

共役系ジエンにおける超高速光励起緩和ダイナミクスの研究

Study of ultrafast excited-state relaxation dynamics of conjugated diene systems

北大院工¹ ○天宅建晴¹, 荒木孝太郎¹ 関川太郎¹

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹ °T.Tentaku¹, K.Araki¹, T.Sekikawa¹

E-mail: t-tentaku@eis.hokudai.ac.jp

共役ポリエンは、視覚や光合成などの生物界における基本的なプロセスを理解する上で重要な物質である。共役ポリエンの中で最も単純な構造の分子が1,3-butadiene(1,3-BD)であり、理論的にも実験的にも広く研究されている。我々はこれまでに、共役ジエンである1,3-butadieneと、集積ジエンである1,2-butadiene(1,2-BD)の、高次高調波を用いた時間分解光電子分光(TRPES)による、超高速光励起緩和ダイナミクスの実時間観測に成功している[1][2]。本研究では、1,3-BDの末端の水素をそれぞれメチル基(-CH₃)に置換した分子である、1,3-pentadiene (PD)と2,5-dimethyl-2,4-hexadiene (DH)のTRPESを行うことで、共役ジエンの置換基によって、励起緩和ダイナミクスにどのような変化が生じるのかを研究した。図1に各分子の構造式を示す。

図2と図4に、それぞれPDとDHの時間分解光電子スペクトルを示す。注目されるのは、1)PDは6.5 eV、DHは5.7 eVの時間0付近に、短寿命の励起状態による信号が観測された点、2)PDは14 eV、DHは12 eVの光電子数が励起直後から減少した点である。2)において減少が観測された分子軌道は、理論計算と比較すると、どちらもメチル基の単結合に由来する分子軌道が支配的である。(図2挿入図参照)また、メチル基が解離すると単結合の光電子数が減少する1,2-BDと同じ振る舞いである。そのため、今のところ、メチル基が解離していると考えている。また、図3と図5は、1)励起状態の信号と、2)スペクトルの減少部分の時間依存性を示している。励起状態の信号が観測されると光電子数が減少し始めることより、励起状態で解離していると考えている。このことは、基底状態に戻った後に解離する1,3-BDや1,2-BDとは大きく異なる点である。講演では、1,3-BD、PD、DHの3種類の光励起緩和ダイナミクスの違いについて詳しく述べる予定である。

[1]Makida et al.J.Phys.Chem.Lett.**5**,1760(2014). [2]Iikubo et al.J.Phys.Chem.Lett.**6**,2463(2015).

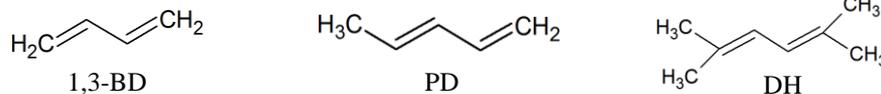


図1 1,3-butadiene(1,3-BD),1,3- pentadiene(PD), 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene(DH)の構造式

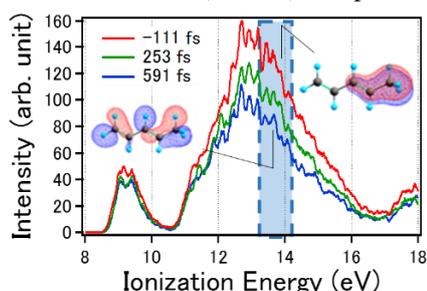


図2 PDの光電子スペクトル

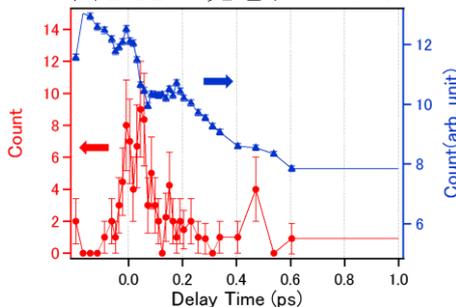


図3 5.6~7.39 eV(赤)と13.24~14.27 eV(青)の範囲でのスペクトルの積分値の時間依存性

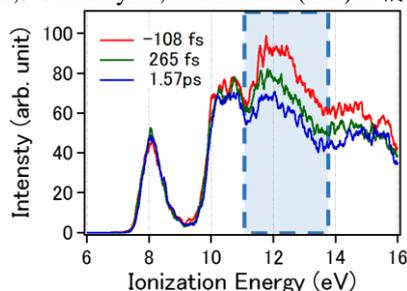


図4 DHの光電子スペクトル

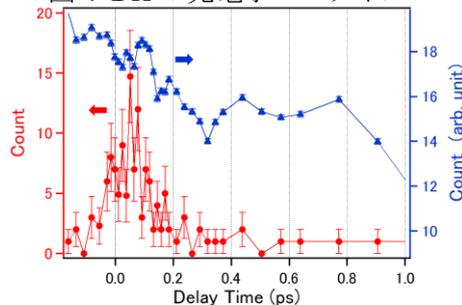


図5 4.81~6.72 eV(赤)と11.51~13.84 eV(青)の範囲でのスペクトルの積分値の時間依存性