時間分解光電子分光による CO,の真空紫外域光反応ダイナミクスの研究

(1京大院理、2理研) 〇足立 俊輔 12、佐藤 元樹 1、鈴木 俊法 12

Vaccum-UV photoreaction dynamics of CO<sub>2</sub> studied by time-resolved photoelectron spectroscopy

(<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>RIKEN) OShunsuke Adachi<sup>1,2</sup>, Motoki Sato<sup>1</sup>, and Toshinori Suzuki<sup>1,2</sup>

[序] 太陽紫外線による CO<sub>2</sub>の光解離は、惑星科学・環境科学における重要な光化学反応である。また、 分子の第一イオン化エネルギー付近を真空紫外/極端紫外光により励起し、電子状態の変化を観測す ることは、アト秒電子ダイナミクス研究における重要な課題の一つである。我々は、真空紫外域における CO<sub>2</sub>の光反応ダイナミクスを明らかにすることを目的として、最近開発した 90nm レーザーパルス[1]をポ

ンプ光とする時間分解光電子測定を行った。実 験で用いた 90nm パルス(より正確には 91.2nm) の光子エネルギー13.6eV は、CO<sub>2</sub>の第一イオ ン化エネルギー13.8eV をわずかに下回ってい る。この領域での吸収スペクトル[2](図1)が示 す通り、①非常にブロードな吸収の寄与(高振 動励起の価電子状態への遷移に因ると考えら れている[2])と、②第一イオン化状態に収斂す る複数のリドベルグ状態への吸収の寄与とが 観測されると予想される。



[実験] 90nm パルスと 270nm パルスをそれぞれポンプ光、プローブ光とし、両者を超音速  $CO_2$  分子線に 集光した。分子線上でのポンププローブ相互相関時間は 80fs である。プローブ光によるイオン化により 発生する光電子は、集光点付近に配置された velocity-map 電極により加速され、その射影像が MCP+ 蛍光板+CCD カメラにより撮像される[3]。得られた二次元射影像から pBASEX アルゴリズムを用いて再 構成した三次元光電子速度分布は、E、 $\theta$ 、t をそれぞれ光電子の運動エネルギー、レーザーの偏光方 向に対する電子の放出角度、ポンププローブ遅延時間として、以下の式で与えられる。

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

ここから、Eおよび tの関数としてイオン化断面積 $\sigma$ 、異方性パラメータ $\beta_1$ の二次元分布が得られる。

[結果] 図2(a)~(c)はそれぞれ $\sigma$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_4$ の E および t に関する二次元分布、図2(d)は $\sigma$ の t=260fs に おける断面図である。非常に広帯域な光電子スペクトルが観測されており、He(I)光源で測定された光電 子スペクトル[4]と大きく異なる。これは、90nm パルスによって励起された状態と、第一イオン化状態とで、 CO<sub>2</sub>分子の構造が大きく異なることを示唆している。第一イオン化状態、およびこの状態に収斂するリド ベルグ状態は(基底状態と同じく)直線形であることが知られている[5]一方、解離性励起状態の分子構 造が大きく折れ曲がっていることがイオンの velocity-map イメージングの結果から分かっている[6]。本実 験で得られた結果はこれらの先行研究と辻褄が合っており、この広帯域成分は上述の①解離性の価電 子状態に励起された CO<sub>2</sub>分子の寄与と考えられる。グローバルフィットによる解析から、この広帯域成分 は時定数 r =700fs で指数関数的に減衰することが分かった。また、同じくグローバルフィットによる解析 から、図2(a)にはもう1つの(minor な)光電子信号成分も含まれていることも分かった。この成分は、図2 (e)に示したように励起直後は束縛エネルギー13.8eV(第一イオン化状態の振動基底状態に相当する)付 近に鋭いピークを示すが、励起後 500fs 程度でそのピークは消失し、代わりに非常に広帯域なスペクト ルが観測されるようになる。この鋭いピークはおそらく②リドベルグ状態に励起された CO<sub>2</sub>分子の寄与で あり、励起後 500fs で解離性の価電子状態への crossing が起きる結果、光電子スペクトルが広帯域にな ると考えられる。



図 2. (a)  $\sigma$ 、(b)  $\beta_2$ 、(c)  $\beta_4$  の二次元分布。 (d)  $\sigma$ の t=260fs における断面図。(e) リ ドベルグ状態の寄与。





## [参考文献]

- [1] S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki, Opt. Lett. 37, 2118 (2012)
- [2] Archer et al., J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 117, 88 (2013)
- [3] T. Suzuki, Int. Rev. Phys. Chem. 31, 265 (2012)
- [4] Katsumi Kimura, "Handbook of HeI photoelectron spectra of fundamental organic molecules", Japan Scientific Societies Press (1981)
- [5]T. Sharp and H. Rosenstock, J. Chem. Phys. 41, 3453 (1964)
- [6] Miller et al., J. Chem. Phys. 96, 332 (1991)