

### 3P008

## 1 kHz 157 nm 極短パルス光源による芳香族分子の超高速ダイナミクスの研究

(<sup>1</sup>京大院理、<sup>2</sup>JST/CREST) 堀尾 琢哉<sup>1,2</sup>, ○小林 拓史<sup>1</sup>, Spesyvtsev Roman<sup>1,2</sup>, 鈴木 俊法<sup>1,2</sup>

### Ultrafast dynamics of aromatic molecules studied by 157-nm ultrashort pulses at 1 kHz repetition rate

(<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>JST/CREST) Horio Takuya<sup>1,2</sup>, ○ Kobayashi Takufumi<sup>1</sup>, Spesyvtsev Roman<sup>1,2</sup>, and Suzuki Toshinori<sup>1,2</sup>

[序] ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)やピラジン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)などの芳香族分子の多くは、真空紫外領域( $\lambda < 200$  nm)に価電子励起状態に加えて Rydberg 状態も有する。この領域では、励起状態が短寿命であるためスペクトルがブロードである。例として、図 1 にピラジン蒸気(常温)の吸収スペクトルを示す。したがって、周波数領域の研究から多くの情報を引き出すことは難しく、極短パルスを用いたダイナミクス研究が望ましい。最近、我々は繰返し周波数 1 kHz のチタンサファイア増幅器とフィラメンテーション非線形光学を利用することで、真空紫外領域におけるサブ 20 fs の極短パルスを生ずることに成功した[1]。本研究では、この光源を用いてポンプ-プローブ光電子イメージングを行い、ピラジンの超高速ダイナミクスを研究した。

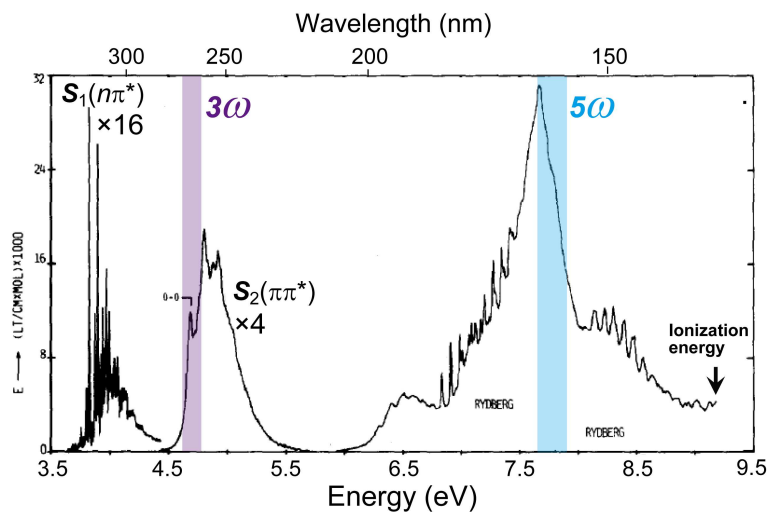


図 1.ピラジン蒸気(室温)の光吸収スペクトル (A. Bolovinos et al., *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 240 (1984)). S<sub>1</sub>(nπ\*)および S<sub>2</sub>(ππ\*)状態に対応するバンド強度(縦軸 = 吸光係数)は、それぞれ 16、および 4 倍拡大されている。図中には、本研究で用いた深紫外光 3ωと真空紫外光 5ωに対応する光子エネルギー(=波長)を示してある。

[実験] チタンサファイア・マルチパス増幅器(1.5 mJ, 770 nm, 25 fs)の基本波 $\omega$ と第二高調波  $2\omega$ を、ネオンガス( $\sim 370$  Torr)に集光し、フィラメンテーション四光波混合による周波数変換を行った。これにより、二色の広帯域深紫外光  $3\omega$ (259-268 nm)、および  $4\omega$ (194-203 nm)に加えて、真空紫外光  $5\omega$ (157-162 nm)パルスが得られた[1]。超音速分子線中のピラジンに対し、 $5\omega$ パルスを照射し、遅延時間を設けた  $3\omega$ パルスにより電子励起状態にあるピラジンを一光子イオン化した。発生した光電子の三次元散乱分布は、二次元電子検出器に射影し、その射影像を CCD カメラにより撮像した。 $5\omega$ と  $3\omega$ の間の遅延時間を 5 fs 単位で変化させ、計 70 枚の射影像を撮像した。得られた射影像から元の断層像を再構築し、光電子運動エネルギーおよび放出角度分布を得た。

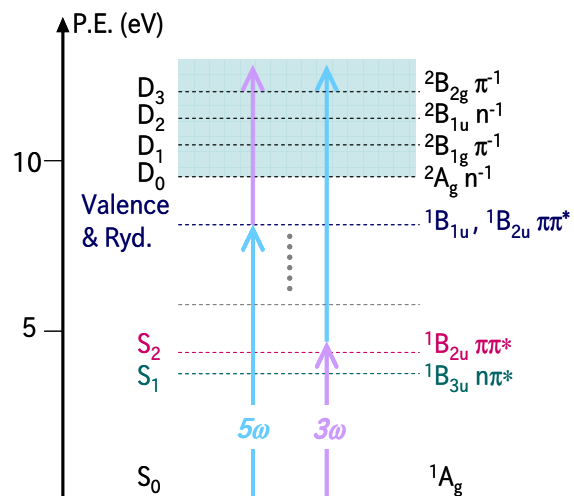


図 2.ピラジンのエネルギーダイアグラム

[結果と考察] 図 3(a)に、光電子収量の遅延時間依存性を示す。負の遅延時間においては、強度がほとんど変化しない領域（プラトー）が見られ、遅延時間 10 fs で強度は最大となり、その後減衰を示す。図 3(b)に、光電子画像から得られた運動エネルギー分布を時間に対してプロットした二次元マップを示す。この二次元マップは、図 3 のように大きく分けて三つの領域について議論することが出来る。

