

内部転換により生じたホットなテトラメチルエチレン分子の異性化反応

Photoisomerization of Hot Tetramethylethylene Produced by Internal Conversion

京大理 佐藤 元樹、[○]足立 俊輔、鈴木 俊法

Kyoto Univ., Sato Motoki, [○]Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki

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

光励起された気相分子が内部転換により電子基底状態を回復すると、電子のエネルギーは振動回転の内部エネルギーへと変換される。その結果、分子は非常に高い熱的活性状態にあり(ホット分子)、この内部エネルギーにより構造異性化やフラグメント化といった後続反応が誘起される(熱的過程と称する)。一方この種の反応は、励起状態からの電子緩和の経路上でも起こりえる(電子的過程と称する)ため、生成物が熱的・電子的どちらの過程を経て発生したのかを区別することは、周波数領域の静的な分光観測では困難である。

我々は、プローブ光として 14eV 真空紫外高調波パルスを用いたポンププローブ光電子分光法[1]により、テトラメチルエチレン(TME)分子の異性化反応の観測を行った。TME 分子の光化学反応の概念図を Figure 1 に示す。205nm ポンプ光により励起された TME 分子は、数 ps の時定数で電子基底状態に内部転換する。同分子を対象とした先行研究[2]では光励起後の異性化反応について議論があるものの、熱的・電子的いずれの過程が異性化に関与するかについて、当時の非時間分解分光実験では明確な結果は得られなかった。本研究により、内部転換により生じたホットな TME 分子が、2,3-ジメチル-1-ブテン(2,3-DM-1-B)および 3,3-ジメチル-1-ブテン(3,3-DM-1-B)等の異性体を生成する、すなわち熱的過程により異性化が進行することが、初めて明らかになった。反応物(TME)および生成物(2,3-DM-1-B、3,3-DM-1-B)の光電子スペクトルを用いて、実験的に得られたポンププローブ光電子差スペクトルの形状が再現された(Figure 2)[3]。

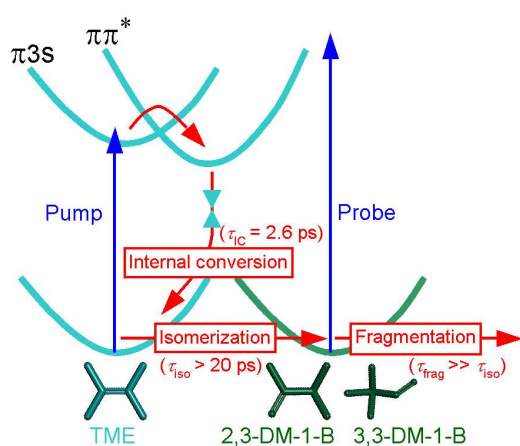


Figure 1.

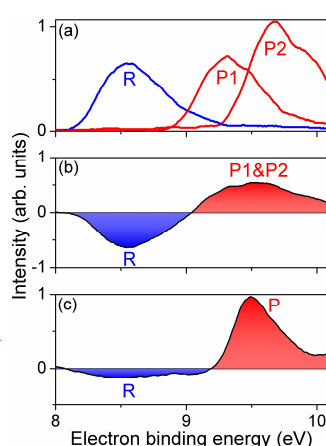


Figure 2.

Figure 1.

Photochemical reaction of TME examined in this study.

Figure 2.

(a) Photoelectron spectra of the reactant (R; TME) and two possible products (P1, 2,3-DM-1-B; P2, 3,3-DM-1-B) (b) Predicted difference spectrum. (c) Experimental difference spectrum at $\tau = 15$ ps.

[1] Adachi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 343 (2015)

[2] Collin *et al.*, *J. Phys. Chem.* **85**, 944 (1981)

[3] Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, (2016) DOI: 10.1021/acs.jpca.6b00410