

## 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

北大院工<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 東工大・応セラ研<sup>3</sup>°飯窪亮<sup>1</sup>, 藤原丈久<sup>1</sup>, 関川太郎<sup>1</sup>, 原渕祐<sup>2</sup>, 佐藤壮太<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>2</sup>, 萱沼洋輔<sup>3</sup>Dynamics of photochemical reaction in 1,2-butadiene  
studied by time-resolved photoelectron spectroscopyDept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, MSL Tokyo Inst. Tech.<sup>3</sup>°R. Iikubo<sup>1</sup>, T. Fujiwara<sup>1</sup>, T. Sekikawa<sup>1</sup>, Y. Harabuchi<sup>2</sup>, S. Satoh<sup>2</sup>, T. Taketsugu<sup>2</sup>, and Y. Kayanuma<sup>3</sup>

## 【序論】

分子は分子軌道(MO)ごとに異なるイオン化エネルギーを持ち、高光子エネルギーの光を用いた光電子分光は複数のMOを同時に観測できる。また、MOの電子分布は分子中の個々の化学結合と関連づけられる。故に、XUV超短パルス光をプローブ光とした時間分解光電子分光は化学反応中に起きる分子の構造変化(分子中の個々の化学結合変化)を詳細に観測でき、分子の光化学反応ダイナミクスを解明するのに新たな視点を与える。これは、これまで可視・紫外光により行われていた時間分解光電子分光と異なる特徴であり、新しい手法である。

## 【実験方法と目的】

我々は、光源としてTi:sapphireレーザー(800nm・30fs・1kHz)を用いて、その第2次高調波(400nm:3.1eV)をポンプ光とし、また、これまでに開発した時間遅延補償分光器により超短パルスかつ単一の次数(19次・42nm:29.5eV)の高次高調波をプローブ光とする時間分解光電子分光測定系を実現した。この系では18eV以上の広帯域の光電子スペクトルが測定可能なので、複数のMOの時間変化を同時に観測できる。

今回、我々は集積ジエン系分子である1,2-ブタジエン( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ )の光化学反応ダイナミクスに注目した。1,2-ブタジエンは、193nmの紫外光を照射されると、2つの光解離反応経路( $\text{CH}_3+\text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5+\text{H}$ )があり、その反応分岐比( $\text{CH}_3+\text{C}_3\text{H}_3 : \text{C}_4\text{H}_5+\text{H}$ )は96 : 4である[1]。また、どちらの光解離反応も基底状態へ緩和した後に起こる[1]。そこで我々は、1,2-ブタジエンの光解離反応ダイナミクスおよび光解離反応が起こる前の基底状態へ緩和するダイナミクスを解明するために、高次高調波をプローブ光とする時間分解光電子分光測定系を用いてピコ秒領域およびフェムト秒領域でそれぞれ1,2-ブタジエンの時間分解光電子分光の研究を行った[2]。

## 【ピコ秒領域の実験結果と考察】

まず、1,2-ブタジエンとプロパギルラジカル( $\text{C}_3\text{H}_3$ )の量子化学計算(LC-BOP/cc-pVDZ level)より求めたMOを図1 a),b)として示す。次に、1,2-ブタジエン、プロパギルラジカル、メチルラジカル( $\text{CH}_3$ )の軌道エネルギーの量子化学計算結果(LC-BOP/cc-pVDZ level)および本実験結果として図2 a)~d)を示す。注目されるのは、MOごとに異なるダイナミクスを示す点である。図1 a),b)お

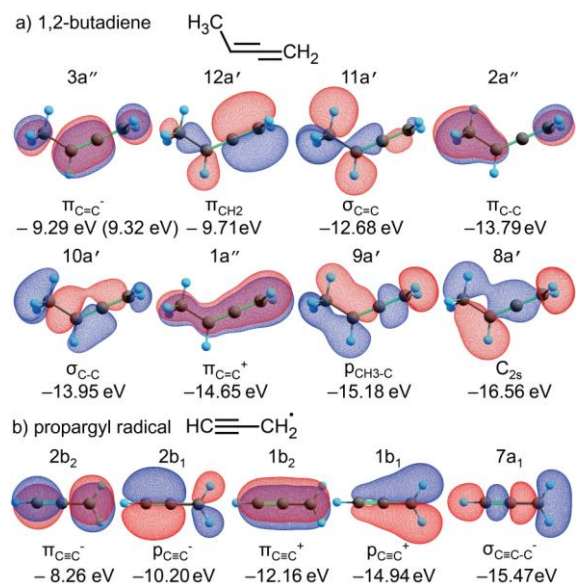


図1: (a) 1,2-ブタジエンと  
(b) プロパギルラジカルのMOと構造式

よび図2 b),c)より, 最高被占有軌道(HOMO)のC=Cの $\pi$ 結合に由来する軌道 $\pi_{C=C}$ とイオン化エネルギー13 eV付近のC=Cの $\sigma$ 結合に由来する軌道 $\sigma_{C=C}$ のスペクトルに比べ, イオン化エネルギー14 eV付近のC-Cの $\sigma$ 結合に由来する軌道 $\sigma_{C-C}$ と炭素の2s軌道に由来する $C_{2s}$ が時間とともに減衰している. これは,  $\sigma_{C-C}$ と $C_{2s}$ はともにC-C結合に電子分布をもっており, 単結合の開裂により減少していると考えられる. また, 図2 d)より, この光解離に要する時間の統計平均は孤立した $C_{2s}$ の時間依存性から求めることができ, 1.1 nsと見積もられる. 以上より, 本実験においても1,2-ブタジエンの光解離反応ダイナミクスが観測できた.

