

2A06

真空紫外光電子イメージング法によるピラジン $S_2(\pi\pi^*)$ 状態からの
超高速カスケード無輻射遷移の完全観測

(京大院理) ○堀尾 琢哉, スペシブツェフ ロマン^a, 鈴木 喜一^b, 鈴木 俊法

Full observation of ultrafast cascaded radiationless transitions from $S_2(\pi\pi^*)$ of
pyrazine using vacuum ultraviolet photoelectron imaging

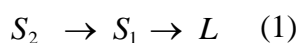
(Kyoto Univ.) ○T. Horio, R. Spesyvtsev, Y.-I. Suzuki and T. Suzuki

【序】 分子は、電子励起状態から多様な緩和過程を示す。その全貌を俯瞰できる実験として、我々は、時間分解光電子イメージング法が有力であると考え、研究を進めている。光イオン化はポテンシャルエネルギー曲面のあらゆる場所から起こすことができ、原理的に反応物、中間体、生成物を問わず検出できるからである。ただし、そのためには高い光子エネルギー(真空紫外領域:<200 nm)の極短パルスが必要である。そこで、我々は真空紫外領域における極短パルスを開発し、チタンサファイアレーザー(基本波 ω)の第六高調波(6ω , 133 nm, 9.3 eV)を、パルス幅 20 fs 以下、パルスエネルギー 10 nJ/pulse で発生させた。[1] 本研究では、真空紫外光電子イメージングによってピラジン $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$ 状態からの超高速カスケード無輻射遷移をリアルタイムに観測した結果を報告する。[2]

【実験】 光源ならびに実験装置の詳細は紙面の関係で割愛する。ピラジンの超音速分子線に対し、 $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$ 状態に共鳴する 3ω パルス(チタンサファイアの第三高調波)を照射し、遅延を設けた 6ω パルスにより、反応過程をリアルタイムに観測した。[1-3]

【結果と考察】 図 1(a)に、遅延時間 -47 から +49 fs における光電子運動エネルギー分布(PKED)の時間変化を示す。まず、光電子運動エネルギー(PKE) 1.5 – 2.5 eV 付近に出現する短寿命成分に注目すると、時刻原点で信号が出現し、低エネルギー側にシフトしながら消失する。ピラジンの $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$ 状態のポテンシャルは、Franck-Condon 領域近傍で $S_1({}^1B_{3u}, n\pi^*)$ ポテンシャルと円錐交差を起こすことが知られている。[4] 観測されたバンドの高速シフトと消失は、Franck-Condon 領域から円錐交差付近に向かう核波束運動と非断熱遷移にそれぞれ対応する。 $S_2(\pi\pi^*)$ 状態について計算された電子波動関数の配置間相互作用[5,6]を考慮すると、この 1.5 – 2.5 eV に出現するイオン化信号は、 $D_3({}^2B_{2g}) \leftarrow S_2(\pi\pi^*)$ 遷移に帰属される。

1.5 – 2.5 eV の信号が消失した後は、3 – 4 eV および 0 – 1.5 eV に二つのバンドが観測される。これら二つのバンドは、 $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 内部転換後に生成した $S_1(n\pi^*)$ 状態から、HOMO および LUMO のそれぞれの軌道から電子放出した場合に観測される $D_0({}^2A_g)$ および $D_y({}^2B_{3u})$ へのイオン化遷移に帰属される。このことは $S_1(n\pi^*)$ 状態について計算される電子波動関数[5,6]が、HOMO-LUMO 遷移の寄与がほとんどであることと良く一致する。 $S_1(n\pi^*)$ 状態からの後続の緩和過程を明らかにするため、さらに遅延時間 1 – 80 ps における光電子散乱分布を観測した(図 1(b))。3 – 4 eV のバンド強度は時間と共に減衰するが、0 – 1.5 eV のバンドは 80 ps になっても強度が減衰しない。本研究では、以下の速度論モデルによって、図 1(b)の結果を再現した。



ここで L は S_1 状態から生じる単一もしくは複数の長寿命成分を示す。反応式(1)の解析解を用い、図 1(b)の二次元データをフィットしたところ、実測を良く再現することができた。この結果より、図 1(b)の二次元マップは、

