

1A05

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

北大院工¹, 北大院理², 量研機構・関西研³

○天宅建晴¹, 跡部龍之介¹, 荒木孝太郎¹, 関川太郎¹, 佐藤壮太², 原洩祐², 武次徹也², 赤木浩³, 板倉隆二³

The study of substituent effects in conjugated dienes by time resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.², QST KPSI³

○T.Tentaku¹, R.Atobe¹, K.Araki¹, T.Sekikawa¹, S.Sato², Y.Harabuchi², T.Taketsugu², H.Akagi³, R.Itakura³

【序論】1,3-ブタジエン(BD)は、光捕集機能を持つ共役系ポリエンの中で最も単純な構造をしている。そのため、光合成や視覚などの現象を根本から理解する上で重要な物質として、過去に多くの研究がなされている。過去に我々は、時間分解光電子分光(TRPES)測定によって励起状態から円錐交差(CI)を通り、超高速で基底状態に失活する様子を観測した[1]。その際、最もエネルギー的に有利なCI構造は、図1のように片側の水素が立ち上がり、非対称にねじれた構造となることが理論計算から明らかになっている。

そこで我々は、このBDの、CI構造において大きな構造変化を示すH原子をメチル基に置換した、1,3-ペンタジエン(PD)及び2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン(DH)に注目した(図2)。メチル置換により、末端部分の質量と、立体反発の効果を変化させ、共役系ジエンにおける置換基による超高速失活機構を制御することを目指した。本研究では、PDおよびDHのTRPES測定を行い、これらの分子の失活機構を実験的に観測した。

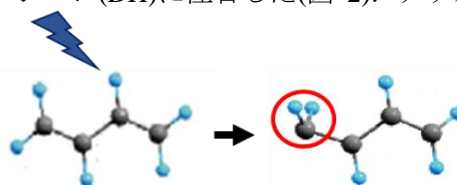


図1. 1,3-ブタジエンの円錐交差での分子構造

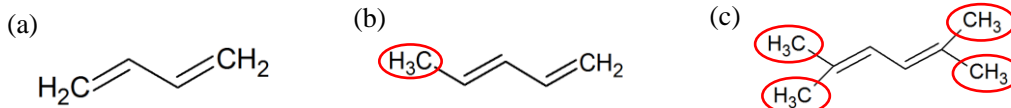


図2.(a)1,3-ブタジエン, (b)1,3-ペンタジエン, (c)2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンの構造式

【実験】本研究で用いたTRPESの実験系の概略図を図3に示す[2,3]。基本波をTi:sapphire(800 nm・30 fs・1 kHz)とし、その第2次高調波(400 nm:3.1 eV)をポンプ光として用いた。これより、分子を2光子励起することで暗状態への遷移が可能となる。また、プローブ光として高次高調波(19次・42 nm:29.5 eV)を用いた。このような、高い光子エネルギーを持つ光源をプローブ光として用いることで、イオン化エネルギーの高い分子軌道まで観測することができ、分子の構造変化を詳細に捉えることができる。

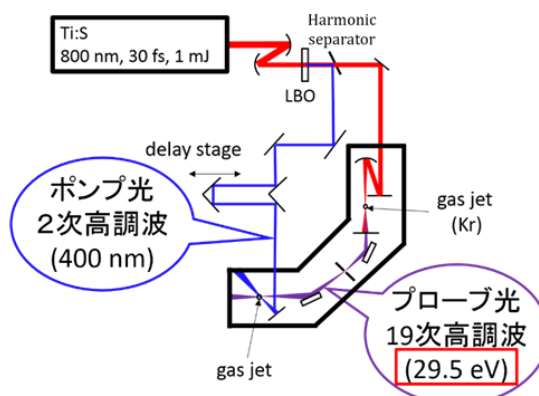


図3.実験系の概略図

【結果と考察】TRPESによって得られたPDとHDの時間分解光電子スペクトルを、それぞれ図4と図6に示す。まず、PDの結果について述べる。時間ゼロ付近において、6eVあたりに励起状態と思われる信号が観測された(図中非表示)。この信号の時間依存性を示すため、5.48~6.59 eVのスペクトル強度の時間依存性を図5(●)に示す。これより、時定数 42 ± 26 fs で励起状態から失活していると分かった。また、図4より、スペクトルの形にほとんど変化は見られないが、14 eVあたりの強度がわずかに減少していることが見て取れる。この強度の時間依存性を見るために、

12.85~15.32 eV の積分強度の時間依存性を、図 5(▲)に示す。図 5 より、この範囲のスペクトル強度の減少は、励起状態の失活後に観測され、励起後 200 fs 程度で起こっているが分かる。また、変化後も元の強度から 1 割程度しか減少していない。このことより、PD は励起状態から基底状態に超高速で失活した後、異性化や解離はせず、高振動状態になっていると考えられる。

