

1,2-ブタジエンにおける超高速緩和ダイナミクスの研究

Study of ultrafast relaxation dynamics in 1,2-butadiene

北大院工¹, 北大院理², 東工大応セラ研³ ○飯窪亮¹, 藤原丈久¹, 関川太郎¹, 原渕祐²,
武次徹也², 萱沼洋輔³

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.², MSL Tokyo Inst. Tech.³

°R. Iikubo¹, T. Fujiwara¹, T. Sekikawa¹, Y. Harabuchi², T. Taketsugu², and Y. Kayanuma³

E-mail: yssutasmshkmmndnfm13@ec.hokudai.ac.jp

これまで、高調波の単一次数を取り出せる時間遅延補償分光器を開発し、高光子エネルギーの高調波をプローブ光として時間分解光電子分光を行うことにより、複数の分子軌道(MO)のダイナミクスを同時に観測できることを実現した。MO ごとに異なる電子空間分布をもつので、MO ごとのダイナミクスを比較することは分子の光化学反応の空間分解測定にも相当する。我々はこれを「時間分解分子軌道分光(TRMOS)」と提唱する。前回(2014 年秋)、TRMOS によって光励起後の1,2-ブタジエンは基底状態へ緩和した後、時定数 1.1 ns で C-C 結合の部位で解離することを報告した。今回さらにその初期過程を研究するため、フェムト秒領域で 1,2-ブタジエンのダイナミクスを観測した。光励起後の 1,2-ブタジエンは基底状態へ超高速緩和した後、複数の MO においてコヒーレントかつ同位相で振動した。測定条件は、400nm(3.1eV)による二光子励起(1,2-ブタジエンの第一励起状態へ励起)と 19 次高調波:42nm(29.5eV)によるプローブであり、時間分解能は 90fs 程度である。[1]

本実験結果として図 1, 2 を示す。図 1 において 7 eV 付近に短寿命状態が観測され、図 2 に各状態の光電子強度の時間依存性を示す。短寿命状態は、理論計算より第一励起状態と基底状態の交差領域付近の状態と帰属され、光励起後、1,2-ブタジエンは超高速で基底状態へ緩和することがわかる。また、図 1, 2 より 10 eV 付近の HOMO と 14 eV 付近の MO の強度が振動している。この振動は 195 cm⁻¹ の周波数をもち、1,2-ブタジエンの基底状態での C=C=C 変角振動[2]に相当する(図 3)。光電子強度の振動は MO 内で同位相であることから、Herzberg-Teller coupling[3]により 1,2-ブタジエンのイオン化確率が C=C=C 変角振動の周期で変調されている、と考えている。

講演では、以上の実験結果と理論計算とを対応づけて議論し、さらに詳細な 1,2-ブタジエンのフェムト秒ダイナミクスを報告する。

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

[2] S. Bell et al. Spectrochimica Acta. 45A, 479 (1989).

[3] K. Ishii et al. J. Phys. Chem. A. 112, 2219 (2008).

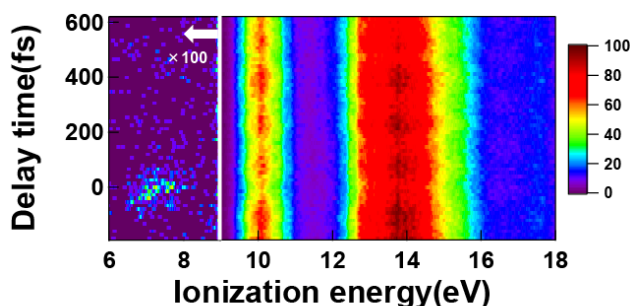


図1:光電子スペクトログラム

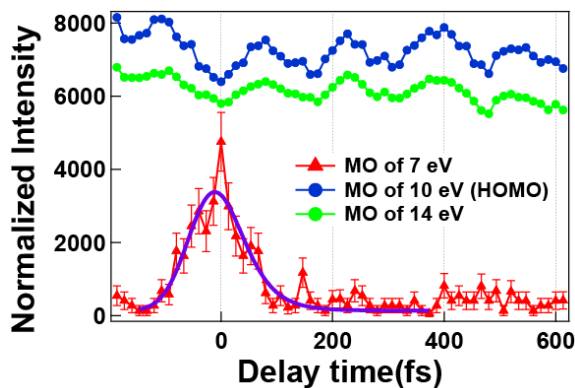


図2:各MOの積分光電子強度の時間依存性

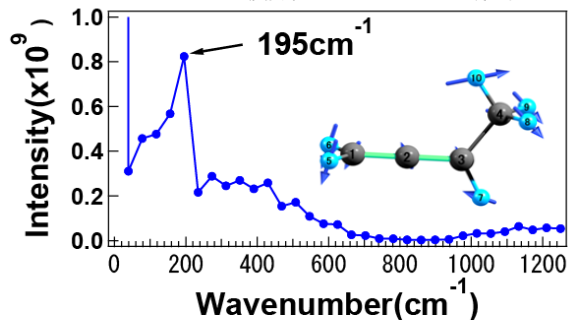


図3:HOMOのフーリエ解析結果
と1,2-ブタジエンの変角振動モード