ベンゼンの励起状態ダイナミクス：メチル基付与の影響

Excited state dynamics of benzene: Effects of methyl substitutions

京大理 ○足立 俊輔、鈴木 拓弥、工藤 章太郎、鈴木 俊法

Kyoto Univ. ○Shunsuke Adachi, Takuya Suzuki, Shotaro Kudo, 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。そこで、理論計算に含まれる様々な近似の効果を評価するためのベンチマーク実験が必要となる。我々は、真空紫外(VUV)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 [1,2]。本発表では、ベンゼンの S_2 状態を光励起した後の反応ダイナミクスに関して、メチル基付与の影響を調べた結果について報告する。

ab initio 量子ダイナミクス計算 [3]によると、ベンゼン分子の S_2 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 成分)、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、分子はその間 S_1 状態に留まることになる(Slow 成分)。ベンゼン、トルエン、o-キシレンの VUV TRPES スペクトル(Fig. 1)上にはこれら両成分の寄与が共通して現れており、反応の枠組み自体はメチル基付与により大きく影響を受けないことが分かる。一方、反応に要する時間や、fast・slow 両成分の分岐比は、メチル基付与の影響を受け大きく変化した。ベンゼンでは似通っている S_2/S_1・S_1/S_0 両 CI の分子構造 [3]が、メチル基を付与するにつれて互いに異なる構造を持つようになることが、これら変化の原因となっていると考えられる。詳細は発表にて議論したい。

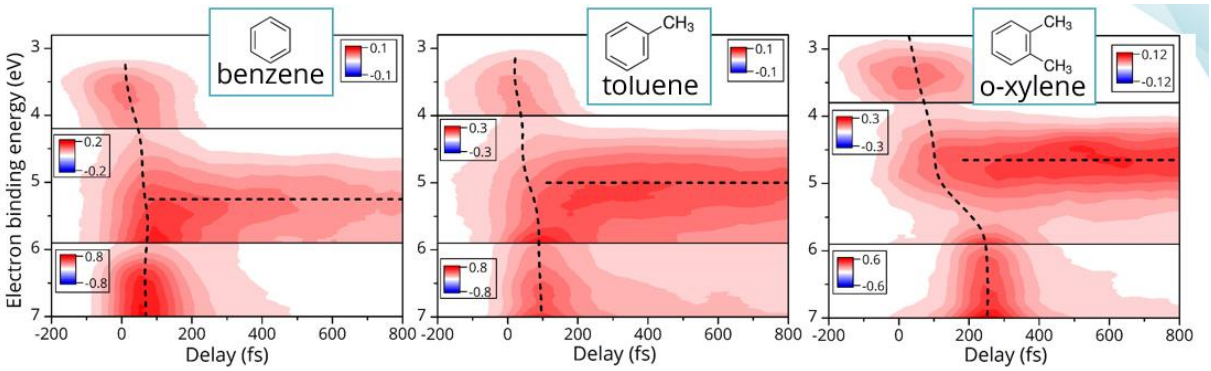

Fig. 1. VUV TRPES spectra. Dashed curves show spectral peaks determined from kinetic fittings.

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

© 2019年 応用物理学会