

1A19

130nm 極短パルスを用いたピラジンの励起状態ダイナミクスの研究

(京大院理) ○堀尾 琢哉, Spesyvtsev Roman, 鈴木 俊法

Excited-state dynamics of pyrazine studied using 130nm ultrashort pulses

(Kyoto Univ.) ○Horio Takuya, Spesyvtsev Roman, and Suzuki Toshinori

【序】分子の光化学や光物理過程には、内部転換や項間交差など様々な非断熱遷移が含まれている。その全容解明のため、我々は真空紫外光を利用した時間分解光電子イメージングを開拓している。今回、我々はチタンサファイアレーザーの基本波(ω)と第二高調波(2ω)を用いたフィラメンテーション四光波混合[1]により、この手法としては過去最短波長の第六高調波(6ω)を発生し[2] (中心波長 133 nm, 0.01 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 図 1 に実測スペクトルを示す)、第三高調波 3ω (264 nm, 10 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)と合わせて、時間分解能 25 fs の光電子イメージングに成功した。 6ω の光子エネルギーは 9.3 eV であり、ほぼ全ての有機分子を一光子イオン化することができる。本講演では、円錐交差を経由したピラジン($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$)の超高速非断熱遷移の結果を報告する。

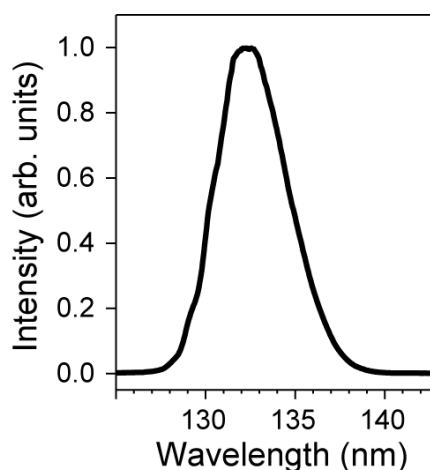


図 1. 6ω パルスの実測スペクトル

【実験】既報[2]のフィラメンテーション深紫外・真空紫外極短パルス光源および光電子イメージング装置を用いた。フィラメンテーション光源から出力された光パルスを、貫通孔の空いたアルミ鏡により、二つに分割した。その後、誘電体多層膜ミラーを用いて、それぞれの波長を純化し、ポンプおよびプローブ光とした。

励起スキームを図 2 に示す。ピラジンに 3ω パルス (<500 nJ/pulse)を照射し、 $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$ 状態のオリジンバンド付近に励起した後、遅延をつけた 6ω パルス (<5 nJ/pulse)により光イオン化した。発生した光電子を電場で加速し、MCP と CCD カメラから構成される二次元検出器に投影し、光電子運動量ベクトル分布の二次元射影像を撮像した。この射影像を p -BASEX 法で解析して光電子エネルギー分布および光電子角度分布の時間発展を決定した。ポンプ・プローブの時刻原点は、クリプトンの($1+1'$)非共鳴多光子イオン化により観測した相互相関関数(半地全幅 25 fs)で決定した。

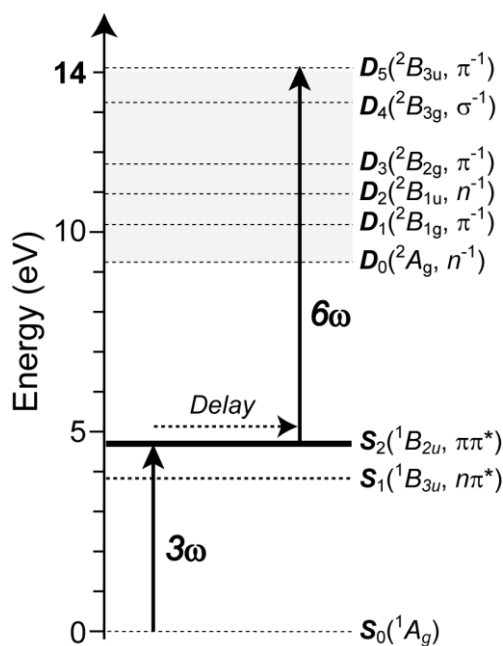


図 2. 本実験における励起スキーム

【結果と考察】 前回の研究[3]で我々は、フィラメンテーション四光波混合で発生した 3ω と 4ω による時間分解光電子分光を行い、 $D_1(^2B_{1g}, \pi^-) \leftarrow S_2(^1B_{2u}, \pi\pi^*)$ および $D_0(^2A_g, n^-) \leftarrow S_1(^1B_{3u}, n\pi^*)$ を利用して、ピラジンの $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換を観測した。今回の実験では、この同じイオン化遷移が $PKE = 3 \sim 4$ eV に現れる。図3に観測された光電子運動エネルギー(PKE)分布の Time-Energy map の一部を示す。プローブ波長が短波長化されたため、前回よりも PKE が大きくなっているが、前回と同様の特徴(異方性因子の変化)が観測された。

