1,4-シクロヘキサジエンにおける水素原子の脱離ダイナミクス

Dynamics of hydrogen elimination in 1,4-cyclohexadiene 北大院工 ¹, 北大院理 ², CREST ³ ○荒木孝太郎 ^{1,3}, 天宅建晴 ^{1,3}, 跡部龍之介 ^{1,3}, 関川太郎 ^{1,3}, 原渕祐 ^{2,3},佐藤壮太 ^{2,3}, 武次徹也 ^{2,3}

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.², CREST³

^OK. Araki^{1,3}, T. Tentaku^{1,3}, R. Atobe^{1,3}, T. Sekikawa^{1,3}, Y. Harabuchi^{2,3}, S. Satoh^{2,3}, and T.Taketsugu^{2,3}

E-mail: a-kotaro@eis.hokudai.ac.jp

分子軌道は特有のイオン化エネルギーを持ち、結合性に対応づけることができる。高次高調波を用いて光電子分光を行うことで広帯域の分子軌道を同時に観測し、スペクトルから分子構造を知ることができる。我々はこれまでに時間遅延補償分光器を開発しており、単一次数の高次高調波(19 次、29.5 eV)による、高い時間分解能での観測が可能である。この高調波をプローブ光として、波長 400 nm(3.1 eV)のポンプ光での二光子励起を用いて時間分解光電子分光(TRPES)を行う。これにより反応中の分子構造の変化、ひいては分子中の結合の生成や切断を観測することができる。過去に我々は TRPES による 1,3-ブタジエンと 1,2-ブタジエンの超高速励起緩和過程の観測に成功している[1][2]。本研究では、1,4-シクロヘキサジエン(1,4-CHD)の TRPES を行った。1,4-CHDでは光励起により H 原子の脱離反応がフェムト秒領域で起こり、最終的に水素分子とベンゼンが生成することが知られている(図 1) [3]。

図 2 に励起前と 40 fs, 960 fs での光電子スペクトルを示す。ここで特徴的なのは 12-14 eV 領域で信号が励起直後から減少することである。この領域は、 π_{CH_2} の結合性の分子軌道を含んでいるため、水素原子がラジカルとして脱離する現象に対応しているものとみられる。次に、図 3 は励起前、0 fs、80 fs での光電子スペクトルである。0 fs でのスペクトルを見ると、5-8 eV の領域に二つのピークをもつ信号がみられることがわかる。これは、HOMO および HOMO-1 軌道からの非共鳴の二光子吸収によるものと考えられる。一方、80 fs でのスペクトルでは 6 eV 付近に単一の信号がみられる。この振舞いは、0 fs におけるピークの周辺 (5.54-5.91 eV)と 80 fs におけるピークの周辺(6.06-6.25 eV)での信号強度の時間変化を示した図 4 に現れている。後者の信号がより遅れていることから、80 fs での信号は水素の脱離過程での遷移状態に由来するものとみられる。

[1]Makida et al. J.Phys.Chem.Lett.5,1760(2014). [2]Iikubo et al. J.Phys.Chem.Lett.6,2463(2015). [3]S. De Feyter et al. Phys.Chem.Chem.Phys.2.877.(2000).

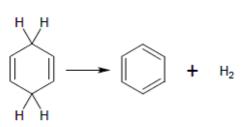


図1 1,4-シクロヘキサジエンからの ベンゼンの牛成

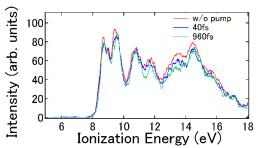


図 2 1,4-CHD の光電子スペクトル(5-18 eV)

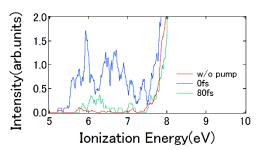


図 3 1,4-CHD の光電子スペクトル(5-10 eV)

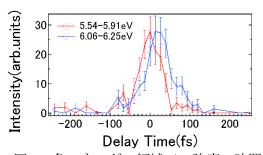


図4 各エネルギー領域での強度の時間変化