

ベンゼンおよびトルエンの $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換の超高速光電子分光(JST CREST¹, 京大院理², 分子研³, 理研⁴)○鈴木 喜一^{1,2}, 藤 貴夫³, 堀尾 琢哉^{1,2}, 鈴木 俊法^{1,2,4}

【序論】 ベンゼンは200nmに $S_2(^1B_{1u}) \leftarrow S_0$ 遷移の幅広い吸収を持つ。理論計算によると、 S_2 状態は円錐交差を介して $S_1(^1B_{2u})$ 状態に高速に内部転換すると考えられている。ただ、最小エネルギー円錐交差点(MECI)の構造は S_2 の Franck-Condon 状態すなわち S_0 の平衡構造 (D_{6h})とは大きく異なる非平面形構造と推定されており、Franck-Condon 状態から CI までの動力学も予測される。[1]。トルエンの励起状態ダイナミクスもベンゼンと同様であろう。過去に報告された 100 fs 程度の時間分解能の実験では、 S_2, S_1 の寿命程度の情報しか得られておらずダイナミクスは不明である[2]。本研究では、ベンゼンおよびトルエンの S_2 状態の時間発展を時間分解光電子イメージング[3]により、22fs の分解能で観測し、 S_2 状態の励起状態ダイナミクスを理解することを目的とした[4]。

【解析】 pump-probe に直線偏光を用い、これらを平行にした場合、二光子イオン化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。 $\sigma_0(t, E)$ をエネルギーで積分したものが、全光電子信号強度である。

【量子ビート】 全光電子信号および積分断面積の二次元マップを図 1(a-d) に示した。光電子信号を指数関数でフィットしたところ、ベンゼン、トルエンの寿命はそれぞれ 48 および 62 fs と推定され、過去の粗い実験的評価 [2] と矛盾の無い結果が得られた。しかし、積分断面積の時間プロファイルは、明らかな指数関数からのずれを示し、図 1(c,d) に見られるように強度が一旦減少した後で再び増大する量子ビートが観測された。ビートの周期は、20 fs (ベンゼン) または 24 fs (トルエン) であり、 S_2 ポテンシャル曲面上での振動運動に対応すると考えられる。二回目の極大点の信号強度は、一回目とほぼ同程度であることから、20 fs 程度の間は $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換はほとんど起きていないと考えられる。ベンゼンの $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移では、環呼吸振動である ν_1 が励起される[5, 6]。20 fs は、ほぼ ν_1 モードの2量子 ($\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$) に対応する。トルエンの場合に周期がベンゼンより長いのは、メチル基の存在によって、振動の有効質量が増大するためとして説明できる。 S_0 状態における ν_1 振動数は、ベンゼン 993 cm^{-1} 、トルエン、 785 cm^{-1} であり、この比(1.26)は、観測された周期の比(1.2)と良く一致する。

【光電子角度分布】

光電子の異方性因子は、時間とともに単調に変化し、積分断面積で観測されたような量子ビートは観測されなかった[図 1(e-h)]。これは、 ν_1 振動の座標方向に核が運動しても、 S_2 状態の電子波動関数の性質が変化しないからである。しかし、異方性因子に単調な時間変化は認められ、これは MECI に向かう反応座標方向で電子波動関数が増大することを示唆し

ている。図2に反応経路の模式図を示した。MECI付近では断熱状態 S_2 の波動関数は、 S_0 平衡構造における $S_4(^1E_{2g})$ 状態に近いとされている[1]。しかし、Franck-Condon 状態からの波束運動は 20 fs ではまだ MECI 領域には達していないと考えられる。さらに、 $S_4(^1E_{2g})$ 状態の波動関数の主配置は $a_{2u}^{-1}e_{2u}$ および $e_{1g}^{-2}e_{2u}^2$ であり、Koopmans タイプの遷移を仮定すると、 $D_0(e_{1g}^{-1})$ へはイオン化できない。その場合、 $S_2(^1B_{1u})$ から $S_4(^1E_{2g})$ へ波動関数が変化した時、光イオン化では観測が難しいと考えられる。したがってFranck-Condon 領域から直ぐ起こる電子状態の変化は、 S_2 の透熱状態から $S_3(^1E_{1u})$ 透熱状態への変化と考えられる。実際には、1枚の断熱ポテンシャルの性格が変わっていくことに対応する。 $S_3(^1E_{1u})$ 状態の波動関数の主配置は $e_{1g}^{-1}e_{2u}$ と、 $S_2(^1B_{1u})$ と同じであり、イオン化確率も同程度と考えられる。

