

1,3-シクロヘキサジエンの超高速開環反応：二電子励起状態を経た非断熱遷移と生成物コヒーレンス

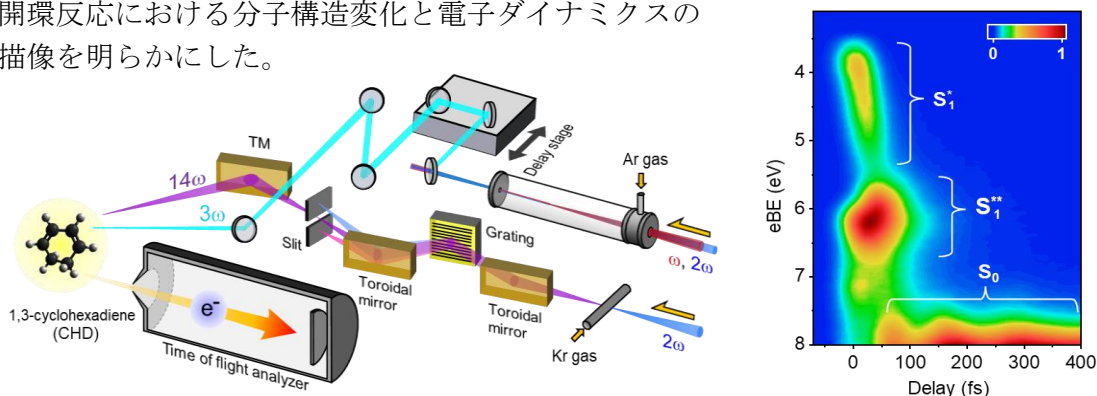
(京都大院・理¹, ビュルツブルク大², 東北大院・理³) ○唐島 秀太郎¹・Humeniuk Alexander²・上西 隆太¹・堀尾 琢哉¹・菅野 学³・太田 哲郎¹・西谷 純一¹・Mitrić Roland²・鈴木 俊法¹

Ultrafast Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene: Identification of Non-Adiabatic Pathway via Doubly Excited State and Product Coherence (*Department of Chemistry, Kyoto University*¹, *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Würzburg, Germany*² *Department of Chemistry, Tohoku University, Japan*³) ○Shutaro Karashima¹, Alexander Humeniuk², Ryuta Uenishi¹, Takuya Horio¹, Manabu Kanno³, Tetsuro Ohta¹, Junichi Nishitani¹, Roland Mitrić², Toshinori Suzuki¹

The photoinduced ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene (CHD) to produce 1,3,5-hexatriene (HT) is a well-known example of electrocyclic chemical reactions and follows the Woodward–Hoffmann rule. However, the photoexcited $S_1^*(\pi,\pi^*)$ state of CHD is not electronically correlated with the ground state (S_0) of HT, and the reaction must proceed via nonadiabatic transitions. In the present study, we have clearly observed the nonadiabatic reaction pathway via the doubly excited state (S_1^{**}) of CHD using ultrafast extreme UV photoelectron spectroscopy. The results indicate that the reaction occurs in only 68 fs and creates product vibrational coherence. Computational simulations and experimental results provide deeper insights into the electronic dynamics in this paradigmatic electrocyclic ring-opening reaction.

Keywords : 1,3-Cyclohexadiene; Ring-opening Photoreaction; Photoelectron Spectroscopy

1,3-cyclohexadiene (CHD)から 1,3,5-hexatriene(HT)への光異性化反応は電子開環反応の代表例であり Woodward-Hoffmann 則に従って反応が進行する。しかし、CHD の $S_1^*(\pi,\pi^*)$ 状態は HT の S_0 状態と電子的に相関しないため、非断熱遷移を経る必要がある。本研究では極端紫外極短パルスレーザーを用いた時間分解光電子分光法を開発し、光励起された CHD が二電子励起状態(S_1^{**})を経た非断熱過程によって 68 fs という極短時間に開環反応を起こし、生成物の振動コヒーレンスを発生することを明確にし、開環反応における分子構造変化と電子ダイナミクスの描像を明らかにした。



(左) 実験装置概略図、(右) 実験で測定された光電子スペクトルの時間発展図