

2B05

円錐交差を経由した高速内部転換過程の時間分解光電子分光

(理研) ○堀尾琢哉, 藤 貴夫, 鈴木俊法

【序】光化学反応やエネルギー移動過程には円錐交差(Conical Intersection: CI)が関与する例が多く、CIを経由して 30 fs 程度の短時間内に電子状態変化が起こる。本研究では、このような高速の電子状態変化を捉えるために、深紫外極短パルス光源を開発し、^[1] 光電子イメージングを行った。

【実験】増幅されたチタンサファイアレーザー(780 nm, 1.8 mJ/pulse, 1 kHz, 25 fs)の基本波(0.5 mJ)と倍波(0.5 mJ)を Ne 気体(0.8 気圧)に集光し、ファイラメンテーション四光波混合によって4倍波(200 nm)および3倍波(260 nm)を得た後、回折格子で時間圧縮した。これらのパルスを過渡回折格子周波数ゲート法^[2]で評価したところ、パルス幅はそれぞれ約 14 および 17 fs であった。したがって、本実験の時間分解能は約 25 fs と推定される。ファイラメンテーション光源の最高出力は 1 μJ を超えているが、多光子過程を避けるために、本実験では4倍波、3倍波の出力をそれぞれ 100 nJ, 700 nJ に制限して実験を行った。試料は直径約 2mm の超音速連続分子線として導入し、4倍波と3倍波による[1+1']共鳴多光子イオン化法によって実験を行った。発生した光電子の速度角度分布は、光電子イメージング法によって可視化した。

【結果と考察】実例として、トルエン(C_7H_8)分子について得られた結果を示す。トルエン蒸気の吸収スペクトルと励起光(4倍波)のスペクトルを右図に示す。トルエンは、4倍波により $S_2(\pi, \pi^*)$ 状態の振動エネルギー約 4000cm^{-1} の領域に励起され、遅延時間をおいた3倍波によりイオン化された。pump-probe 法によって観測されたイオン(C_7H_8^+)信号の時間依存性を図 2 に示す。非線

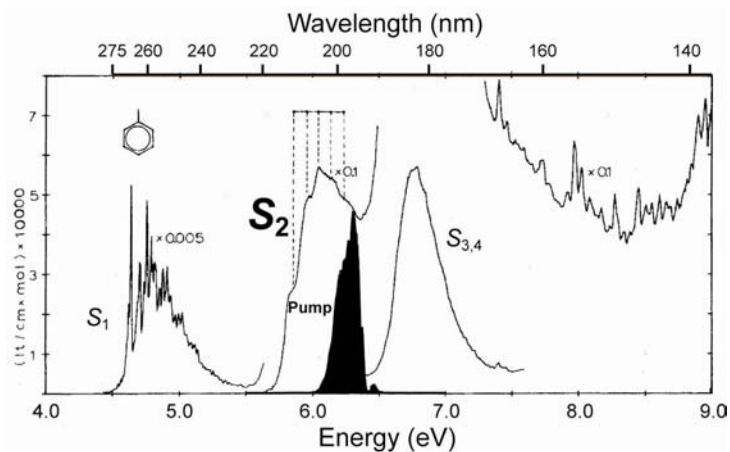


図 1: トルエン蒸気(室温)の吸収スペクトル(文献[3])と励起光(図中の黒塗り部分)との関係。

形最小二乗フィット(赤線)から、この信号には、時定数約 60 fs で減衰する成分と 1 ps 以上の時定数を持つ長寿命成分があることがわかる。次に、光電子画像を異なる遅延時間において測定し、画像解析によって光電子エネルギー分布ならびに光電子角度分布の時間発展を求めた。図 3 に光電子エネルギー分布の時間発展を示す。分布は、大まかに分けて高エネルギー成分と低エネルギー成分からなり、前者は高速に減衰し、後者が立ち上がった。この挙動は、図 2 に示した時間プロファイルの2成分と良く対応する。これらの特徴から、高エネルギー成分は光励起された S_2 状態からの信号、低エネルギー成分は S_1 状態からの信

号と帰属される。図3に見られるように、 S_1 状態からの光イオン化ではFranck-Condon輪郭が光電子運動エネルギーゼロの所で切断されており、その結果として光イオン化効率が低くなっていることが分かる。すなわち、内部転換した後の S_1 状態を観測するためには3倍波の波長はやや長すぎる。一方、高エネルギー成分のピーク位置は時間と共に低エネルギー側に偏移しているが、これは S_2 のポテンシャル上での核波束運動を反映している。 $S_2 - S_1$ の内部転換の速度から、この過程はCIを経た過程と推測されるが、励起状態ポテンシャルの計算は未だ行われていない。新たな計算の可能性について検討中である。

