

1P005

## アセトン $S_2$ 状態の光誘起三体解離ダイナミクスの 時間分解電子運動量分光

<sup>1</sup>東北大多元研

○中山祥太郎<sup>1</sup>, 山崎優一<sup>1</sup>, 高橋正彦<sup>1</sup>

### Experimental and theoretical progress in time-resolved electron momentum spectroscopy of three-body photodissociation dynamics of the acetone $S_2$ state

○Shotaro Nakayama<sup>1</sup>, Masakazu Yamazaki<sup>1</sup>, Masahiko Takahashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** We report on experimental and theoretical progress in time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy of three-body photodissociation dynamics of the deuterated acetone molecule at 195 nm. Experimentally, we are conducting a series of measurements to have improved experimental results, compared to the earlier ones, by using a pump laser with higher intensity. Theoretically, we have examined whether associated (e, 2e) calculations along with the predicted minimum energy reaction path meet the experimental results. A noticeable difference between the experiment and the calculations has been found at around binding energy of 10 eV, suggesting that the observed difference may originate, at least partly, in ever-unconsidered, non-minimum energy paths.

**【序】** 化学反応を実時間で可視化することは、多くの物理化学者の夢の一つである。我々は、化学反応とは電子軌道の形状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、反応の駆動力であ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、時間分解電子運動量分光 (Time-Resolved Electron Momentum Spectroscopy: TR-EMS) [1]の開発を進めている。本手法は、電子線コンプトン散乱を利用して標的分子の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振幅) を観測する電子運動量分光 (EMS) [2, 3]に pump-probe 法を組み合わせることで、分子軌道ムービーの撮影を可能とするものである。近年我々は、重水素化アセトンの  $S_2$  励起状態 (寿命 13.5 ps) [4]やトルエンの  $S_1$  励起状態 (寿命 87 ns) [5]を対象とした実験により、その実現可能性を立証した。

一方で、現状の時間分解能 ( $\pm 35$  ps) では、重水素化アセトンの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、実験データは  $\pm 35$  ps の情報を足し合わせた形のものとなっている。しかしながら、反応中の電子ダイナミクスの痕跡は実験データに蓄積されているはずである。本研究では、時間分解能を越えて重水素化アセトンの光誘起解離反応ダイナミクスの情報を得るため、反応物、中間体、および生成物のうち比較的寿命が長い  $CD_3CO$  [6]の解離途中の分子軌道 (MO) 形状および電子束縛エネルギー ( $E_{bind}$ ) 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。

**【理論計算】** 遅延時間  $0 \pm 35$  ps での実験スペクトルの理解するため、以前の予備的計算では、反応物、中間体、および生成物である  $S_2$  および  $S_1$  電子状態の  $(CD_3)_2CO$ 、そして  $CD_3CO$ 、 $CO$ 、 $CD_3$  の計 5 つの分子に対して「平衡核配置」で理論計算した EMS

イオン化エネルギースペクトルを各分子の寿命を考慮して足し合わせて得た理論的スペクトルを求めた[7, 8]。その結果、実験スペクトルでは、イオン化エネルギーが 10 eV 付近において、予備的理論スペクトルよりも有意に強い強度を示すことが分かっている[7, 8]。

本研究では、この差異をアセチルラジカルの解離反応経路で時々刻々変わっていく電子ダイナミクスから理解するため、 $\text{CD}_3\text{CO}$  の CC 結合距離と OCC 結合角を座標軸とした二次元ポテンシャル面 (PES) を二次の Møller-Plesset 法で求め、PES 上の様々な構造に対して束縛エネルギースペクトルの計算を行った。束縛エネルギースペクトルの各バンド強度は、EMS の平面波撃力近似[2, 3]に基づき、イオン化 MO の電子運動量分布を運動量軸方向に対して積分して求めた。本計算では、MO と  $E_{\text{bind}}$  をそれぞれ密度汎関数法と Outer Valence グリーン関数法で求めた。

