

## ピラジン及びフランの超高速励起状態ダイナミクス

(JST<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, 京都大学<sup>3</sup>, Freie Univ.<sup>4</sup>, Humboldt Univ.<sup>5</sup>) ○鈴木 喜一<sup>1,2,3</sup>, 藤 貴夫<sup>2</sup>, 堀尾 琢哉<sup>1,2,3</sup>, 鈴木 俊法<sup>1,2,3</sup>, Mitrić Roland<sup>4</sup>, Werner Ute<sup>5</sup>, Bonačić-Koutecký Vlasta<sup>5</sup>

**【序論】** 励起状態からの電子緩和において、円錐交差(CI)を介した内部転換は普遍的に重要である。特に、核酸塩基の光安定性における内部転換の役割については、近年非常に関心が高い[1]。本研究では、時間分解光電子イメージングを使って、基本的ヘテロ環化合物であるピラジン、ピラジン重化物[2,3]、フランの内部転換過程を実時間で測定した。

ピラジンの  $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換は促進モードが一つしかないため、取り扱いが容易であり、多くの理論研究が為されている。1991年に Seel-Domcke は、時間分解光電子分光によって、ピラジンの内部転換を実時間観測する理論提案を行ったが[4]、予測された  $S_2$  状態の寿命が 30fs と非常に短いため、これに成功した実験は無かった。我々も 1999年に最初の実験を行ったが、時間分解能が 300 fs 程度であり、内部転換後の  $S_1$  分子の寿命しか観測できなかった[5]。本研究では、800 nm(25 fs)の基本波と 400 nm(30 fs)の第二次高調波から、264 nm(14 fs)、198 nm(17 fs)の光を生成し、初めて実時間観測に成功した。

一方、Seel-Domcke が提案した光電子の運動エネルギー分布の時間変化は、必ずしも電子緩和ダイナミクスを敏感には反映しない可能性がある。電子状態変化をより敏感に反映する観測量と考えられるのが、光電子角度分布である。電子状態変化が、イオン化の遷移双極子モーメントを介して、光電子角度分布に影響を与えるからである[6]。時間分解光電子イメージングは、フェムト秒の時間分解能で光電子角度分布の測定を実現する。

**【解析】** 今回の実験条件である、平行な直線偏光、二光子による光電子角度分布は、Legendre 多項式  $[P_n(x)]$  を使って以下のように表される。

$$I(t, E, \theta) = \frac{\sigma_0(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E)P_2(\cos \theta) + \beta_4(t, E)P_4(\cos \theta)]$$

ここで、 $\sigma_0(t, E)$  は光イオン化積分断面積、 $\beta_2(t, E)$  および  $\beta_4(t, E)$  は光電子異方性因子である。 $t, E$  はそれぞれ、励起光-プローブ光の遅延時間、光電子運動エネルギーである。