I. 時定数 14.8 ps で減衰する $D_0(^2A_g) \leftarrow S_1(n\pi^*)$ および $D_y(^2B_{3u}) \leftarrow S_1(n\pi^*)$ の光電子スペクトル

II. 時定数 14.8 ps で増加する $D_0(^2A_g) \leftarrow S_0(^1A_g)$ および $D_0(^2A_g) \leftarrow T_1(n\pi^*)$ の光電子スペクトル

の和で再現できることが分かった。つまり、反応式(1)の長寿命成分 L は、 $S_0(^1A_g)$ および $T_1(n\pi^*)$ である。さらに、光電子放出角度異方性の解析から、長寿命成分の中で $0 - 1$ eV に観測されるのが $S_0(^1A_g)$ 、 $1 - 3.5$ eV の強度の非常に弱い成分が $T_1(n\pi^*)$ であると帰属された。これは、264 nm における項間交叉収率が 0.13[7]であるという文献値とも矛盾しない。0 - 1.5 eV のバンド形状が約 20 ps までの間に変化しているのは、 $D_y(^2B_{3u}) \leftarrow S_1(n\pi^*)$ の信号が減衰し、 $D_0(^2A_g) \leftarrow S_0(^1A_g)$ の信号が同じ領域で増大するためである。

本研究で開発した手法は、分子内無輻射過程の全体像を高い時間分解能で観測する実験手法として様々な分子への応用が期待される。

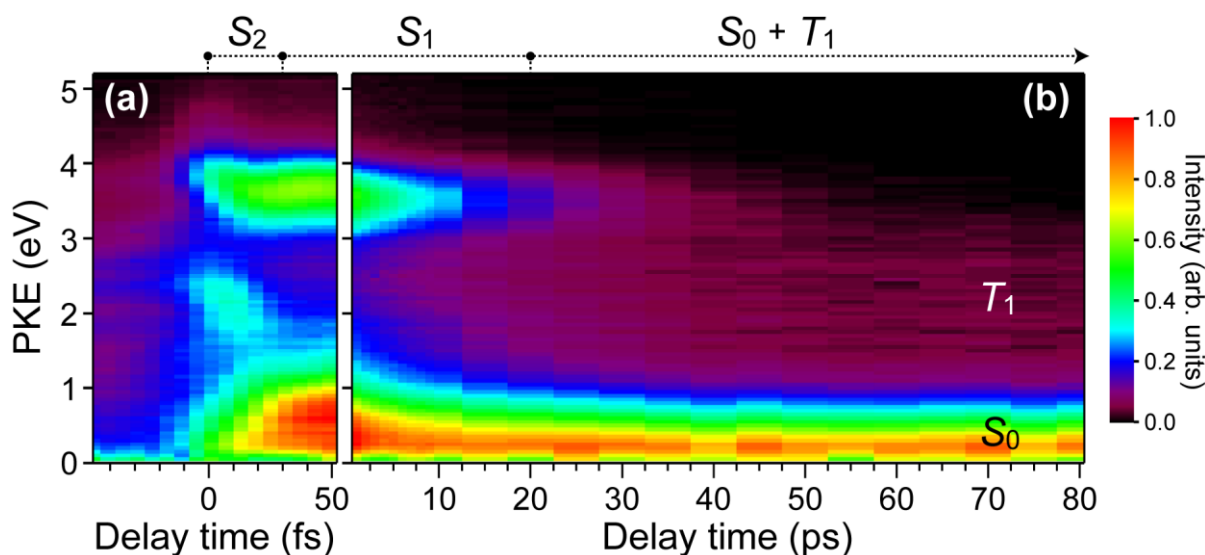


図 1. 3ω ポンプ - 6ω プローブで観測された遅延時間(a)47 - 49 fs および(b) 1 - 80 ps における光電子運動エネルギー分布の時間発展。

【謝辞】 ピラジンの励起状態に関する配置間相互作用の計算結果を提供して頂いた、東北大学大学院理学研究科の菅野学博士に感謝致します。

^a 現所属: University of St Andrews, ^b 現所属: 北海道医療大学

参考文献

- [1] T. Horio, R. Spesytysev, and T. Suzuki, *Opt. Lett.* **39**, 6021 (2014).
- [2] T. Horio, R. Spesytysev, K. Nagashima, R. A. Ingle, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **145**, 044306 (2016).
- [3] T. Horio, R. Spesytysev, and T. Suzuki, *Opt. Express.* **21**, 22423 (2013).
- [4] C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **100**, 1400 (1994).
- [5] M. Hackmeyer and J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **54**, 3739 (1971).
- [6] M. Kanno, Y. Ito, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2012 (2015).
- [7] I. Yamazaki, T. Murao, T. Yamanaka, and K. Yoshihara, *Faraday Discuss.* **75**, 395 (1983).