sup>6)</sup>

最初に、我々が高調波光源を用いた時間分解光電子分光を適用したのは、1,3-ブタジエン (Fig. 5 挿入図) である。1,3-ブタジエンは、基礎化学の観点からは最も小さい $\pi$ 電子が共役した分子である。 $\pi$ 電子が共役した分子系は、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。特に、吸収したエネルギーは発光過程で失うことなく伝達されるので、励起状態の無輻射緩和過程は興味もたれている。1,3-ブタジエンはそのモデルケースとなりうる分子である。工業化学の観点からは、1,3-ブタジエンは合成ゴムの原材料である。光励起後の緩和過程を観測することにより、ゴムの光劣化の機構解明に寄与することを期待している。

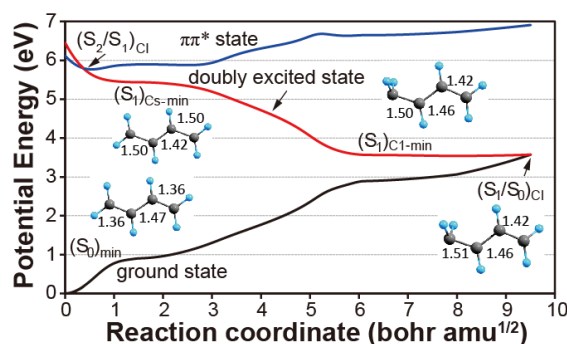


図3 量子化学計算で求められた反応座標に沿った1,3-ブタジエンのポテンシャル曲線。赤線、青線、黒線はそれぞれ二電子励起状態、 $\pi\pi^*$ 状態、基底状態をあらわす。挿入図の分子構造に示したのはÅの結合長である。

図3に量子化学計算による1,3-ブタジエンの反応座標にそったポテンシャル曲線と各点における分子構造を示す。本研究では $S_2$  ( $2^1A_g$ ) 状態へ二光子励起した。励起後、2つの円錐交差を経て基底状態へ緩和することを示している。末端の水素原子が基底状態では平面にあるが、 $S_1$ と $S_0$ 間の円錐交差においては、その面に垂直方向に分布しているのが注目される。

図4に光電子スペクトログラムを示す。ここでは、2つの特徴を挙げたい。1) 光励起と共に全体の光電子強度がさがったが、400 fsまでにはその強度はほぼ回復した。回復の時定数は、最高被占有軌道 (HOMO) で $70 \pm 8$  fsである。2) 遅延時間0 fs, イオン化エネルギー $-7$  eV付近に、寿命 $55 \pm 8$  fsの励起状態からの信号が観測された。

励起状態の寿命と基底状態の回復の時定数が近い値をとることから、基底状態が100 fs以内に基底状態へ緩和していると結論できる。また、図3のフランクコンドン状態と $(S_1)_{Cs-min}$ のイオン化エネルギーを計算したところ、それぞれ、7.0 eVと7.4 eVになった。これらの値は、実験で観測された励起状態のイオンエネルギーとほぼ一致しているので、フランクコンドン状態から $(S_1)_{Cs-min}$ にかけての状態を観測していると考えられる。

励起状態の寿命が数十フェムト秒であることは、過去の時間分解質量分析分光からも指摘されていた<sup>7)</sup>。しかし、イオンの観測のみでは、励起状態のエネルギー位置はわからない。また、基底状態へ緩和していることも自明ではない。光電子分光でエネルギー分解することにより初めてこれらの知見が得られる。

