

1,3-ブタジエンの高次高調波を用いた時間分解光電子分光

(北大院工) 榎田 歩, 五十嵐 裕紀, 藤原 丈久, ○関川 太郎

Time-resolved photoelectron spectroscopy of 1,3-butadiene using a high harmonic

(Hokkaido Univ.) A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, and ○T. Sekikawa

【序】 レーザーの高次高調波は、超短パルス極端紫外・軟X線光源としての応用研究が盛んに行われている。我々は、特に光電子分光への応用が有望であると考えている。ところが、高次高調波は数百 eV に及ぶスペクトル帯域をもつため、原子・分子・固体にかかわらず分光研究に応用するためには、スペクトルを選択する必要がある。そこで、我々は、単一次数高調波の完全な選択とパルス幅を再圧縮する時間補償分光器を開発した[1]。1秒間あたりの光量はシンクロトロン放射光施設に匹敵する。その最初の応用として、最も小さい共役系分子である1,3-ブタジエンの時間分解光電子分光を行ったので報告する。1,3-ブタジエンは励起状態の緩和時間が短いことが知られている。

【実験】 図1にこれまでの研究より考えられている配位座標モデルを示す。一般に 1^1B_u へ一光子励起されると、 2^1A_g を経由して基底状態へ40fs程度で緩和すると言われている。本研究では、基底状態から 2^1A_g へ400nmの光で二光子励起した。図2に示すような実験配置でのポンプ・プローブ法により、1,3-ブタジエンの励起状態からの基底状態への回復過程を観測した。LBO結晶を用いてチタンサファイアレーザーの第二高調波(400nm, $12\mu\text{J/pulse}$)を発生し、励起光として用いた。プローブ光にはクリプトンから発生した19次高調波(42.1nm)を、時間補償分光器を用いて分離して用いた。二つのパルスの偏光はマジック角をなす。光電子スペクトルは時間飛行型光電子分光器で測定した。本研究での励起光とプローブ光の相関幅(時間分解能)は108fsである。主に、励起光のパルス幅によると思われ、10fsまでは改善できると考えている。

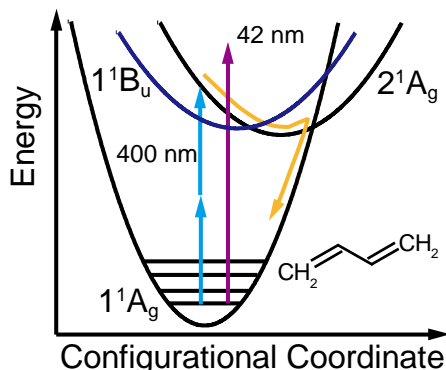


図1:1,3-ブタジエンの配位座標モデル

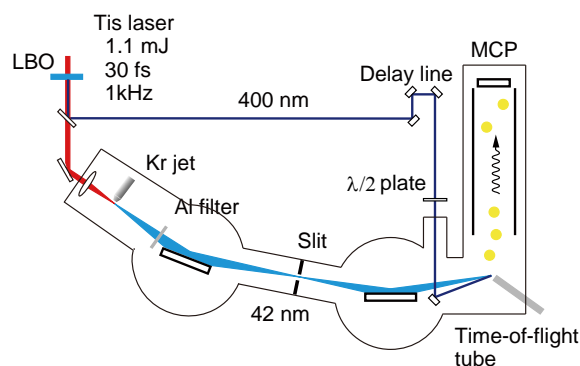


図2:時間分解光電子分光の実験配置

【結果と考察】 図3に励起後、-293, 40, 427 fsにおける光電子スペクトルを示す。図中の記号は分子軌道の性質をあらわし、 $\pi_{C=C}$ が最高被占軌道(HOMO)である。これら