さらに、 6ω を用いたことで 4ω を用いた以前の研究では観測できなかった信号が $PKE = 1.6 \sim 2.6$ eV 付近に現れている。この信号は時刻原点で出現し、低エネルギー側にシフトしながら 20 fs 程度で消失する。ピラジンの S_2 状態は、フランク-コンドン近傍において S_1 状態と円錐交差を起こすことが知られており[4]、 S_2 状態に励起直後、22 fs 以内に $S_1(n\pi^*)$ 状態に内部転換する[3]。このことから、この短寿命成分は $D_3(^2B_{2g}, \pi^-) \leftarrow S_2$ 遷移と考えられる。観測された光電子エネルギー分布のシフトは、まさにフランク-コンドン領域から円錐交差付近に向かう高速の核波束運動を表している。

ところで、 $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換後には何が起こるのであろうか。先行研究[5,6]により、生成する振動励起したホットな $S_1(n\pi^*)$ 状態は 22 ps を時定数として失活すると報告されている。さらに本研究では、1.5 eV 以下の低 PKE 領域に、 $S_1(n\pi^*)$ 状態の寿命 22 ps よりも遥かに長寿命の成分を観測した。この低 PKE 領域に出現した新たな成分の帰属について、現在更なる実験と解析を行っており、その詳細は講演にて報告する。

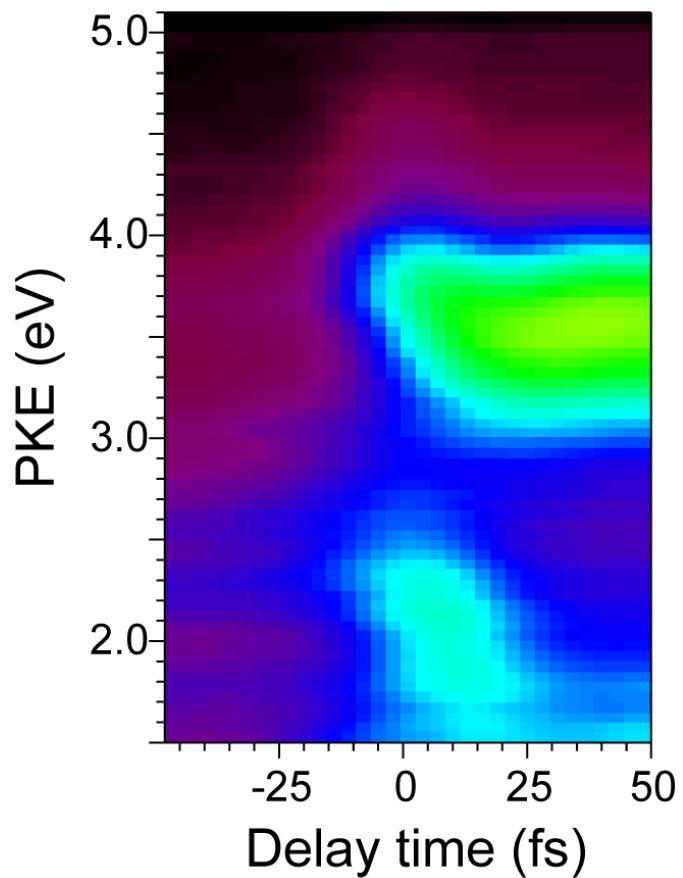


図3. 3ω ポンプ - 6ω プローブで観測された、遅延時間-50 から+50 fs における光電子運動エネルギー分布の時間発展。遅延時間 6 fs のステップで、合計 17 枚の光電子射影像を測定して得られたデータである(図では、遅延時間が 3 fs となるよう遅延時間方向に補間して表示してある)。

参考文献

- [1] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *Opt. Express*. **21**, 22423 (2013).
- [2] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *submitted*.
- [3] Y. -I. Suzuki, T. Fujii, T. Horio, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).
- [4] R. Schneider and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 235 (1988).
- [5] L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
- [6] V. Stert, P. Farmanara, and W. Radloff, *J. Chem. Phys.* **112**, 4460 (2000).