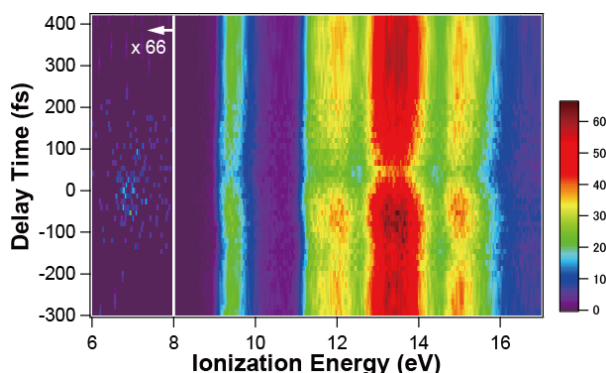


図4 1,3-butadieneの光電子スペクトログラム。イオン化エネルギーが8.0 eV 以下では孤光電子強度は66倍されている。

### 3. 1,2-ブタジエンにおける光解離と超高速緩和ダイナミクス<sup>5)</sup>

1,2-ブタジエン ( $CH_2=C=CH-CH_3$ ) は、1,3-ブタジエンの異性体であるが、 $\pi$ 電子が共役しない集積ジエンである。そのため化学的性質は大きく異なる。過去の研究により、193 nm 光で励起すると、 $CH_3+C_3H_3$  and  $C_4H_5+H$  の二つの解離過程があることが知られており、その分岐比は96:4である<sup>8)</sup>。メチルラジカル生成が主たる解離過程である。そのため、C-C単結合断裂にともなう化学結合の変化を光電子分光により観測することを主たる目的とし、この分子の研究を行った。励起は1,3-ブタジエンと同様、400 nmの二光子吸収過程で、プローブはチタンサファイアレーザーの19次高調波である。

図5aに1,2-ブタジエンと解離して生成するpropargylラジカル ( $C_3H_3$ ) とメチルラジカル ( $CH_3$ ) の量子化学計算による軌道エネルギー、図5bに時間分解光電子スペクトル、図5cに光電子差スペクトログラムを示す。時間分解光電子スペクトルの大きな特徴として、励起後、14 eV付近の光電子量が1 nsの時間スケールで徐々に減少していることが挙げられる。減少している部分は、図2に示したようにC-C単結合を形成している分子軌道からの光電子が主である。また、図5に示したように、解離後のpropargylラジカルとメチルラジカルでは13~14 eVに分子軌道が存在しない。また、図5cの差スペクトログラムにおいて、HOMO軌道が400 ps以前は低エネルギー側へ、400 ps以降は高エネルギー側へシフトしていることが分かる。これは、図5aにおけるpropargylラジカルのHOMOエネルギーのシフトと定性的に一致している。これらの実験と量子化学計算から、光電子スペクトルは、光励起後C-C単結合が断裂している過程を表していると考えられる。光電子量の時間依存性から、 $1.1 \pm 0.2$  nsの時定数で断裂している。このように、時間分解光電子分光により、分子内における断裂箇所を特定することができる。このことを利用すると、アト秒・フェムト秒の時間分解能で解離を起こさない光異性化のダイナミクスを化学結合の変化を観測しながらオングストロームの空間分解能で議論できることになる。

ピコ秒のダイナミクスに至る前のフェムト秒のダイナミクスを図6に示す。1,3-ブタジエンとは異なり、光励起後、光電子量の振動が観測された。図6bは、7 eV付近に観測された励起状態からの光電子の時間依存性と、HOMOの強度をプロットした。励起状態の寿命は、 $37 \pm 15$  fsであった。振動のため、HOMOに明確な立ち上がりは観測されてなかつ

たが、同じ時定数で基底状態に緩和していると考えている。HOMO の振動は主に  $195\text{ cm}^{-1}$  の振動からなっている。これは、量子化学計算から得られる振動モードにより説明される。

光励起により引き起こされる光電子量が振動する機構は、光励起により誘起された分子振動と電子状態との振電相互作用によるものと考えている。励起状態と基底状態では安定構造が異なるため、励起状態の高速緩和は分子振動をコヒーレントに励起したことになる。異なる振動準位間の干渉により光電子量が時間と共に増減する現象が一般的である。しかし、使用している高調波のスペクトル幅が  $180\text{ meV}$  程度と広く  $195\text{ cm}^{-1}$  の振動を複数含む状況では、位相の違いが平均され、時間によらず一定値をとるはずである。実際は振動が観測されており、異なる機構で振動が現れていると考えられる。振電相互作用下では、遷移双極子モーメントは分子振動の周波数で振動する項 (Hertzberg-Teller 項) を含む<sup>9)</sup>。我々は、この項により光励起後、基底状態にコヒーレントに生成された分子振動が光イオン化確率を変調していると考えている。