### 【フェムト秒領域の実験結果と考察】

本実験結果として図3 a)~c)を示す. 図3 a)において7eV付近に短寿命状態が観測され, 図3 b)に各状態の光電子強度の時間依存性を示す. 短寿命状態は, 理論計算より第一励起状態と基底状態の交差領域付近の状態と帰属され, 光励起後, 1,2-ブタジエンは超高速( $37 \pm 15$  fs)で基底状態へ緩和することがわかる. また, 図3 a),b)より10eV付近のHOMOと14eV付近のMOの強度が振動している. この振動は $195\text{cm}^{-1}$ の周波数をもち, 1,2-ブタジエンの基底状態でのC=C=C変角振動[3]に相当する(図3 c)). 光電子強度の振動はMO内で同位相であることから, Herzberg-Teller coupling[4]により1,2-ブタジエンのイオン化確率がC=C=C変角振動の周期で変調されている, と考えている. 以上より, 1,2-ブタジエンは光励起(400nmの2光子励起)されると $195\text{cm}^{-1}$ のC=C=C変角振動が誘起され, その後37 fsで基底状態へ超高速緩和し, Herzberg-Teller couplingによりイオン化確率がC=C=C変角振動の周期で振動する, と考えられる.

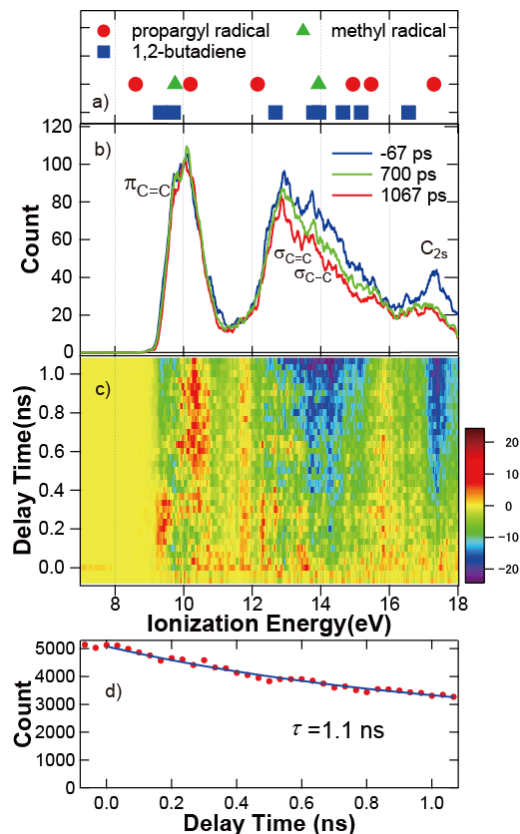


図2 : (a) 1,2-ブタジエン,  $C_3H_3$ ,  $CH_3$  のイオン化エネルギー  
(b) 特定の遅延時間での光電子スペクトル  
(c) 時間分解光電子差スペクトル  
(d)  $C_{2s}$ (17.16~17.43 eV)の積分光電子強度の時間依存性

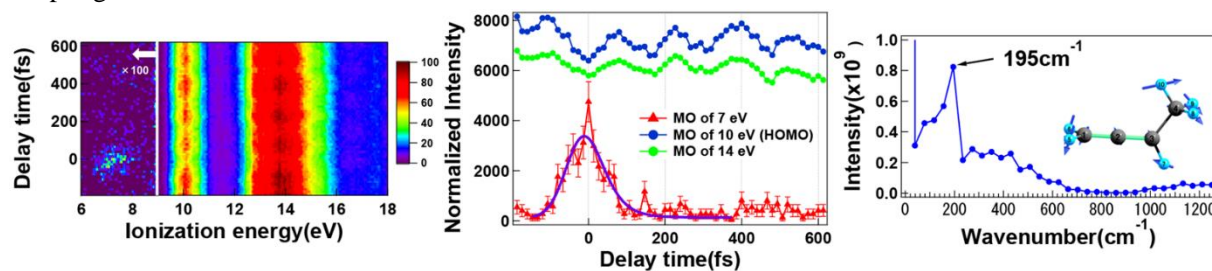


図3 : (a) 時間分解光電子スペクトル  
(b) 各 MO の積分光電子強度の時間依存性  
(c) (b)における HOMO のフーリエ変換スペクトルと C=C=C 変角振動モード

- [1] J. C. Robinson et al. *J. Chem. Phys.* **115**, 8359 (2001).  
 [2] R. Iikubo et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2463 (2015).  
 [3] S. Bell et al. *Spectrochimica Acta.* **45A**, 479 (1989).  
 [4] K. Ishii et al. *J. Phys. Chem. A.* **112**, 2219(2008).