

1,3-シクロヘキサジエンの開環反応の観測

Observation of the ring opening reaction of 1,3-cyclohexadiene

北大院工¹, 北大院理² ○飯窪亮¹, 藤原丈久¹, 関川太郎¹, 原湊祐², 武次徹也²Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.²,○R. Iikubo¹, T. Fujiwara¹, T. Sekikawa¹, Y. Harabuchi², and T. Taketsugu²

E-mail: yssutasmskhkmmndnm13@ec.hokudai.ac.jp

分子は分子軌道ごとに異なるイオン化エネルギーを持つので、光電子分光は分子中の個々の分子軌道を同時に観測できる。また、分子軌道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個々の化学結合の生成・切断を見ているのと同様であり、光化学反応のダイナミクスを解明するのに新たな視点を与える。

我々はこれまでに開発した時間遅延補償分光器を用いて、超短パルスかつ単一の次数(19次: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、個々の分子軌道の時間変化を同時に観測できる。**[1]** 我々はこの系を用いて、1,3-シクロヘキサジエンの開環反応($\text{C}_6\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$)に伴う化学結合の変化をフェムト秒の時間領域で研究した。また、量子化学計算と比較することで個々の分子軌道の電子分布を確定させた。

図1はフェムト秒領域の光電子スペクトルの2次元マップと特定の遅延時間の光電子スペクトルを示す。注目すべきは、**(A)**10.5~12eV間の分子軌道と**(B)**12~14.5eVの分子軌道についてである。図1では、**(A)**はポンプ光で励起されて光電子量が減少し時間が経つにつれ回復し多少増加しているのに対して、**(B)**はポンプ光で励起されて光電子量が減少し時間が経ってもあまり回復していない。このことは、図2に示した**(A)**と**(B)**の積分光電子量の時間依存性に明確に表れている。図3に、量子化学計算により特定した**(A)**・**(B)**内それぞれに存在する主な分子軌道の電子分布を示す。**(B)**は、1,3-シクロヘキサジエンの π_{CH_2} 結合と σ_{CC} 結合という $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ 部分の結合による寄与が大きい分子軌道から成り立つ。対して**(A)**は、 $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ 部分の結合による寄与があまりない分子軌道から構成される。従って、**(A)**に対して**(B)**の光電子量が減少したままであるということは、1,3-シクロヘキサジエンの $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ 部分の化学結合が切断されたダイナミクスを観測できたとと言える。また、図2からそのダイナミクスは1ps以内に起こっていると推察できる。

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

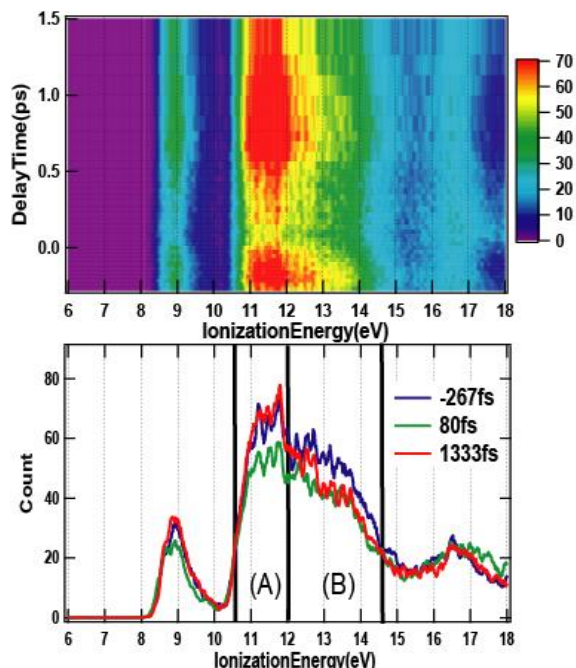


図 1

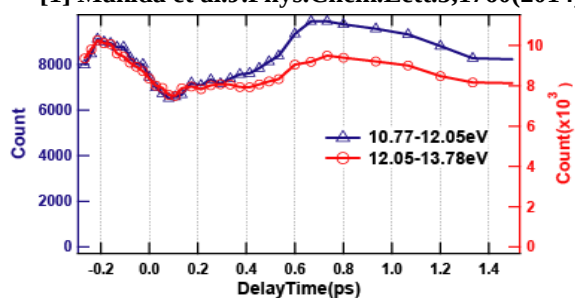


図 2

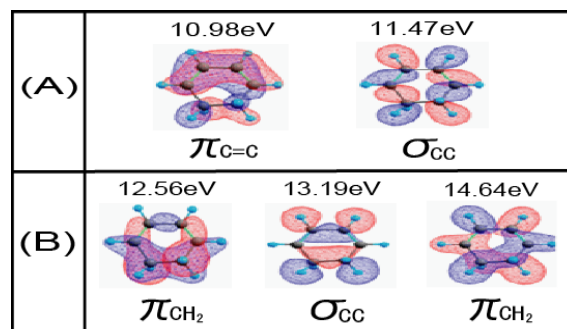


図 3