

1P005

時間分解電子運動量分光によるアセトン S_2 状態の光解離反応経路の研究

¹東北大多元研, ²西北大, ³台湾国立交通大

○飯田 健介¹, 中山 祥太郎¹, 于 乐^{1,2}, 山崎 優一¹, 朱 超原³, 高橋 正彦¹

Photodissociation pathways of the normal acetone molecule at 195 nm studied by time-resolved electron momentum spectroscopy

○Kensuke Iida¹, Shotaro Nakayama¹, Le Yu^{1,2}, Masakazu Yamazaki¹,
Chaoyuan Zhu³, Masahiko Takahashi¹

¹IMRAM, Tohoku Univ., Japan

²Northwest Univ., China

³Natl. Chiao Tung Univ., Taiwan

【Abstract】 We report on progress in elucidation of photodissociation pathways of the acetone molecule in its S_2 state. We conducted time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy (TR-EMS) on normal acetone molecule at 195 nm to see whether or not there is a significant difference, which had been found in our previous study on deuterated acetone, between experimental and theoretical TR-EMS electron binding energy spectra. Because the timescale of the whole reaction is of the same order as the current TR-EMS time resolution, the theoretical spectrum was created by calculating EMS electron binding energy spectra of all the reactant, intermediates, and products and by summing up those with appropriate weight factors determined by their lifetimes. As a result, the experimental data were well reproduced by the associated theoretical spectrum, supporting the currently suggested pathways. At the same time, this observation does indicate that there are deuterium isotope effects on reaction pathways of the acetone molecule in its S_2 state.

【序】 我々は、化学反応とは電子運動の変化を駆動力とした原子核配置の変化であると定義づけ、電子運動量の変化そのものを観測する時間分解電子運動量分光 (TR-EMS) の開発を進めている[1]。本手法は、分子軌道ごとに電子運動量分布を観測する EMS にポンププローブ分光を組み合わせることで、反応中の分子軌道の形状変化を運動量空間で観測する。近年、我々はアセトン重水素置換体 (D 体) の S_2 状態の光解離反応を対象とした TR-EMS 実験を行い、TR-EMS 電子束縛エネルギースペクトルの形状が現在提案されている反応機構[2]では説明できないことを明らかにしてきた[3]。そこで本研究では、このことが重水素化していない通常のアセトン (H 体) でも同様に当てはまるかどうかを調べるため、H 体の S_2 状態の三体光解離反応を対象とした TR-EMS 実験を行った。その結果、アセトン S_2 状態の反応経路に同位体効果があることを強く示唆する結果を得たので、報告する。

【実験方法】 実験は、我々が最近開発した TR-EMS 装置[1]を用いて行った。真空槽内に分子線として導入したアセトン分子に、ポンプ光パルス (195 nm, 4 μ J, 120 fs, 2.5 kHz) を照射して S_2 状態へ光励起させた。それと同時に、プローブとして超短パルス電子線 (260 nm, 1.2 keV, \sim 80 pA, 1 ps, 5 kHz) を用いて、光励起からの遅延時間 0 ps でのアセトン分子の EMS を行った。EMS 実験は、コンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化実験であり、高速入射電子による標的分子のイオン化で生成した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 を同時に計測する。

これらと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、エネルギー保存則および運動量保存則から標的電子の束縛エネルギー E_{bind} ($E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2$)と運動量 p ($p = p_1 + p_2 - p_0$)を決定する。

【理論計算】 S_2 状態のアセトン分子は、アセトン S_1 状態やアセチルラジカルを経て、COと2つの CH_3 を生成するとの反応機構が提唱されている[2]。反応全体の時間スケールが実験の時間分解能 (± 35 ps)と同程度であるため、実験データにはこれら全ての反応物、中間体、および生成物の寄与が含まれる。したがって、 S_2 および S_1 電子状態の $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 CH_3CO 、CO、そして CH_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電子束縛エネルギースペクトルを求め、それらを時間分解能と各分子の寿命[2]から速度論的に得られる存在比を考慮して足し合わせることで、実験結果と直接比較できる理論的スペクトルを得た。

【結果・考察】 Figure 1に、遅延時間0 psの条件で得た実測TR-EMS電子束縛エネルギースペクトルを理論的スペクトルと比較して示す。Fig. 1(a)は、本研究のH体の結果であり、黒丸が実験値、一点鎖線が反応物、中間体、および生成物の理論スペクトルで、それらを存在比を考慮して足し合わせたスペクトルが実線に対応している。Fig. 1(b)は、過去にD体で行った同様の実験結果[3]であり、10 eV付近のスペクトル強度に関して、実験と理論の間に有意な差が認められる。一方、今回のH体ではそうした差異は現れず、理論スペクトルが実験結果を良く再現していることが見て取れる。このことは、D体とは異なり、H体のTR-EMS実験結果は、現在提案されている反応経路[2]を支持すると同時に、アセトン分子を重水素化することで、光解離反応経路が大きく異なる可能性、すなわち同位体効果が存在することを強く示唆している。

そこで現在この仮説を検証するため、D体の光解離反応について、ポテンシャル面上のすべてのトラジェクトリを考慮した理論計算と実験結果の比較から、反応経路を明らかにすることを試みている。

【参考文献】

- [1] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
 [2] W. K. Chen, Jr-W. Ho, P. Y. Cheng *Chem. Phys. Lett.* **415**, 291 (2005).
 [3] M. Yamazaki, S. Nakayama, C. Y. Zhu, M. Takahashi *J. Phys. Conf. Ser.* **875**, 012004 (2017).

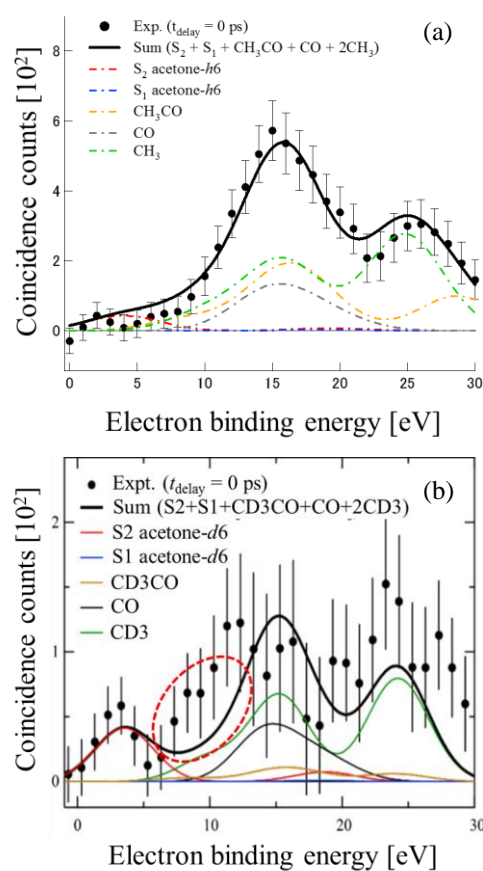


Fig. 1. Electron binding energy spectra in the S_2 state. (a) the acetone- h_6 and (b) the acetone- d_6 [3].