ところで、光電子分光において最も難しい点は、励起状態からイオン化状態への遷移双極子モーメントを正しく考慮することである。トルエンの場合、 C_{2v} 点群のもとでの励起状態 $S_1(1B_2)$ 、 $S_2(1A_1)$ 、イオン化状態 $D_0(2B_1)$ 、 $D_1(2A_2)$ の対称性や電子配置を考慮すると、 S_1 および S_2 状態は、いずれも D_0 および D_1 両方にイオン化可能との予測が得られ

る。そのため、高エネルギー成分は、 S_2 状態から D_0 状態あるいは D_1 状態へのイオン化の二つの可能性が残された。この問題を解決するために、我々はトルエンの超音速分子線中での高分解能He(I)UPS測定を行ったが、 D_1 はスペクトルに明瞭に現れなかった。そのため、エネルギーを実験的に決定することはできなかった。光電子スペクトルの定量的な解析には、量子化学計算を含め更なる検討が必要と考えている。講演では他の分子の例についても報告する。

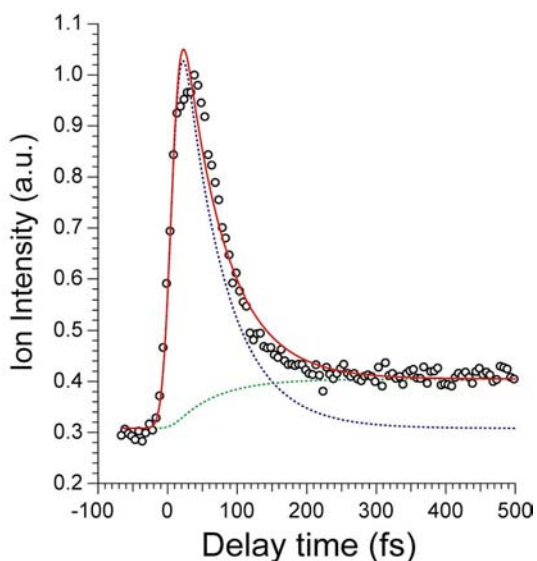


図2: イオン($C_7H_8^+$)信号強度の遅延時間依存性(白丸:実測, 赤線: フィッティング)。青および緑の点線は、それぞれ関数 $\exp(-t/\tau)$ および $1-\exp(-t/\tau)$ を装置関数(パルス幅 25 fs)で畳み込み積分した結果を示す(時定数 $\tau = 60$ fs)。

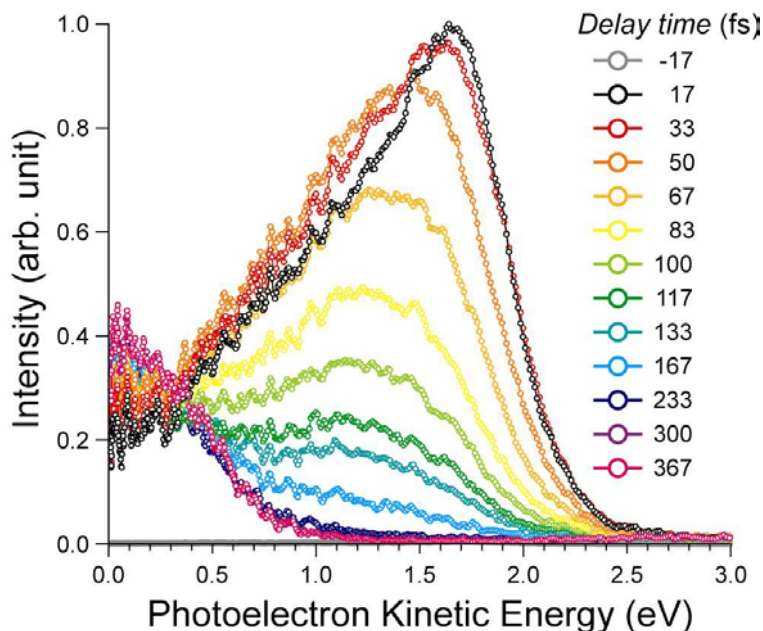


図3: $[1+1]$ 共鳴多光子イオン化におけるトルエン分子の光電子エネルギー分布。右側の数字は、ポンプ-プローブの遅延時間を示す。

参考文献

- [1] T. Fuji *et al.*, *Opt. Lett.* **32**, 2481 (2007). [2] M. Li, *et al.*, *Appl. Opt.* **38**, 5250 (1999).
 [3] A. Bolovinos *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 55 (1982).