

円錐交差通過後の反応ダイナミクスを探る：ベンゼンの反応分岐

Probing ultrafast dynamics after passing through conical intersection: bifurcation of reaction pathways in benzene

京大理 ○足立 俊輔、鈴木 拓弥、鈴木 俊法

Kyoto Univ. ○Shunsuke Adachi, Takuya Suzuki, Toshinori Suzuki

E-mail: adachi@kuchem.kyoto-u.ac.jp

励起状態ポテンシャル曲面上に複数の円錐交差(CI)が存在するとき、CI の通過時刻や通過後の分岐比を理論的に予測することは容易ではない。我々は、真空紫外光をプローブとした時間分解光電子分光(TRPES)により、CI の通過中および通過後の反応ダイナミクスを探る実験手法を開拓した [1-3]。本発表では、同手法をベンゼンおよびトルエンに適用した結果について報告する。

ab initio 量子ダイナミクス計算 [4]によると、ベンゼン分子の S_2 励起状態に生成された波束は、 S_2/S_1 CI を通過後二つに分岐する。分岐した波束の片方は S_1/S_0 CI を介して S_0 状態に高速に内部転換する一方(Fast channel)、もう片方は準安定な S_1 planar 構造に到達すると考えられている。この S_1 planar 構造から最終的に S_1/S_0 CI まで波束が運動するのに長い時間(>ps)を要するため、その間分子は S_1 状態に留まることになる(Slow channel)。我々が測定した TRPES スペクトル[Fig. 1(a)]上には、以上の波束運動が明瞭に現れている。Fast channel では、 S_0 状態の電子束縛エネルギー(eBE、 ~ 9 eV)に向かってスペクトルのピークが高速に(<100 fs)シフトする一方、Slow channel では、スペクトルのピークが ~ 5 eV(S_1 状態の eBE)に数 ps 留まる様子が観測された。両 channel の分岐は 4 ないし 5 eV 辺りに存在し(図中の赤丸)、ここが S_2/S_1 CI に相当する。また解析により、 S_1/S_0 CI のエネルギー(~ 6 eV)も判明した。更に、この一連の緩和過程を S_0 状態の状態数の変化により捉えることもできる[Fig. 1(b)]が、詳細は発表にて議論したい。

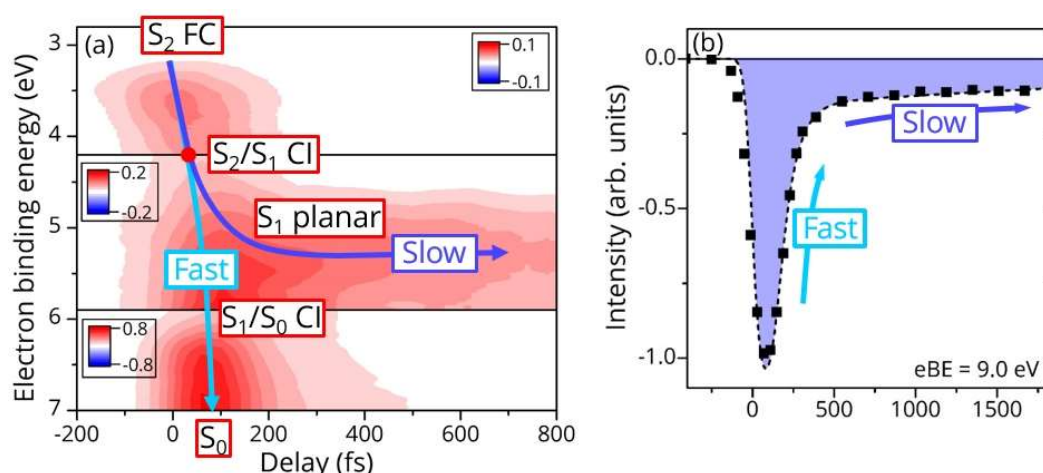


Fig. 1. (a) ベンゼン S_2/S_1 円錐交差(CI)通過後の反応分岐 (b) S_0 状態数の回復

1. S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki, Opt. Lett. 37, 2118 (2012).
2. S. Adachi, M. Sato, and T. Suzuki, J. Phys. Chem. Lett. 6, 343 (2015).
3. S. Adachi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, J. Phys. Chem. Lett. 9, 270 (2018).
4. A. L. Thompson and T. J. Martínez, Faraday Discuss. 150, 293 (2011).