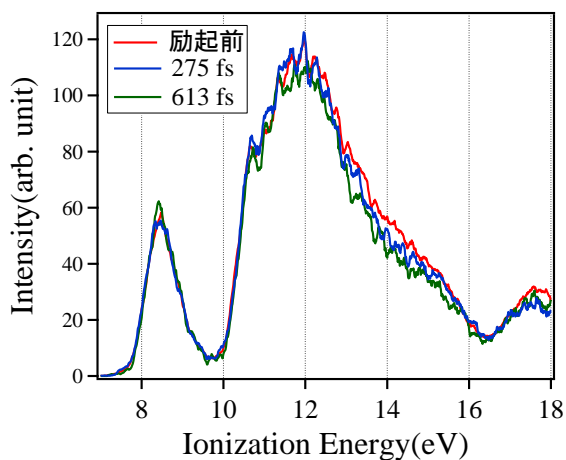


図 4. 1,3-ペンタジエンの光電子スペクトルの時間発展

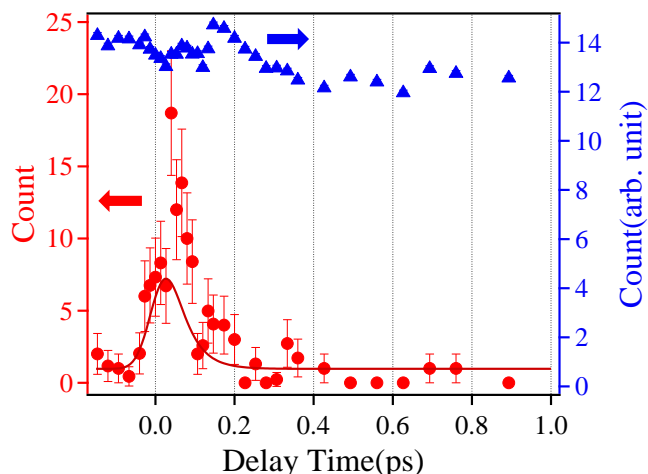


図 5. 1,3-ペンタジエンの励起状態の信号(●)と 12.05~15.17 eV の積分強度(▲)の時間依存性

次に、DH について述べる。時間ゼロ付近において、5 eV あたりに励起状態と思われる信号が観測された(図中非表示)。図 7(●)に 4.31~6.22 eV の積分強度の時間依存性を示す。この結果から、時定数 59 ± 31 fs で緩和していることが分かった。また、図 6 の光電子スペクトルより、12 eV あたりの光電子強度が大きく減少し、元に戻らないことが確認された。PD と比較しても、スペクトルの形が大きく変わっていることが分かる。11.09~13.42 eV の積分強度の時間依存性を図 7(▲)に示す。これより、光電子強度の減少は時定数 246 fs で起こっていることが分かった。これらの結果から、DH は基底状態には超高速で失活せず、励起状態に存在し続けるか、異性化などの構造変化をしていると考えている。講演では、時間分解質量分析分光[4]と量子化学計算による結果を対応付け、共役系ジエンの置換体における励起緩和ダイナミクスの違いを詳細に述べる。

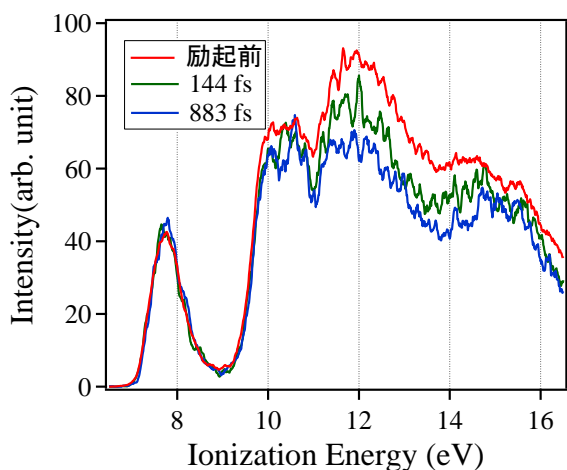


図 6. 2,5-ジエチル-2,4-ヘキサジエンの光電子スペクトルの時間発展

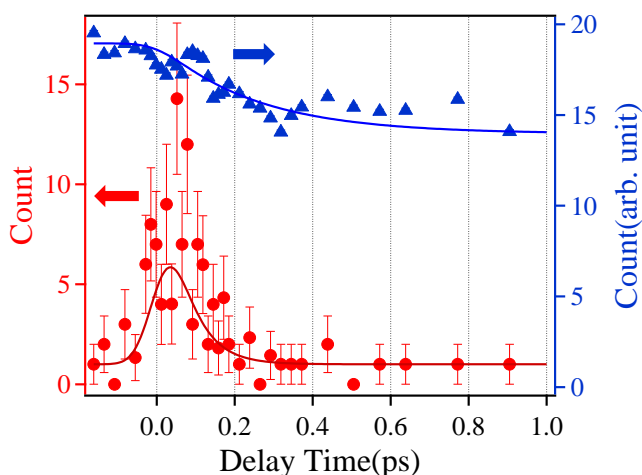


図 7. 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンの励起状態の信号(●)と 11.09~13.42 eV の積分強度(▲)の時間依存性

- [1] A. Makida, *et al*, J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1760
 [2] R. Iikubo, *et al*, J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 2463
 [3] R. Iikubo, *et al*, Faraday Discuss. DOI: 10.1039/C6FD00063K
 [4] 跡部龍之介, 他 第 10 回分子科学討論会, 3P011(神戸)