

3P011

フェムト秒時間分解質量分析による共役系ジエンの光励起緩和ダイナミクスの観測

北大院・工¹, 北大院・理², 量研機構・関西研³

○跡部 龍之介¹, 天宅 建晴¹, 関川 太郎¹, 佐藤 壮太², 原渕 祐², 武次 徹也², 赤木 浩³, 板倉 隆二³

Relaxation dynamics in conjugated diene systems studied by femtosecond time-resolved mass spectrometry

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

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

[序論] 我々は時間分解光電子分光による1,3-butadiene(BD)の光励起緩和ダイナミクスを観測した[1]。フランクコンドン状態から構造緩和した 2^1A_g 状態を経て、基底状態(1^1B_u)に時定数55 fsで緩和した。理論計算によると、構造緩和した 2^1A_g 状態と基底状態のポテンシャル面が交差する円錐交差を經由して高速緩和する。BDの最も安定な円錐交差における分子構造は、末端H原子が平面性を崩す方向に立ち上がり、末端C原子がピラミダル構造を取る。そこで、BDの末端H原子をメチル基に置換することにより緩和機構が変わる置換基効果が見られるのではないかと考えた。メチル基は水素原子より重いいため、反応ダイナミクスの変化が期待される。また、メチル基の立体反発により励起状態における構造変化が制限されることが期待される。今回は、BDの末端H原子をメチル基に置換したtrans-1,3-pentadiene(PD、質量数68)と2,5-dimethyl-2,4-hexadiene(DH、質量数110)を取り上げ、時間分解質量分析法により光励起緩和ダイナミクスを観測した。本実験は、光解離の情報を与える点で時間分解光電子分光の結果[2]と相補的である。

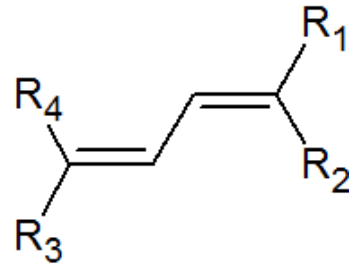


図1 : 1,3-butadiene 誘導体の構造式
1,3-butadiene は $R_{1,2,3,4} = H$ 。
trans-1,3-pentadiene は $R_1 = CH_3$, $R_{2,3,4} = H$ 。
2,5-dimethyl-2,4-hexadiene は $R_{1,2,3,4} = CH_3$ 。

[手法] PD と DH の光励起緩和ダイナミクスを時間分解質量分析法で観測した。光源としてTi:sapphire レーザー(中心波長800nm・繰り返し周波数1kHz)を用いた。第2次高調波(400nm:3.1eV)を励起光とし、2光子吸収により励起する。また、基本波をプローブ光とし、試料は真空槽へのもれ出し分子線をスキマーによりコリメートした。測定系の応答関数は400nmと800nm間の交差相関関数を用いた。半値全幅はガウス関数を仮定して、85fsであった。

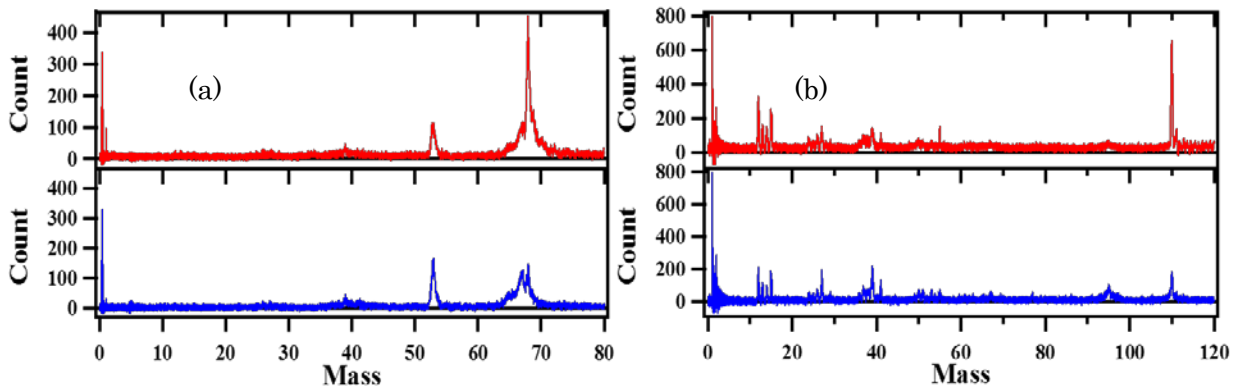


図2 : イオンの質量スペクトル (a) trans-1,3-pentadiene、(b) 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene
上段(赤色)がプローブ光のみ、下段(青色)が励起光のみを照射した結果である。

