

## 高次高調波パルスを利用した時間分解光電子分光による 1,3-ブタジエンの光異性化実時間計測

### Real-time probing of photoisomerization of 1,3-butadiene by time-resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses

北大院工, °藤原 丈久, 榎田歩, 関川 太郎

Hokkaido Univ. °Takehisa Fujiwara, Ayumu Makida, and Taro Sekikawa

E-mail: t-fujiwara@eng.hokudai.ac.jp

もっとも単純な共役ポリエンである1,3-ブタジエンの光物理および光化学は実験的にも理論的にも広く研究されてきた。その理由の一つは、生体分子が太陽光を光エネルギーとして吸収するためのアンテナとなる発色団を、共役系が形成することである。そのため、共役ポリエンでの光励起によるエネルギー移動の研究は意義深い。1,3-ブタジエンは、そのための最も単純な系として注目されている。

これまでの1,3-ブタジエンの緩和過程の研究によると、 $^1B_u$  状態に励起された電子は、擬円錐交差を通過して $2^1A_g$  状態経由で $1^1A_g$  状態に100fsで緩和する[1]。またイオン分光によれば、1,3-ブタジエンは $1^1A_g$  状態に緩和後、5つのチャンネルを通過して光フラグメントに解離する[2]。しかし、光イオン化の光源として用いられた光源の時間分解能がナノ秒スケールであったために、光解離過程のダイナミクスは、明らかにされていなかった。光解離過程のダイナミクスを観測するためには、フェムト秒からアト秒にも達する高い時間分解能を持つ高次高調波パルスを用いた時間分解光電子分光(TRPES)を行うことが効果的である。

今回、我々は、TRPESにより光励起後ピコ秒領域で1,3-ブタジエンの分子構造が大きく変わることを発見したので報告する。実験系は次のとおりである：チタンサファイアレーザー(パルス幅30fs, パルスエネルギー1.0 mJ, 中心波長800 nm, 繰り返し周波数1 kHz)を光源として用いて、2次高調波(400nm)をポンプ光に、時間補償分光器で取り出した19次高調波(42nm)を、プローブ光に利用した[3]。1,3-ブタジエンは二光子吸収によって $2^1A_g$ 状態に励起される。

遅延時間0,453ps,587psの光電子スペクトルを図1に示した。遅延時間453psでスペクトル形状が大きく変化し、587psでスペクトルがほ

とんど元に戻ることが観測された。453psで9eVから10eVの間のHOMOが高束縛エネルギー側にシフトし、 $\sigma_{C-C}$ バンドの相対強度が減少している。これらのスペクトル変化は、解離前の分子の光異性化によるものであると考えられる。参考文献[2]によると、可能性のある異性体は1,2-ブタジエンおよびシクロブテンである。1,2-ブタジエンの光電子スペクトルも図1に示した。1,2-ブタジエンのHOMOは453psでの異性体とほとんど同じであるが、1,2-ブタジエンでは11eVから12eVのバンドが存在する。これらのことから、现阶段では異性体がシクロブテンであると考えられ、分子軌道計算によって確認できると思われる。

励起後、基底状態への緩和にともない解放された余剰エネルギーは、振動モードに再分配され、高い振動励起状態が形成される。これがシクロブテンへ異性化する駆動力になっていると考えられる。

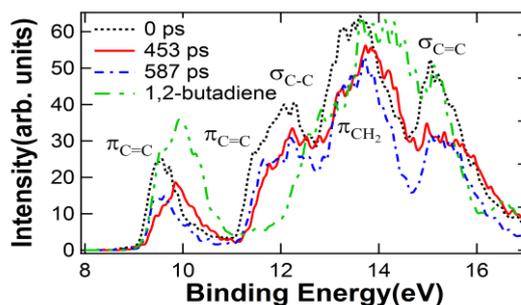


Fig. 1. Photoelectron spectra of 1,3-butadiene at delay times of 0 (dotted line), 453 (solid line), and 587 ps (dashed-dotted line). The two-dot chain line shows the spectrum of 1,2-butadiene.

#### References

- [1] W.Fuß, W.E.Schmid, and S.A. Trushin, *Chem.Phys.Lett* **342**,91-98(2001)
- [2] J. C. Robinson, S. A. Harris, W. S. Niels and D. M. Neumark *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10211-10224(2002)
- [3] H. Igarashi, A.Makida, M.Ito, and T.Sekikawa, *Opt. Express* **20**, 3725-3732(2012)