低エネルギー領域の光イオン化ダイナミクスを理解するには、部分波解析が有効である。遠心力障壁のために、高い角運動量を持った散乱波(およそ、 $l > 3$)は、分子領域に侵入できない。 $g(l=4)$ 波より、高い角運動量散乱波を無視し、 D_{6h} 対称性を考慮すると、異方性因子は、二つのパラメタ(r, ϕ)で記述できる。

$$\beta_2 = -\frac{10}{49} \frac{2+r^2+6\sqrt{2}r\cos\phi}{2+r^2}$$

$$\beta_4 = \frac{1}{6}\beta_2 - \frac{1}{21}$$

これらは、 $E < 1$ eV での β_2, β_4 と矛盾しない。

参考文献

- [1] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 673 (1993).
 [2] P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, and I. Hertel, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5613 (2001).
 [3] T. Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006).
 [4] Y.-I. Suzuki, T. Horio, T. Fuji, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **134**, 184313 (2011).
 [5] A. Hiraya and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **94**, 7700 (1991).
 [6] T. J. Penfold and G. A. Worth, *J. Chem. Phys.* **131**, 064303 (2009).

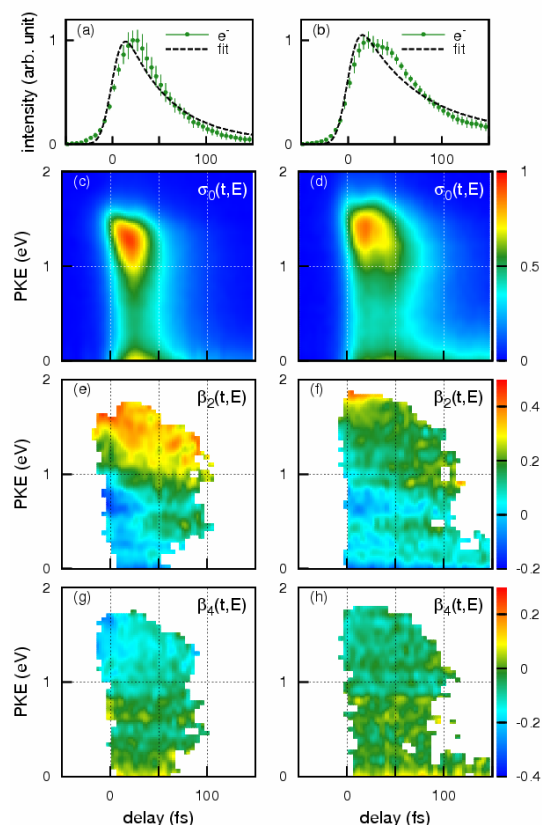


図2 ベンゼン(a,c,e,g),トルエン(b,d,f,h)の光イオン化信号、積分断面積および光電子異方性因子

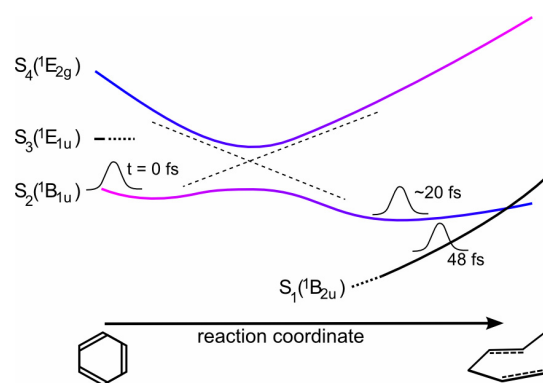


図2 反応座標方向のポテンシャル曲線の概念図