

円錐交差の通過中および通過後の反応ダイナミクスを探る

¹京大院理, ²チューリッヒ工科大, ³ヴュルツブルク大

○足立俊輔¹, Tom Schatteburg², Alexander Humeniuk³, Roland Mitrić³, 鈴木俊法¹

Probing ultrafast dynamics during and after passing through conical intersections

○S. Adachi¹, T. Schatteburg², A. Humeniuk³, R. Mitrić³, T. Suzuki¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

² Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich, Switzerland

³ Institut für physikalische und theoretische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Germany

【Abstract】 Introduction of vacuum-UV (VUV) probe pulses strengthens TRPES by enabling observation of ultrafast dynamics during and after passing through conical intersections (CIs). Here we present a VUV-TRPES study of furan, a prototypical heterocyclic molecule, using 14-eV probe pulses. Among two CIs involved in UV photochemistry of heterocyclic molecules, the ring-puckering CI plays a prominent role following the $\pi\pi^*$ photoexcitation of furan. More than 90% of the excited molecules safely returns the original ground state, while the remaining 10% transforms into isomers after passing through the puckering CI.

【序】 比較的容易に得られる深紫外光($h\nu < 6$ eV)をプローブとして用いた時間分解光電子分光(TRPES)では、Franck-Condon (FC)領域から円錐交差(CI)領域に至る励起状態での核波束運動や励起状態間の項間交差や内部転換の観測に限られる。しかし、TRPES のプローブとして真空紫外光(VUV)を用いれば、基底電子状態に至る CI の通過中あるいは通過後の反応ダイナミクスまでの全観測が可能になる [1–3]。本発表では、ヘテロ環分子の代表例であるフランの紫外光化学反応を VUV-TRPES により観測した結果について議論する。

ポンプ光($h\nu_{\text{pump}} = 6.0$ eV)によりフランを $^1B_2(\pi\pi^*)$ 電子状態に励起すると、(1) C–O–C 構造のパッカリング(面外変形)、(2) C–O 結合が切れる開環、の二通りの CI 構造を経由して分子は電子基底状態へと緩和する可能性がある(**Fig.1**)。しかし、どちらが主要な反応経路か、また反応生成物である異性体がどのような構造かに関しては、理論研究においても未だ議論が分かれている [4,5]。

【結果・考察】 TRPES において、観測量である光電子運動エネルギー(PKE)と、電子束縛エネルギー(eBE、分子から電子を取り去るのに要するエネルギー)の間には、 $eBE = h\nu_{\text{probe}} - \text{PKE}$ なる関係がある($h\nu_{\text{probe}}$: プローブの光子エネルギー)。CI 領域は FC 領域より低い電子エネルギーを持つため、一般に CI 領域への波束運動は eBE の増加を伴う。本研究でも、**Fig.2a** に示したように、スペクトルピークのシフトが励起後 150fs 以内に観測された。注目すべきは、 $\tau \sim 90$ fs (eBE ~ 5 eV)を境にしてスペクトルシフトの勾配が不連続になっていることである。これは、同時刻においてポテンシャルの勾配が突然変わったことを示唆し、この時刻に波束が CI を通過したと考えるのが最も妥当である。**Fig.2b** は、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づく量子ダイ

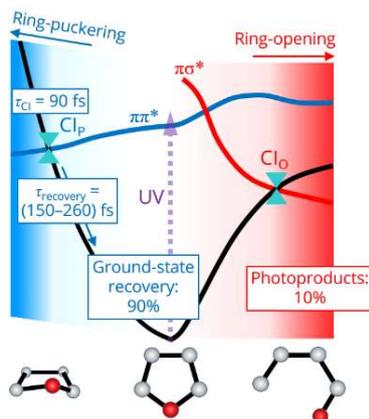


Fig. 1. Relaxation scheme of furan.