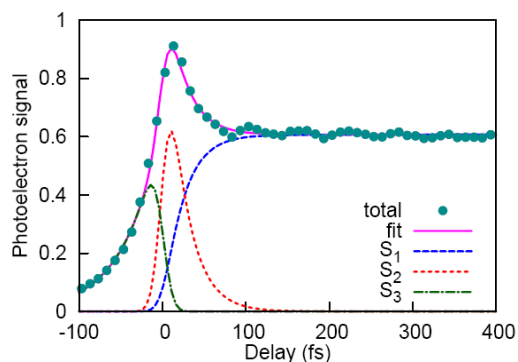


図1:ピラジン(1+1')共鳴イオン化過程の全光電子の時間変化(点)、およびフィット曲線。

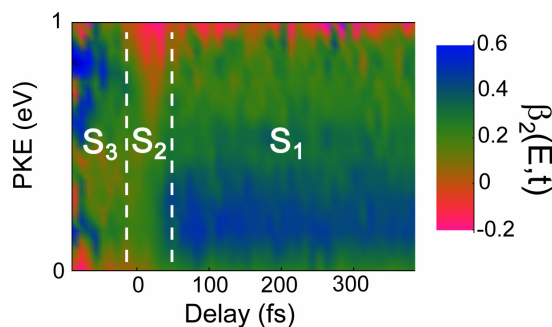


図2:ピラジン(1+1')共鳴イオン化過程の光電子異方性因子の時間-エネルギーマップ。

【結果】 図1は、ピラジンの(1+1')共鳴イオン化における光電子信号強度を時間の関数としてプロットしたものである。ピラジンは、200 nm より短波長側で  $S_3$  状態へ吸収があるため、負の時間方向に(本研究の目的とは異なる)198 nm 励起 - 264 nm プローブの信号が観測される。これを考慮しつつ、正の時間方向に観測される  $S_2$ ,  $S_1$  の時間発展をフィットすると、実験結果を良く再現することができる。 $S_2$  の寿命は、 $22 \pm 3$  fs と決定された。100 fs 以降に見られる微小な振動は量子波束運動によるものであり、この振動の Fourier 変換により関与している振動数が  $560 \pm 40$   $\text{cm}^{-1}$  と求まった。この値は、 $S_1$  状態の  $Q_{6a}$  モード( $583$   $\text{cm}^{-1}$ )に良く対応する。ピラジン重化物を用いた測定では、この周波数が  $550 \pm 40$   $\text{cm}^{-1}$  に変化したことから、振動モードは 6a と確定された。この結果は、受容モードとして  $Q_{6a}$  が最も重要であり、 $Q_2$ (C-H 伸縮)は重要でないとする過去の理論研究と良く一致する[3]。

次に光電子エネルギーの時間変化を観測した所、内部転換による変化は非常に小さかった。励起状態の一光子イオン化が Koopmans の描像で近似できる場合、 $S_2(\pi\pi^*)$  から  $D_1(\pi^{-1})$  また  $S_1(n\pi^*)$  から  $D_0(n^{-1})$  へのイオンとなるが、これらのエネルギーギャップはほぼ等しく、内部転換によって光電子エネルギーが変化しないからである。そこで、光電子角度分布に着目した。図2に各光電子運動エネルギーについて観測された、光電子異方性因子  $\beta_2$  の時間変化を示す。赤が光の偏光に垂直に射出される電子、青が平行に射出される電子に対応しており、この 2 次元マップの色の变化から、 $S_2 \rightarrow S_1$  の内部転換の存在が明確に同定できる。特に、エネルギーが 0.9 eV 付近では時刻の原点付近だけで赤い色が現れており、その両側との違いが明瞭である。

一方、フランの場合には光電子エネルギー分布に明確な時間依存性が観測された。ピラジンの実験結果から、系が一つの透熱状態に存在し続ける場合、核波束運動があっても  $\beta_2$  のカラーマップが変化しないという規則が成り立っていることが分かる。その結果、フランについて観測された光電子エネルギーの大きな変化は、一つの透熱電子状態上での波束運動と解釈され、実際にこの解釈は理論計算(MD on the fly)によって確認された。光励起された( $\pi\pi^*$ )状態は、基底状態(今回のプローブ波長ではイオン化できない)へ内部転換していると考えられる。この結果は、フランの( $\pi\pi^*$ )は 3s Rydberg 状態に内部転換するとする過去の理論研究[7]が誤りであることを明確にした。

- [1] W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Koppel, *Conical Intersections*, vol. 15 of *Advanced Series in Physical Chemistry* (World Scientific, Singapore, 2004).
- [2] T. Horio, T. Fuji, Y. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392 (2009).
- [3] Y. Suzuki, T. Fuji, T. Horio, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).
- [4] M. Seel and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **95**, 7806–7822 (1991).
- [5] L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
- [6] Y. Suzuki, M. Stener, and T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **118**, 4432–4443 (2003).
- [7] E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H. D. Meyer, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **121**, 4585 (2004).