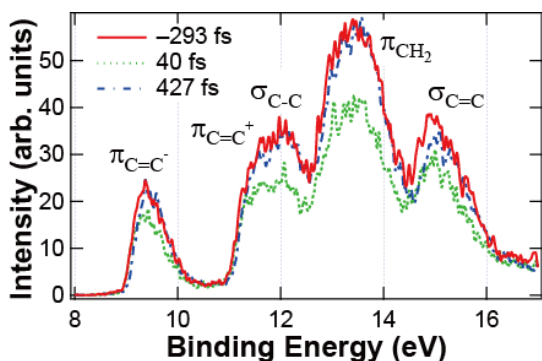


図 3: 時間分解光電子スペクトル

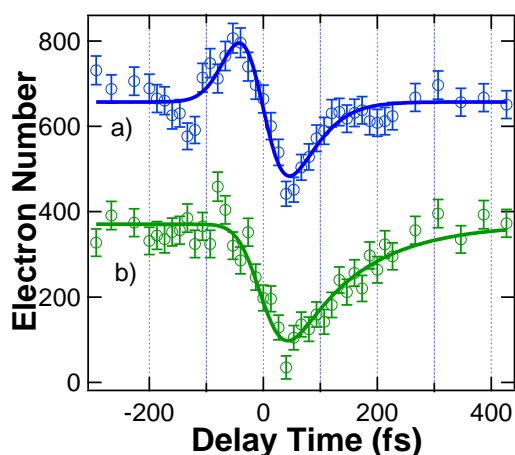


図 4: HOMO からの光電子数の時間依存性

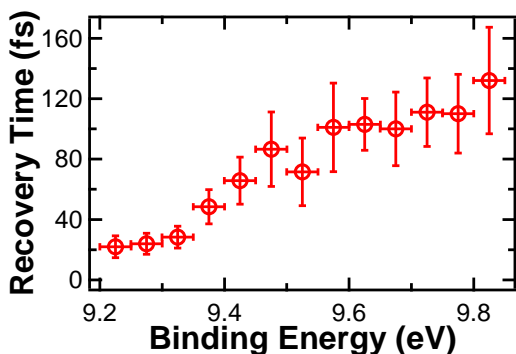


図 5: 回復時間の束縛エネルギー依存性

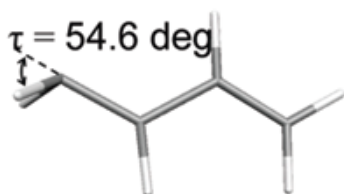


図 6: 励起状態での構造 [2]

の結果において以下の 2 点に注目した。1) 励起後 40fs では HOMO 電子は励起されているためスペクトル強度が下がり、その後 427fs においてほぼ回復している。2) 427fs において、光電子スペクトルはほぼ回復しているが、15eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道は、高束縛エネルギー側にシフトしたままである。

1) についてより詳細に見るため、HOMO におけるスペクトル強度の時間発展を解析した。図 4a, 4b はそれぞれ領域 9~9.5eV, 9.5~10eV の光電子数の時間依存性である。図 4c は励起光とプローブ光の相関関数である。回復時間に注目すると、図 4a, 4b において 53, 99fs となり、励起状態の寿命が 40fs 以下という過去の報告例と大きな違いはない。エネルギー幅をより狭くして、回復時間をプロットすると (図 5), 束縛エネルギーが大きくなるにつれて、回復時間が 20fs から 130fs まで長くなることが観測された。励起状態から緩和すると振動エネルギーの高い状態にまず分布するので、低束縛エネルギー側で速い回復が観測されるのは、高振動エネルギー状態からの光電子が観測されていると考えられる。高束縛エネルギー側の光電子は、振動緩和した低振動エネルギー状態から放出される。従って、130fs は、分子内振動再分配 (IVR) による振動緩和に要する時間と考えている。

2) については、Levine と Martinez の量子化学計算によると [2], 2^1A_g への励起後、構造緩和し末端の水素原子と炭素原子の結合が大きく歪むことが予想されている (図 6)。そのため、 1^1A_g へ緩和した後も、高い振動エネルギーをもち分子が歪んでいる間は、分子軌道エネルギーが励起前とは異なる可能性がある。427 fs 後も、15eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道が高束縛エネルギー側にシフトしているのは、その分子構造の歪みを反映しているものと考えている。

【参考文献】

- [1] H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa, *Optics Express* **20**, 3725 (2012).
- [2] Levine and Martinez, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12815 (2009).