

3A10

時間分解電子運動量分光によるアセトンの光解離ダイナミクス

(東北大多元研) ○山崎優一、大石慶也、中澤博之、葛西裕治、高橋正彦

Photodissociation dynamics of acetone

studied by time-resolved electron momentum spectroscopy

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, Y. Kasai, and M. Takahashi

【序】 我々は、化学反応とは物質内電子の運動の変化が先導して起こる原子核配置の変化であると定義づけ、反応を駆動する電子運動量の変化そのものをスナップショット観測する次世代の化学反応可視化法の開発を進めてきた。本手法は、電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道ごとの電子運動量分布（運動量空間波動関数の二乗）を観測する電子運動量分光（EMS）[1]と、超短パルス電子線技術[2]とを高度に組み合わせ、フェムト秒ポンプレーザーによる化学反応開始からの遅延時間の関数として過渡状態の EMS 測定を行う手法であり、我々はこの手法を時間分解 EMS（TREMS）と呼ぶ。現在の実験セットアップでは実験データに質的改善の余地を大きく残すものの、アセトン重水素置換体（ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ）の三体光解離反応における過渡物質内電子運動の観測に成功したので、報告する。

【実験】 実験は、我々が最近開発した TREMS 装置[3]を用いて行った。フェムト秒レーザーの出力（800 nm, 0.8 mJ, 120 fs, 5 kHz）を二つに分け、一方はポンプ光（195 nm, 0.8 μJ , 2.5 kHz）として反応の開始に用い、他方（267 nm）はフォトカソード型電子銃に照射して超短パルス電子線（1.2 keV, ~ 50 pA, 5 kHz）の生成に利用した。ポンプ光とパルス電子線の同期をとり[3]、化学反応開始からの遅延時間 Δt の後に、超短パルス電子線による TREMS 実験を行った。この際、ポンプ光の繰り返し周波数を半減させることで、光励起過程を含む EMS データ（Laser-ON）と、含まない従来の EMS データ（Laser-OFF）を同じ実験条件で交互に繰り返し積算して得た。

EMS 実験は、大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化（ $e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$ ）の運動学的完全実験であり、生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1, E_2 と運動量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ を同時計測法により測定する。よって、既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 \mathbf{p}_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、電子束縛エネルギー E_{bind} とイオン化前の標的電子の運動量 \mathbf{p} を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0$$

すなわち、EMS 断面積を E_{bind} と \mathbf{p} の関数として測定する。

本実験の時間分解能は光と電子の velocity mismatch [4]でほぼ決まり、約 70 ps と推定した。また、エネルギー分解能は、パルス電子線内のクーロン相互作用の影響を受けるため約 5 eV に止まっている。

【結果】 TREMS 実験で得たアセトン重水素置換体分子の電子束縛エネルギースペクトルを図 1 に示す。図 1 のスペクトルは、Laser-ON のスペクトルから Laser-OFF のデータを適当な因子 (0.95) を掛けて差し引いたもので、光励起で生成する過渡分子種の時間分解スペクトルに対応している。アセトンに 195 nm の深紫外光を照射することにより生成する S_2 Rydberg 状態は、 S_1 状態への内部転換 (13 ps) を経て、 CD_3 が逐次的に解離する (~ 5 ps) 三体解離反応を起こすことが知られている。遅延時間 $\Delta t = 0$ ps で測定したスペクトル (図 1(a)) から、HOMO の束縛エネルギー 9.8 eV のさらに低エネルギー側の約 3.5 eV の領域に、バンドの存在を見て取れる。このバンドのエネルギー位置は寿命 13 ps の S_2 状態からのイオン化遷移に矛盾ないものであり、事実、このバンドは $\Delta t = 100$ ps でのスペクトル (図 1(b)) では消失する。

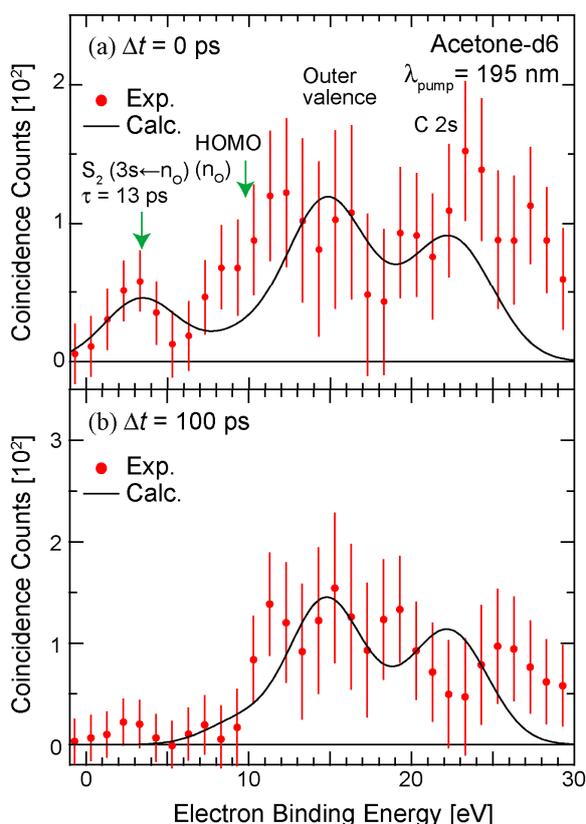


図 1. $(CD_3)_2CO$ の 195 nm 励起における TREMS 実験結果。(a) $\Delta t = 0$ ps および (b) $\Delta t = 100$ ps

基底状態のスペクトルには現れ得ないバンドは図 1(a)の 10 eV 付近においても存在する。実線は、光解離過程で生成する S_2 , S_1 状態、 CD_3CO 、 CO 、 CD_3 の理論スペクトルの重ね合わせで、それらの分子構造を振動基底状態における平衡構造に固定して得られた予備的結果である[5]。計算結果は明らかに 10 eV 付近で断面積を過小評価しており、このスペクトル強度は、反応の進行に伴い S_2 状態のフロンティア電子が各解離フラグメントに分配移動していく様をまとめて反映したものと考えて、現在、詳細なデータ解析を進めている。

以上のように、信号強度には改善すべき余地があるものの、現時点でも化学反応途中の電子運動を可視化するという当初の目的に対して一定の成果を得ることが出来た。現在、大強度の超音速分子線源を本分光装置に導入することにより、信号強度の大幅な改善を試みており、TREMS データの質的改善を図っている。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] 例えば、H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Science* **291** (2001) 458.
- [3] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 063105.
- [4] J. C. Williamson and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **209** (1993) 10.
- [5] 大石慶也、山崎優一、中澤博之、葛西裕治、高橋正彦、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、3P021