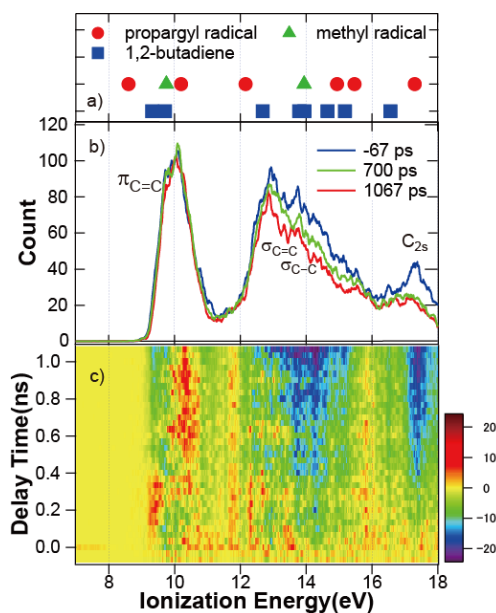


図 5 a) propargyl ラジカル (●), メチルラジカル (▲), 1,2-ブタジエン (■) の量子化学計算により求められた軌道エネルギー。 b) 1,2-ブタジエンの -67 (青), 700 (緑), and 1067 (赤) ps における時間分解光電子スペクトル。 c) 1,2-ブタジエンの差光電子スペクトログラム。

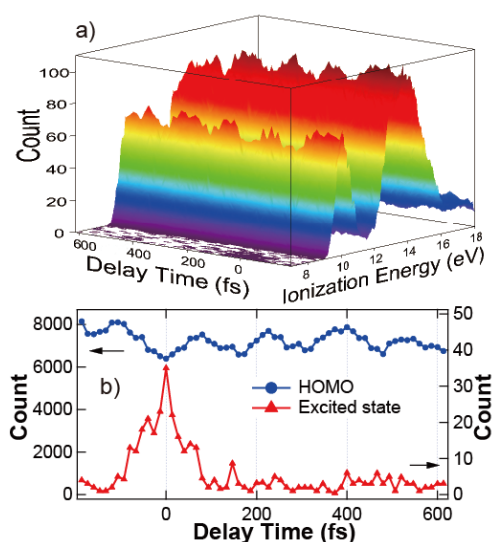


図 6 a) フェムト秒領域の 1,2-ブタジエンの光電子スペクトルの 3 次元表示。 b)  $9.23\sim 11.25\text{ eV}$  で積分した HOMO の強度 (●) と  $6.28\sim 8.41\text{ eV}$  で積分した励起状態強度 (▲) の時間依存性。



#### 4. まとめ

本研究を通して、我々が開発した高調波光源が時間分解分光への応用できる光量と安定性を持つ、ことを明らかにした。現時点で、論文公表まで至った分子の研究は 2 例である。2 例とも、*J. Phys. Chem. Lett.*誌（インパクトファクター7.458）に掲載され、注目度が高い研究となった。紫外光を用いた光電子分光や時間分解質量分析法では観測できなかった現象である。短波長の高次高調波光源により初めて可能となった、独自性の高い結果である。

現在、単一次数高調波光源を使うことができるのは、世界でも我々の他に 1, 2 箇所である。そのため、我々の研究に対する注目度は高い。優位性を持っている現在、更に様々な分子の反応ダイナミクスを研究していく。特に、分子軌道の電子局在を利用して、光異性化ダイナミクスをオングストロームの空間分解能で観測できることを期待している。これは、ゴム材料における結合変化の観測にも応用できると考えられる。将来的には、固体系への光源の応用を目指す。また、基礎化学の面では、選択則の縛りが少ない光電子分光は、遷移状態や円錐交差などの観測に適している。特に後者は、これまで観測された例はないと思われる。さらに、レーザー装置、測定系の性能を向上させ、新たな現象の発見解明につとめる。

#### 参考文献

- 1) P. Villoresi: *Appl. Opt.* **38** (1999) 6040.
- 2) M. Ito, Y. Kataoka, T. Okamoto, M. Yamashita, and T. Sekikawa: *Opt. Express* **18** (2010) 6071.
- 3) H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa: *Opt. Express* **20** (2012) 3725.
- 4) Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, N. Minezawa, and K. Morokuma: *J. Chem. Theory Comput.* **9** (2013) 4116.
- 5) R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma: *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 2463.
- 6) A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu: *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 1760.
- 7) F. Assenmacher, M. Gutmann, G. Hohlneicher, V. Stert, and W. Radloff: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 2981.
- 8) J. C. Robinson, W. Sun, S. A. Harris, F. Qi, and D. M. Neumark: *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 8359.
- 9) P. Atkins, and R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Forth ed.; Oxford Univesity Press: Oxford, 2005.