I)負の遅延時間：この時間領域では  $3\omega$ ポンプ- $5\omega$ プローブの信号が観測できる。図 2 より、 $3\omega$ の光でピラジンは  $S_2(\pi\pi^*)$ 状態に励起するため、この信号には  $S_2(\pi\pi^*)$ 状態のダイナミクスが反映される。この  $S_2(\pi\pi^*)$ は  $S_1(n\pi^*)$ へ超高速内部転換を起こすことが知られており、寿命は 22 fs と非常に短くなっている[2]。これは  $S_2(\pi\pi^*)$ - $S_1(n\pi^*)$ の円錐交差点が Franck-Condon 領域のごく近傍にあるためである。その後、振動励起した  $S_1(n\pi^*)$ は、22 ps という比較的長い寿命を有するため、それが図 3(a)の I)の範囲における見かけ上のプラトーを与える。

II)時刻原点付近：遅延時間が 0~50 fs の領域に、極めて短寿命な成分が運動エネルギー 3 eV から 0 eV に向かって高速に移動しながら消失する様子が観測される。量子化学計算によれば、 $5\omega$ の光子エネルギー(約 8 eV)では、大きな振動子強度(0.33~0.37)を持つ二つの  $\pi\pi^*$ 状態  ${}^1B_{1u}$  および  ${}^1B_{2u}$  への励起が示唆される[3]。これらは価電子励起状態であり、近接する他の電子状態との強い相互作用のために吸収高速な失活が予想され、これが吸収スペクトルをブロードにしている原因でもある。本研究で観測された短寿命成分は、 $\pi\pi^*$ 状態からの前期解離過程に帰属される。解離が高速であることから、価電子状態の断熱ポテンシャルの平衡点近傍で解離性の状態と円錐交差している可能性が高い。

III)正の遅延時間：この時間領域では  $5\omega$ ポンプ- $3\omega$ プローブの信号が観測できる。図 3 において、III)の領域では光電子運動エネルギーが 1.7、2.2、および 2.4 eV の部分に、比較的鋭い3本のピークが観測されている。Rydberg 状態から一光子でイオン化する際、 $\Delta v = 0$ (ここで  $v$ は振動量子数)の遷移が選択的に起こり光電子スペクトル上に鋭いピークを与える。したがって観測された3本のピーク全ては  $5\omega$ パルスにより励起された Rydberg 状態に相当する。既報の結果より、1.7、2.2、および 2.4 eV のピークはそれぞれ、 $3s({}^1A_g, n^{-1})$ ,  $3p_z({}^1B_{1u}, n^{-1})$ ,  $3p_y({}^1B_{2u}, n^{-1})$ 状態に帰属される。本研究では、これら Rydberg 状態が高速で緩和する様子をリアルタイムに観測することに成功した。上記の帰属は、光電子放出角度分布の結果からも矛盾しない。

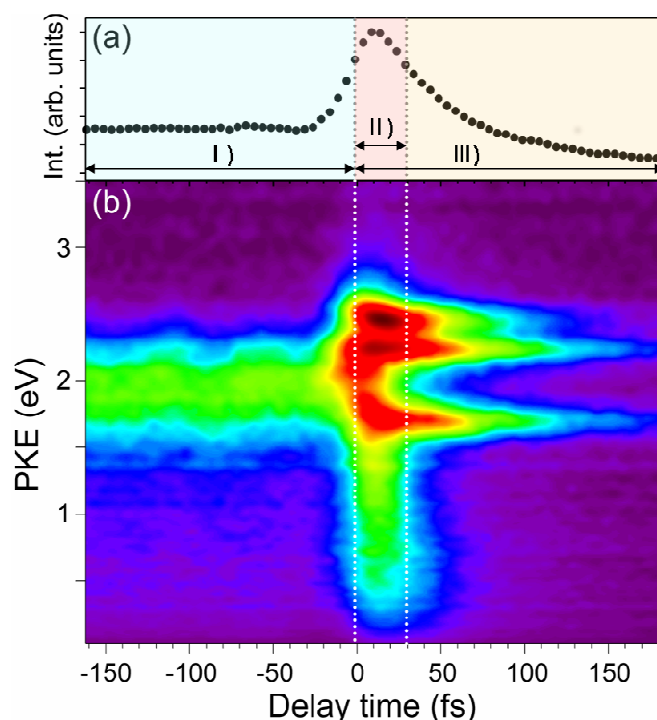


図 3. (a)光電子収量の遅延時間依存性 (b)光電子運動エネルギー (Photoelectron kinetic energy: PKE)分布の時間発展。

#### 参考文献

- [1] T. Horio et al., *submitted*, 本討論会 3A11, [2] Y. Suzuki, et al., *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).  
 [3] J. E. Del Bene et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 6051 (1997).