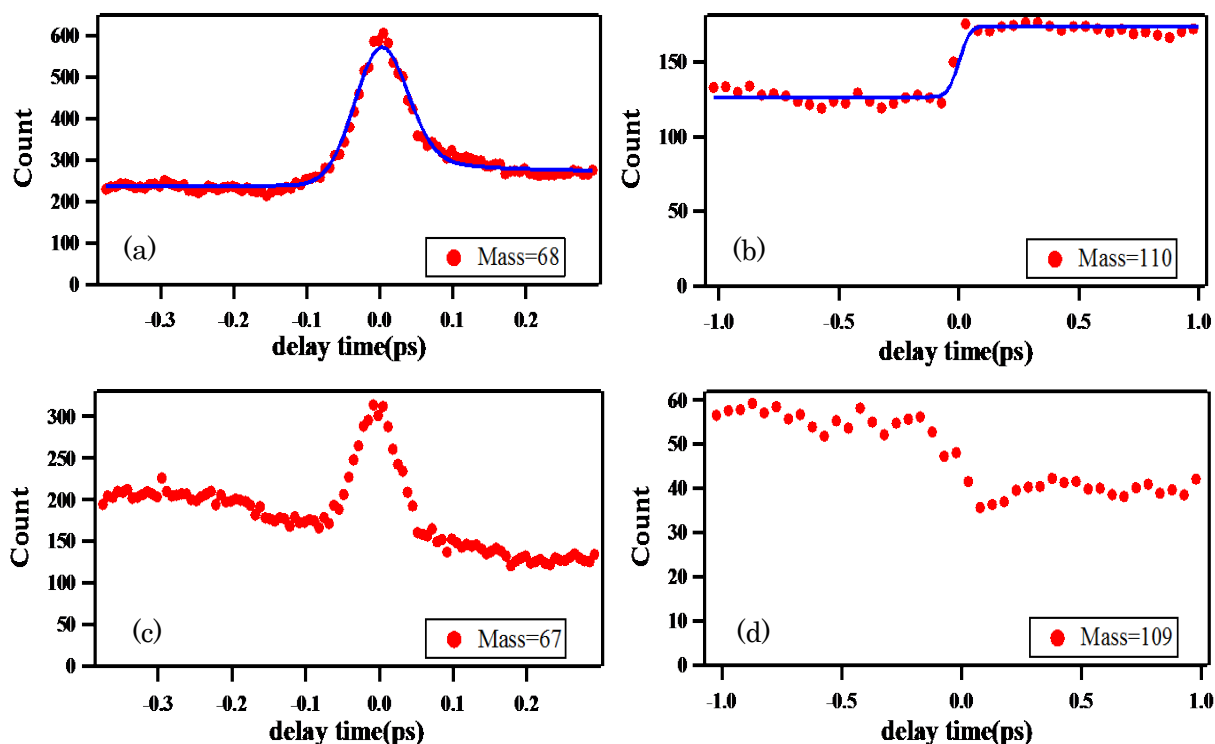


図3：時間分解質量分析で測定した2つの分子におけるイオンの時間変化

(a) PD 質量数 68、(b) DH 質量数 110、(c) PD 質量数 67、(d)DH 質量数 109

[結果と考察] 図2に励起光とプローブ光による質量分析スペクトルを示す。両分子とも800nmによって、主にイオン化することが分かる。図3(a)(b)には一価イオンの生成量の時間依存性を示す。図3(c)(d)は、水素原子が1つ解離した一価イオンの場合を示す。

PDの一価イオンは時間ゼロ付近に、2色のレーザー電場が重なることによる電場増強効果(コヒーレントスパイク)が大きく現れた後、時定数 95 ± 18 fsで緩和し、励起後のイオン化収率は1割程度増えただけである。一方、DHは時間分解能でイオンの生成量が増し、観測した1 psまではほぼ一定である。また、イオンの生成量は励起光により3割以上増す。一方、図3(c)(d)に示すように、解離種はPD、DHともに光励起により生成量が下がることから、光励起による解離の確率は低いと考えられる。

以上の結果より、各分子の緩和ダイナミクスを考察する。PDはコヒーレントスパイクに比べ励起後のイオン収率が小さいことから時定数 95 ± 18 fsで、基底状態へ緩和していると考えられる。1割ほど生成量が増えるのは、緩和後高い振動励起状態にいるためと考える。なお、図3(a)中の実線は、瞬時応答を表わしたガウス関数と、緩和を表わす指数関数と、イオン化を表わすステップ関数の足し合わせを用いてフィッティングを行った結果である。一方、DHはそのまま励起状態にとどまるか、励起後に異性化することによりイオン化確率が上がっていると考えられる。

以上より、PDとDHでは、置換基効果により緩和ダイナミクスが変化する様子が観測された。当日は、時間分解光電子分光と理論計算の結果を含めて議論する。

参考文献

- [1] A. Makida *et. al.*, J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1760
- [2] 天宅建晴他 第10回分子科学討論会 1A05 (2016)