

17p-F7-4

1,3-butadiene における励起状態の超高速緩和の観測

Observation of ultrafast relaxation dynamics of 1,3-butadiene

北大院工¹, 北大院理² ◯関川 太郎¹, 榎田 歩¹, 原湊祐², 武次徹也²Dep. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dep. of Chem., Hokkaido Univ.²,◯T. Sekikawa¹, A. Makida¹, Y. Harabuchi², and T. Taketugu²

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

高次高調波による光電子分光は深い分子軌道を観測することができるため、分子の化学結合状態を実時間で観測することができる。紫外光で最高被占有軌道 (HOMO) のみをプローブしていたこれまでの時間分解光電子分光とは異なる情報を、高次高調波により得ることが可能となった。我々は時間遅延補償分光器により単一次数の高調波を取り出し、18 eV 以上にわたる広帯域をプローブする時間分解光電子分光システムを製作した。それを共役分子である 1,3-butadiene に適用し、励起後、基底状態が 20~120 fs の時定数で回復することを報告した (2013 年春応物)。今回、第一原理計算により電子状態を求めて実験結果を比較することにより、励起状態からの緩和過程の具体的描像を得たので報告する。

図 1 は光電子スペクトログラムである。時間原点、束縛エネルギー 7 eV 付近に短寿命の光電子を観測した。二光子吸収による光電子と考えるには HOMO とのエネルギー間隔 2.5 eV と励起光の 3.1 eV より狭く、時間依存性は 55 fs の時定数を示す (図 2)。そのため帰属が定まっていなかった。

図 2 はポテンシャル面上の最急降下経路に沿ったポテンシャルである。計算結果では、二光子吸収により二電子励起状態へ励起後、平面の $(S_1)_{C_s-min}$ 状態を経て一方の C=C 結合がねじれた $(S_1)_{C_1-min}$ 状態にいたる。この間には障壁はない。その後、円錐交差 $(S_1/S_0)_{C_1}$ を経て来て状態へ緩和すると考えられる。 $(S_1)_{C_s-min}$ 状態からの光電子は HOMO より 1.9 eV 離れたところに観測されると予測されるため、実験で 7 eV 付近に観測された準位を $(S_1)_{C_s-min}$ 状態と帰属することができる。障壁がない遷移状態のため寿命は短い。

さらに、束縛エネルギー 15 eV 付近にある σ_{C-C} に由来する分子軌道のみが励起後 400 fs において高束縛エネルギー側にシフトしていることが実験から分かっている。これは励起状態における構造変化に誘起された C=C 非対称伸縮振動により分子軌道エネルギーが変調されていることが計算より分かった。このように、高調波を用いて深い分子軌道を観測し理論計算と比較することにより、既存の光電子分光法では得られない知見を得ることができる。

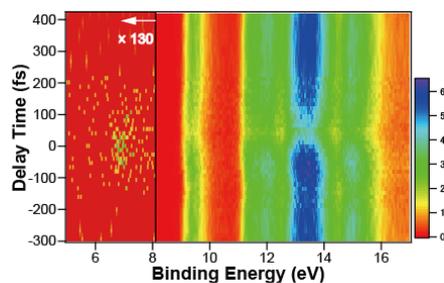


図 1

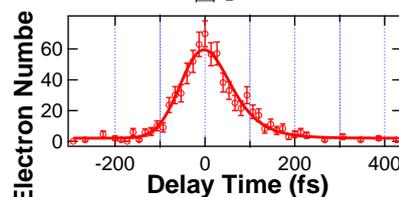


図 2

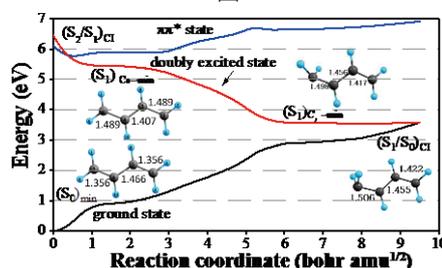


図 3