

アセトンの時間分解電子運動量分光：

電子ダイナミクスを取り入れた理論計算

(東北大多元研*, 台湾国立交通大**) ○山崎優一*, 中澤博之*, 大石慶也*, 朱超原**, 高橋正彦*

Time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy of acetone:

Theoretical analysis of the electron dynamics

(IMRAM, Tohoku Univ.*, NCTU**) ○Masakazu Yamazaki*, Hiroyuki Nakazawa*, Keiya Oishi*, Chaoyuan Zhu**, and Masahiko 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（TR-EMS）と呼ぶ[3]。前回の分子科学討論会では、本手法をアセトン重水素置換体（アセトン- d_6 ; $(CD_3)_2CO$ ）の 195 nm 光解離ダイナミクスの研究へと適用した実験結果について報告した[4]。本講演では、アセトン- d_6 の光解離反応における電子ダイナミクスに関する情報を TR-EMS データから抽出するため、解離途中の分子軌道（MO）の形状およびエネルギー変化を考慮した理論解析を行った結果について報告する。

【実験原理と計算】 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 p_1, 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 p_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則 ($E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2$) と運動量保存則 ($p = p_1 + p_2 - p_0$) 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 p を同時に決定できる。すなわち、TR-EMS 断面積を E_{bind} と p 、およびポンプ光とプローブ電子線間の時間差 Δt の関数として測定する。

本研究では議論を容易にするため、TR-EMS データセットを p 軸に沿って足し合わせて E_{bind} 軸に射影した、電子束縛エネルギースペクトル（BES）の計算を行った。EMS の平面波撃力近似[1]によると、BES の各バンド強度はイオン化 MO の電子運動量分布を p に対して積分することで与えられる。本研究では、基底状態の化学種に対しては MO と E_{bind} をそれぞれ密度汎関数法および Outer Valence グリーン関数法で求めた。一方、励起状態については、両者を Symmetry-Adapted-Cluster (SAC)/SAC-CI 法により計算した。さらに、解離の固有反応座標を

密度汎関数法により求め、解離に伴う分子構造変化を考慮した BES 形状の変化を計算し、実験結果と比較した。

【結果】 図 1(a)は $\Delta t = 0 \pm 35$ ps の条件下で得た TR-EMS BES である。アセトン- d_6 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。一方、本実験で用いた時間分解能 ± 35 ps ではアセトン- d_6 三体光解離反応における過渡状態の逐一の時間的分離が叶わず、図 1(a)の実験データは反応時間軸に沿って時間窓の分子軌道形状を足し合わせた形のものとなっている。しかしながら、それら変化の痕跡は実験データに蓄積されているはずである。事実、 S_2 および S_1 状態の $(CD_3)_2CO$ 、そして CD_3CO 、 CO 、 CD_3 の計 5 つの分子各々に対して平衡核配置で計算した BES を各分子の寿命を考慮して足し合わせて得た理論スペクトル(図 1(a)の実線)は、 $E_{bind} = 8\sim 13$ eV および $20\sim 30$ eV の領域で実験結果との有意な差異を示す。この差異は、上記理論計算が取り込んでいない、解離反応経路で時々刻々変わっていく電子のダイナミクスを反映したものと考えられる。

そこで、 CD_3CO の解離の固有反応座標に沿った各点で BES を計算し、それらスペクトルを等分の重みで足し合わせたスペクトルと、解離ダイナミクスの寄与を取り込んでいないスペクトルとを比較したものが図 1(b)である。解離ダイナミクスの寄与を取り込んだスペクトルは $E_{bind} = 10\sim 15$ eV および $20\sim 25$ eV の領域で、実験結果を定性的に再現すべく、大きな強度を与えることが見て取れる。この予備的結果は、反応ダイナミクスの寄与を高度に取り込んだ理論計算ができれば、TR-EMS 実験との比較から、 S_2 状態にあったフロンティア電子が最終的に各解離フラグメントに分配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** (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] 山崎優一、大石慶也、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、3A10

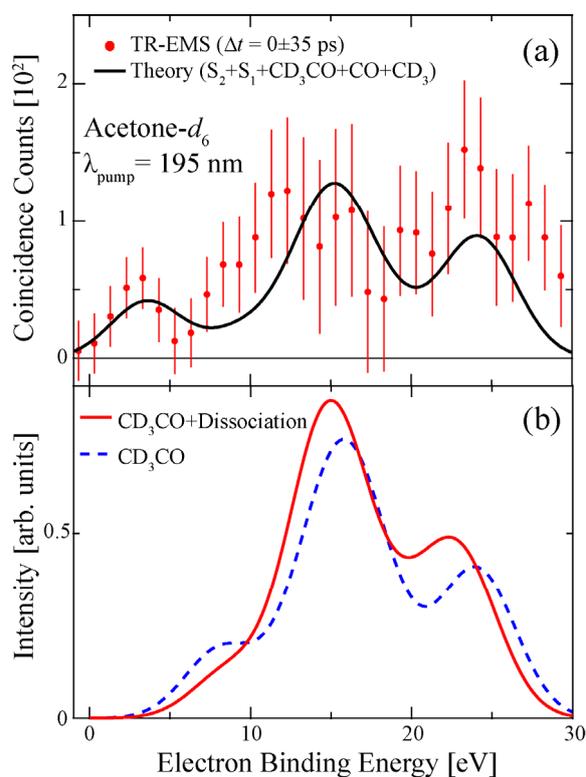


図 1. (a) $(CD_3)_2CO$ の 195 nm 光解離反応を対象とした TR-EMS BES と理論計算結果。(b) CD_3CO の解離ダイナミクスの寄与を取り込んでいない計算と一部取り込んだ計算の比較。