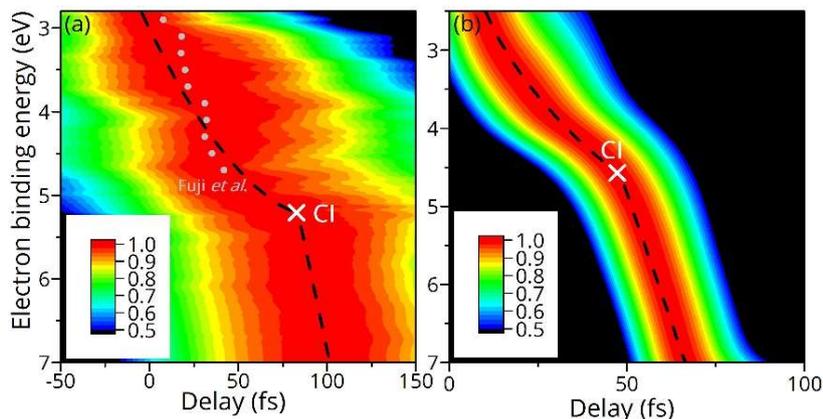


Fig. 2. Comparison between (a) experiment and (b) simulation.

ナミクス計算により得られた TRPES スペクトルであるが、スペクトルシフトの勾配が CI を境にして不連続になる様子が再現されている。我々のシミュレーションによると、ほぼ全ての反応トラジェクトリについて、基底状態への非断熱遷移はパッカリング CI を経由して進行する。またこの基底状態への非断熱遷移により、光励起で一時的に減少した基底状態ポピュレーションの回復(bleach recovery)が観測される(Fig.3, ■)。この時間プロファイルに対するカーブフィッティングにより、bleach recovery が起こる時刻 $\tau_{recovery} = (150-260)$ fs と反応生成物の量子収率 $\eta = 0.09$ が求められた。

以上、得られた結果を総合すると Fig.1 のようになる。 $\pi\pi^*$ 励起されたフランは、主にパッカリング CI を経由して電子基底状態へと緩和する。励起状態に生成された波束は $\tau_{CI} \sim 90$ fs にパッカリング CI に到達し、引き続いて $\tau_{recovery} = (150-260)$ fs に電子基底状態に到達する。一連の緩和過程により、励起分子の 90%以上は元のフランの構造に戻る一方、残りの約 10%はパッカリング CI を通過後の後続反応により異性化する。当日の発表では、この反応生成物の分子種についても議論する予定である。

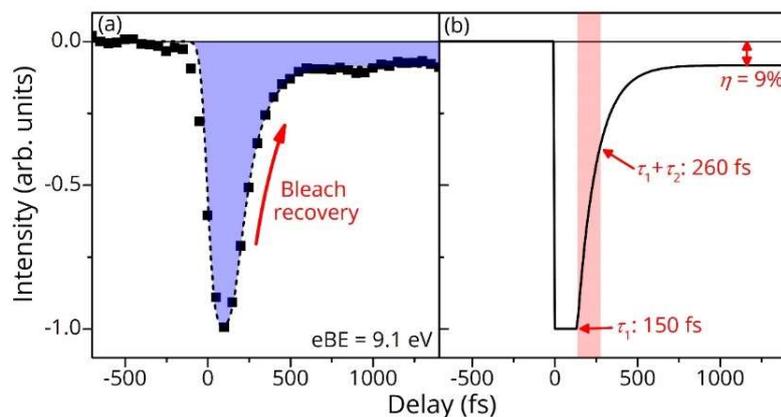


Fig. 3. (a) Time profile of photoelectron intensity at eBE = 9.1 eV (symbols) and the result of least-squares fitting (dashed curve). (b) Ground state dynamics determined from the fitting.

【参考文献】

1. S. Adachi, M. Sato, and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 343 (2015).
2. T. Horio, R. Spesyvtsev, K. Nagashima, R. A. Ingle, Y. Suzuki, T. Horio, R. Spesyvtsev, K. Nagashima, and R. A. Ingle, *J. Chem. Phys.* **145**, 44306 (2016).
3. S. Adachi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 270 (2018).
4. T. Fuji, Y.-I. Suzuki, T. Horio, T. Suzuki, R. Mitrić, U. Werner, and V. Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.* **133**, 234303 (2010).
5. S. Oesterling, O. Schalk, T. Geng, R. D. Thomas, T. Hansson, and R. de Vivie-Riedle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 2025 (2017).