

3P021

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 : データ解析と理論計算

(東北大多元研) ○大石慶也、山崎優一、中澤博之、葛西裕治、高橋正彦

Photodissociation dynamics of acetone studied by time-resolved electron momentum spectroscopy: data analyses and theoretical calculations

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

【序】 電子運動量分光 (EMS) は電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道毎の電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗振幅) を直接観測する手法である[1]。我々はこの EMS に超高速ポンプ・プローブ法を組み合わせた形の時間分解 EMS (TREMS) の開発を進めている[2]。これにより、原子核位置の変化を先導して起こる電子運動の変化そのものを観測し、化学反応の核心に迫ることを目指している。我々は開発した装置を用いてアセトンの光誘起解離反応の実験を行い、統計や時間分解能などデータの質に関しては満足すべきものではないものの、TREMS 測定に初めて成功した[3]。本講演では、実験データの解析及び量子化学計算の詳細について報告する。

【実験】 実験は、光励起により生成するアセトン重水素置換体 (アセトン-d6) の S_2 ($n, 3s$ Rydberg) 状態を始状態として起こる三体解離反応を対象とした。この解離反応は、 S_1 (n, π^*) 状態へ内部転換した後、段階的に解離を起こし、最終的に一酸化炭素分子と 2 つのメチルラジカルを生成することが知られている ($h\nu + (\text{CD}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CD}_3\text{CO} + \text{CD}_3 \rightarrow \text{CO} + 2\text{CD}_3$) [4]。

測定は、ポンプパルスレーザー (195 nm、<120 fs)、プローブパルス電子線 (1.2 keV、~1 ps) を用いて、エネルギー分解能 ~5 eV、時間分解能 ~70 ps の条件下で行った。具体的には、ポンプパルスとプローブパルス間の遅延時間 Δt を 0 ps と 100 ps の 2 つに設定し、それぞれ、反応過渡種によるプローブパルス電子線のコンプトン散乱により生成する非弾性散乱電子と電離電子双方のうち散乱角が共に 45° でエネルギーが相等しい散乱二電子の同時計測を行った。これにより、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則

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

を用いて、標的電子がイオン化前に物質内でもっていた束縛エネルギー E_{bind} と運動量 \mathbf{p} の 2 つの物理量の関数として TREMS データを得た。

【理論計算】 高エネルギー近似である平面波撃力近似 (PWIA) によれば、EMS 断面積は次式で表される [1]。

$$\frac{d^3\sigma_{\text{PWIA}}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} \propto S_\alpha^f \sum_{\text{av}} |\varphi_\alpha(\mathbf{p})|^2.$$

ここで $\varphi_\alpha(\mathbf{p})$ および S_α^f は、運動量空間における規格化された Dyson 軌道、spectroscopic factor (pole strength) である。我々は実験と比較するための理論計算を Gaussian03 により行った。Dyson 軌道として B3LYP 汎関数と aug-cc-pVTZ 基底により得た Kohn-Sham 軌道を用い、spectroscopic factor および束縛エネルギーは Outer Valence グリーン関数 (OVGF) 法により得た。

【結果】 実験データの一例として、 $\Delta t = 0$ ps の条件下で得た TREMS 束縛エネルギースペクトルを図 1 に示す。データの統計は劣悪ではあるが、基底状態のアセトン-d6 の HOMO 軌道の束縛エネルギー ($E_{\text{bind}} = 9.7$ eV) よりも低エネルギー側、約 3.5 eV 付近にイオン化バンドを見て取れる。これは、エネルギー保存則から寿命約 13 ps の S_2 励起状態からのイオン化に容易に帰属

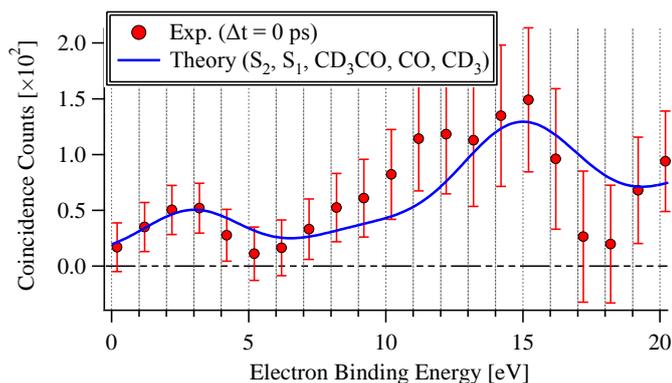


図 1. アセトン-d6 三体解離反応の束縛エネルギースペクトルに対する実験と理論計算の比較

することができ、従って、我々の TREMS 実験の妥当性を裏付けるものである。他方、本実験で用いた時間分解能~70 ps では反応全体がおよそ 20 ps で完結してしまうアセトン-d6 三体光解離反応[4]における各々の過渡状態を時間的に分離することができず、従って、実験データは反応全体を俯瞰的に眺めた形の情報として解析せねばならない。

図 1 に併せて示した理論的束縛エネルギースペクトルは、アセトン-d6 分子の S_2 、 S_1 電子状態、 CD_3CO ラジカル、 CO 分子、 CD_3 ラジカルの計 5 種類が平衡核配置にあるとして計算した結果の総和である。実験と理論には、束縛エネルギー10~15 eV の領域で有意な差異があることが分かる。この差異は、上記理論計算が取りこんでいない、反応始状態から中間状態を経て反応終状態へ至る際に時々刻々変わっていく原子核位置の変化や電子運動量分布の変化を反映するものと考えられる。事実、図 2 に示すように、例えば反応中間物の CD_3CO ラジカルを取り上げて、平衡核配置から解離方向へと徐々にその炭素間距離を長くして得た理論的束縛エネルギースペクトルは、束縛エネルギー10~15 eV の領域でより大きな強度を示し、図 1 の実験データを再現する方向に向かう。

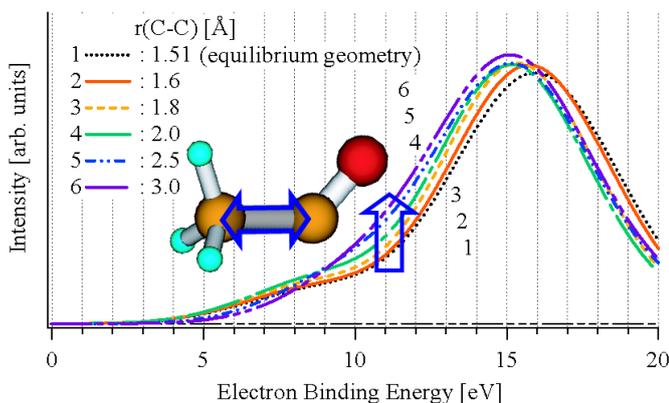


図 2. 中間生成物 CD_3CO ラジカルの束縛エネルギースペクトルに対する炭素間距離依存性

以上の結果は、データの統計と時間分解能が共に劣悪な現状においても、TREMS に対する反応ダイナミクスへの寄与を高度に取りこんだ理論計算を行うことができれば、実験との比較から、 S_2 電子励起状態にあったフロンティア電子が時々刻々に変化・移動していく様を探索可能であることを強く示唆する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [2] M. Yamazaki et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [3] 山崎優一ら、第 7 回分子科学討論会 2013、3A10
- [4] 例えば、W.-K. Chen et al., *Chem. Phys. Lett.* **380**, 411 (2003).