

シクロヘキサジエン開環反応における基底状態生成物の観測

Ground-state product formation in a 1,3-cyclohexadiene ring-opening reaction

京大理¹、理研² ○足立 俊輔^{1,2}、佐藤 元樹¹、鈴木 俊法^{1,2}Kyoto Univ.¹, RIKEN² ○Shunsuke Adachi^{1,2}, Sato Motoki¹, Toshinori Suzuki^{1,2}

E-mail: adachi@kuchem.kyoto-u.ac.jp

1,3-シクロヘキサジエン(以下 CHD)は開環反応を起こす典型的な分子として知られ、光励起により開環してヘキサトリエン(以下 HT)を生成する。多くの先行研究により詳細な反応機構が分かっており、光励起後、過渡的な 2A 励起状態を経由して、数 100fs 以内に 1A 基底状態にある HT が生成される。一方、反応の量子収率(QY)に関して、気相(QY=1.0)と液相(QY=0.4)の実験で大きく異なる値が報告されており、未解決の問題となっている[1]。そこで、90nm レーザーパルス[2]をプローブとするポンププローブ光電子測定により基底状態 HT が生成される過程を実時間観測し、この問題の決着を試みた。

基底状態 HT、CHD に対応した光電子運動エネルギーにおける光電子信号強度の遅延時間依存性を下図に示す。t=200fs 程度で波束の先頭が HT 基底状態に到達し、t=500fs までには波束の大部分が基底状態に緩和しており(図 1 上)、理論予測とも矛盾しない。一面白いことに、CHD の信号強度の回復が同程度の時間スケールで起こることが新たに分かった(図 1 下)。これは、波束の一部が生成物(HT)側に落ちずに反応物(CHD)側に戻っていることを示唆し、波束の分岐比が反応の量子収率を決める。この基底状態生成物の直接観測の結果を元に、気相中の値として QY=0.3 が得られた。これまでの気相での値(QY=1.0)と大きく異なるが、液相での値(QY=0.4)や理論予測(QY=0.5、気相)を踏まえると我々の値が妥当であり、反応の量子収率に関する問題に終止符を打つことができた[3]。

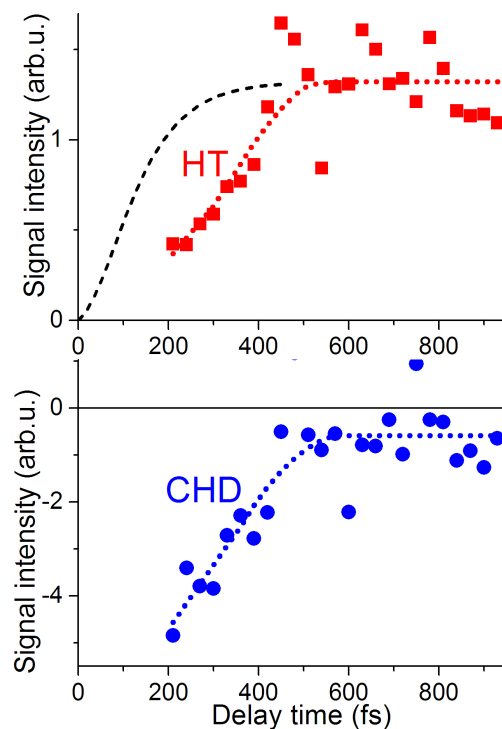


図. 基底状態 HT の生成および CHD の回復ダイナミクスに対応した光電子信号強度の遅延時間依存性

[1] S. Deb and P. M. Weber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 19 (2011)

[2] Shunsuke Adachi, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, *Opt. Lett.* **37**(11), 2118 (2012)

[3] Shunsuke Adachi, Motoki Sato, and Toshinori Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* (2015) DOI: 10.1021/jz502487r