

時間分解高次高調波分光による 1, 3, 5-シクロヘプタトリエンの内部転換過程の観測

Ultrafast Internal Conversion of 1,3,5-cycloheptatriene

Probed via Time-Resolved High-Harmonic Spectroscopy

北大工 ° 金島 圭佑, ニノ田 有輝, 関川 太郎

Hokkaido Univ., ° Keisuke Kaneshima, Yuki Ninota, and Taro Sekikawa

E-mail: kaneshima@eng.hokudai.ac.jp

背景 我々のグループは、時間分解高次高調波分光法 (TR-HHS) による超高速化学反応ダイナミクスの解明に取り組んできた。常温で気相にある小分子にとどまっていた TR-HHS の対象を、常温で液相にある有機分子 1,3-cyclohexadiene (CHD, C_6H_8) (Fig. 1a) へと拡張し、その光異性化ダイナミクスの観測に成功している [1,2]。これらの研究を通じて、TR-HHS は分子の電子状態と振動状態の双方に敏感であり、超高速化学反応を解明するための強力な手法であることが明らかとなった。

本研究では、1,3,5-cycloheptatriene (CHT, C_7H_8) (Fig. 1b) の内部転換過程 [3] の TR-HHS 測定を試みた。CHT は先述の CHD とよく似た組成と構造を持つにもかかわらず、CHD のような光開環反応を示さないことが知られている。これら分子の光励起後のダイナミクスの違いに関する知見を得ることを目的として実験をおこなった。講演では、実験の詳細および解析の結果について報告する。

実験 チタンサファイアレーザーの 3 倍波 (4.6 eV, 3 μ J, 120 fs) を用いて CHT を励起した後、基本波 (1.55 eV, 450 μ J, 30 fs) によって CHT から高次高調波を発生させた。

Figure 1 に 13–21 次高調波の収率の時間変化を示した (黒線)。また、75 cm^{-1} をカットオフ周波数とするローパスフィルタを適用した結果も併せて示した (灰色線)。この遅い応答成分 (灰色線) には系統的な次数依存性 (15, 17 次は負の変化のみ, 19, 21 と次数が高くなるにつれて正の変化が観測されるようになる) があるため、CHT のイオン化ポテンシャルの変化に対応していると考えられる [4]。一方、速い振動成分については、その位相が次数間で同期しているため、分子振動に由来すると考えられる。この振動成分の素早い減衰 (< 1 ps) は、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) が起こっていることを示唆している。CHD の場合 [1,2] では低振動モードの減衰は確認されなかったため、CHT と CHD では対照的な結果が得られた。

[1] K. Kaneshima *et al.*, Opt. Express **26**, 31039 (2018). [2] K. Kaneshima, 9th AWCXR, invited talk (2018). [3] A. Hertwig *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 5129 (1999). [4] T. Kanai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 153904 (2007).

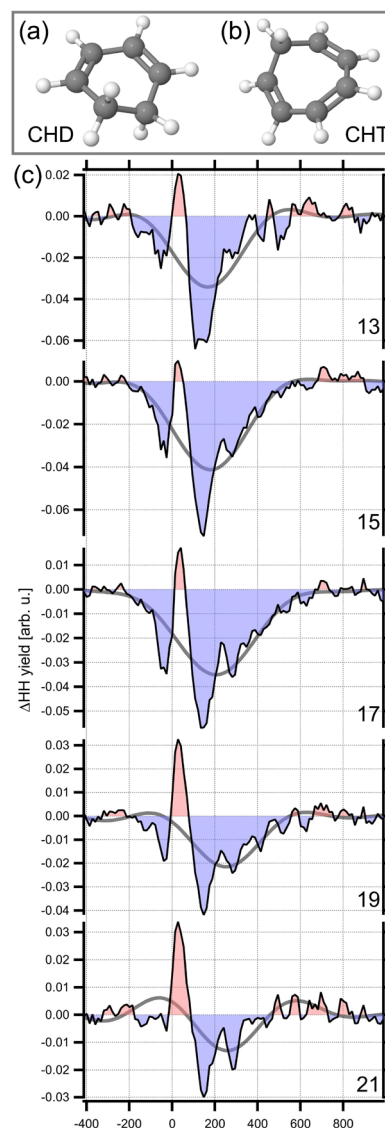


Fig. 1. (a) 1,3-cyclohexadiene (CHD, C_6H_8), (b) 1,3,5-cycloheptatriene (CHT, C_7H_8), (c) Harmonic yields as a function of the delay between the pump and probe pulses (black curves). The gray curves are the low-pass-filtered signals.