18p-PA4-2

1,2-butadiene における化学結合切断の実時間観測

Real-time observation of the chemical bond scission in 1,2-butadiene

北大院工 [1]，北大院理 [2]　○飯窪亮 [1]，藤原丈久 [1]，関川太郎 [1]，原渕祐 [2]，武次徹也 [2]

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ. [1], Dept. of Chem., Hokkaido Univ. [2],

°R. Iikubo[1], T. Fujiwara[1], T. Sekikawa[1], Y. Harabuchi[2], and T. Taketsugu[2]

E-mail: sekikawa@eng.hokudai.ac.jp

イオン化エネルギーは分子軌道エネルギーに対応し，その分子軌道の電子分布の濃淡は化学結合をあらわす．そのため，広帯域の光電子スペクトル測定により化学結合の種類と空間位置を独立に観測できる．光電子スペクトルは分子構造の指紋と考えられ，パルス光でプローブすることにより構造や化学反応の部位の時間変化に関する直接的な情報を得ることができる[1].

我々は，時間遅延補償分光器により 19 次高調波（29.5 eV）を取り出した時間分解光電子分光システムを用いて，1,2-butadiene の光解離($H_2C{=}C{=}CH{-}CH_3$ -> $CH{\equiv}C{-}CH_2$▪ + CH_3▪)にともなう化学結合の変化をフェムト秒からピコ秒の時間領域において研究した．18 eV 以上にわたる広帯域のスペクトルを観測し量子化学計算と比較し，特定の軌道の光電子スペクトルが減少することから結合の切断部位を明確に示すことができた．

図 1 はピコ秒領域の光電子スペクトルを示す. 注目されるのは，**分子軌道ごとに異なるダイナミクスを示す点**である．例えば，1) 最高被占有軌道（HOMO）のスペクトルに較べ，イオン化エネルギー14 eV 付近の C−C の σ 結合に由来する軌道 $\sigma_{C\text{-}C}$ と炭素の 2s 軌道に由来する C_{2s} が時間とともに減衰する点や，　2) 1 ns 付近で 15.5 eV 付近に新たな軌道が現れる点である．1)に関しては，$\sigma_{C\text{-}C}$ 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．2)は，量子化学計算によるとプロパギルラジカル（$CH{\equiv}C{-}CH_2$▪）の三重結合を構成する分子軌道が 15 eV 付近に現れると予測されており, 解離により生成したプロパギルラジカルが現れたと考えている. 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．これらの結果は，化学結合の状態を深い軌道の光電子分光により敏感に検出できることを示す．

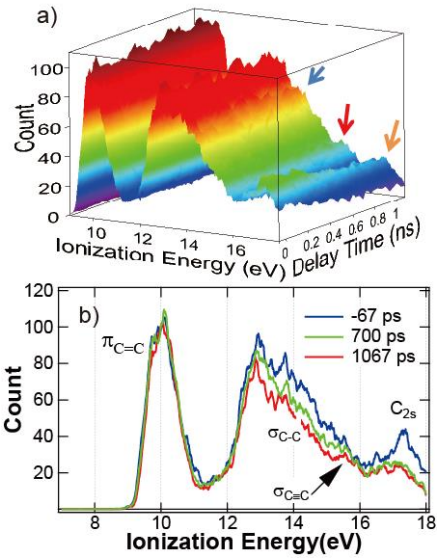

図 1

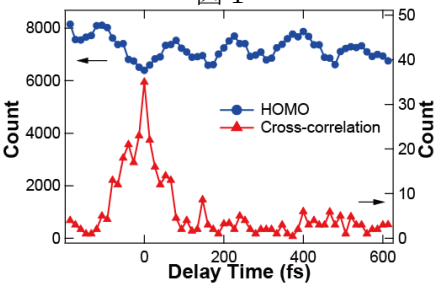

図 2

初期過程を調べるため，フェムト秒領域で計測した．図 2 は，400 nm の二光子励起後のフェムト秒領域での最高被占有軌道（HOMO）の光電子量と高調波と 400 nm 間の交差相関の光電子量の時間依存性を示す．励起後，195 cm^{-1} の振動が観測された．この周期は基底状態での C=C=C の変角振動にあたるので, 誘導ラマン過程により誘起された分子振動によると考えている．

[1] Makida et al. J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1760 (2014).

© 2014 年　応用物理学会