

時間分解電子運動量分光と GRRM 法による反応中の分子軌道変化の解明

¹東工大理, ²東北大多元研, ³量子化学探索研究所

○高野 実咲¹, 高橋 正彦², 大野 公一³, 大島 康裕¹, 山崎 優一¹

【序】 時間分解電子運動量分光 (TR-EMS) は、EMS[1]とポンプ・プローブ法とを組み合わせ、過渡状態の電子束縛エネルギースペクトル (BES) および分子軌道 (MO) ごとの電子運動量分布を得る実験手法である [2]。アセトン重水素置換体の 195 nm 光解離反応に対する TR-EMS により、既報の反応中間体[3]の最安定構造を用いて計算した理論的 BES は 10 eV 付近の強度を過小評価することが明らかとなり、新たな反応経路や中間体の存在が示唆される [4]。本研究では、反応中間体の一つであるアセチルラジカル (CD_3CO) の解離過程に GRRM 法 [5]を応用し、得られた構造異性体の理論 BES を実測 BES と比較することで、解離反応中の MO 形状の変化を抽出することを目的とした。

【計算方法】 アセトン- d_6 から CD_3 が一つ解離した CD_3CO について、生成しうる安定構造と反応経路を GRRM 法 (wB97XD/aug-cc-pVDZ) により網羅的に探索した。GRRM 法により得られた中間体に対して、MO とその電子束縛エネルギーをそれぞれ密度関数法 (B3LYP) および Outer Valence グリーン関数法で求め、得られた MO の電子運動量分布を運動量に対して積分して理論的 BES のバンド強度を求めた。

【結果・考察】 GRRM 法で見つかった平衡構造のうち、代表的なものを Fig. 1 に示す (カッコ内は相対エネルギー)。これらのうち、EQ0 と EQ15 の理論スペクトルの予備的結果を実測スペクトルと比較して Fig. 2 に示す。赤線で示すように、EQ15 のバンドが 10 eV 付近に強く現れていることが見て取れる。さらに、先行研究[4]で用いられていた EQ0 と比較して EQ15 は 10 eV 付近の強度が著しく強いことが分かる。このことは、EQ15 が実験と計算結果の差異を説明しうる中間体の候補となることを示唆している。発表ではほかの平衡構造やそれらの生成経路などについても併せて検討を行い、TR-EMS データから本光解離過程の新たな反応経路やそれに沿った MO 形状の変化を抽出する試みについて報告する。

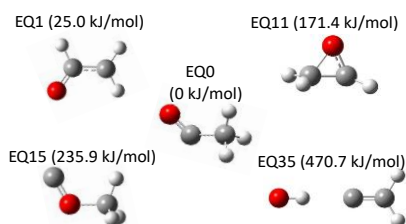


Fig. 1 Selected equilibrium structures of $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$

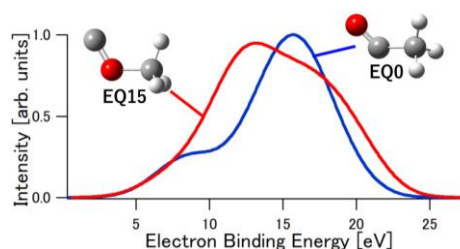


Fig. 2 Comparison of theoretical TR-EMS BESs between CH_3CO and CH_3OC Intermediates.

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751. [2] M. Yamazaki, M. Takahashi, et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 103005. [3] E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, et al. *Chem. Phys. Chem.* **3** (2002) 57. [4] M. Yamazaki, M. Takahashi, et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **875** (2017) 012004. [5] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933.