**【結果・考察】** Figure 1 に、 $\text{CD}_3\text{CO}$  の PES の計算結果を示す。PES の大まかな特徴は、CC 結合距離と OCC 結合角が小さくなるほどエネルギーが高くなる傾向にあるが、結合角が  $60^\circ$  のところでローカルミニマムが存在することが分かった。Figure 2 は、この局所安定構造を含む、OCC 結合角が大きく曲がった構造 ( $\theta_{\text{OCC}} = 60 \sim 130^\circ$ ) に対する理論的束縛エネルギースペクトルを平衡構造のものと比較している。図から見て取れるように、OCC 結合角が小さな  $\text{CD}_3\text{CO}$  は平衡構造の場合と比べて、束縛エネルギーが 10 eV 付近で、強い強度を持つという一般的傾向が認められる。このことは、以前の実験結果と予備的計算結果との差異を小さくする方向に働く[7, 8]。したがって今回の結果は、重水素化アセトンの反応経路のうち少なくとも一部は、従前考えられていなかった、最小エネルギー経路を大きく外れた新たな反応経路を通っていることを強く示唆している。この仮説を検証するため今後、 $\text{CD}_3\text{CO}$  が PES 上のどのような経路をどのような寿命をもって解離していくか、トラジェクトリーシミュレーションを行って明らかにする予定である。

### 【参考文献】

- [1] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [2] E. Weigold and I. E. McCarthy 1999 *Electron Momentum Spectroscopy* (New York: Kluwer-Academic).
- [3] M. Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [4] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Y. Zhu, M. Takahashi. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 103005 (2015).
- [5] M. Yamazaki, Y. Tang, M. Takahashi. *Phys. Rev. A* **94**, 052509 (2016).
- [6] W. K. Chen, Jr-W. Ho, P. Y. Cheng. *Chem. Phys. Lett.* **380**, 411.
- [7] 山崎優一, 高橋正彦, 光アライアンス **25**, 41 (2014).
- [8] 高橋正彦, 山崎優一, レーザー研究 **43**, 154 (2015).

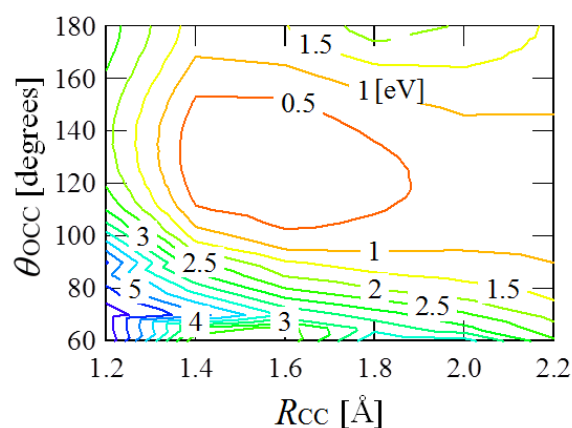


Fig. 1. Potential energy surface of acetyl radical.

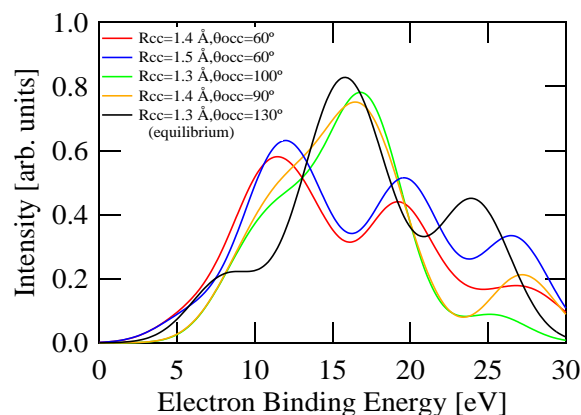


Fig. 2. Theoretical binding energy spectrum of strongly bent acetyl radicals.