

## 極端紫外励起カフェインカチオンの超多段階無輻射失活過程と光解離

<sup>1</sup>東北大金研, <sup>2</sup>リヨン第1大iLM, <sup>3</sup>北大院理,  
<sup>4</sup>ミラノ工科大CNR-INFM, <sup>5</sup>ハイデルベルク大PCI  
 ○山崎 馨<sup>1</sup>, Alexandre Marciniak<sup>2</sup>, 前田 理<sup>3</sup>, Maurizio B. Reduzzi<sup>4</sup>,  
 Victor Despré<sup>2</sup>, Mehdi Meziane<sup>2</sup>, Thomas A. Niehaus<sup>2</sup>,  
 Alexander Kuleff<sup>5</sup>, Giuseppe Sansone<sup>4</sup> and Franck Lépine<sup>2</sup>

### Ultrafast nonadiabatic cascade and subsequent photofragmentation of XUV excited caffeine molecule

○Kaoru Yamazaki<sup>1</sup>, Alexandre Marciniak<sup>2</sup>, Satoshi Maeda<sup>3</sup>, Maurizio B. Reduzzi<sup>4</sup>,  
 Victor Despré<sup>2</sup>, Mehdi Meziane<sup>2</sup>, Thomas A. Niehaus<sup>2</sup>,  
 Alexander Kuleff<sup>5</sup>, Giuseppe Sansone<sup>4</sup> and Franck Lépine<sup>2</sup>

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan*

<sup>2</sup> *Institut Lumière Matière, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5306, France*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Science,  
 Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan*

<sup>4</sup> *CNR-INFM, Politecnico of Milano, Milano, Italy*

<sup>5</sup> *Theoretische Chemie, PCI, Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany*

**【Abstract】** We investigated femtosecond nonadiabatic cascade and subsequent photofragmentation of highly-excited caffeine molecule by femtosecond XUV-NIR pump-probe photoion spectroscopy. The possible decay mechanism is explored with the aid of quantum chemistry calculations at the SAC-CI level of many-body *ab-initio* theory. We found that the XUV excited caffeine molecule undergoes the femtosecond nonadiabatic cascade among  $\sim 100$  monocationic Rydberg  $3p_z$  shake-up ( $n^{-1}\pi^{-1}3p_z^1$ ) states with the time constant of 40 fs. This nonadiabatic cascade dramatically changes the photofragmentation dynamics after NIR probe radiation. Before the nonadiabatic cascade completes, caffeine monocation can be further ionized to the  $n^{-1}\pi^{-1}$  electronic excited states of dication by NIR probe pulse and small fragments like  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{CO}^+$  are nonstatistically generated. The NIR probe cannot ionize the monocation anymore after the nonadiabatic cascade and the larger fragments becomes dominant *via* statistical fragmentation pathways in low-lying monocationic states. These results show that the nonadiabatic cascade and electron correlation are the keys for ultrafast reaction dynamics in the highly-correlated electronic excited states.

**【序】** フェムト秒及びそれ以下のパルス幅を持つ超短極端紫外(XUV)光を分子に照射すると高エネルギー電子状態のコヒーレントな重ね合わせ(電子波束)が生成し, この電子波束が非断熱遷移により位相緩和すると非統計的な光解離が起きる[1]. このため, 超短 XUV パルスによって誘起される非断熱遷移と光解離の動力学を追跡することは, アト秒スケールの電子動力学における核動力学の効果を相補的に解明することにつながる. そこで本研究では, DNA 塩基モデル分子カフェインの XUV 誘起超高速緩和ダイナミクスを XUV-近赤外 (NIR) ポンプ・プローブ光イオン分光法と, 電子相関を高精度に取り込める SAC-CI 法による電子状態計算で追跡した [2].

**【実験】** Xe ガスによる高次高調波発生で発生させた XUV ポンプ光 (図 1, 中心光子エネルギー  $h\nu = 25$  eV, FWHM = 6 fs, パルスエネルギー  $E_p = 1$  mJ) と NIR プロブ光 ( $h\nu = 1.56$  eV, FWHM = 25 fs,  $E_p = 0.2$  mJ) の遅延時間を -100 fs から 200 fs まで変化させ, 真空チャンバー中に昇華させたカフェイン分子に照射した。そして, 生成した光解離生成種の収量の時間変化を飛行時間型質量分析計で測定した。

**【理論】** 1 価カチオンの 2 重項状態 ( $D_n$ ) を電子束縛エネルギー  $E_B = 26$  eV まで Shake-up 配置も含め 996 状態考慮した光電子スペクトルのシミュレーションを行った。本計算には SAC-CI-SDR(Lv. 2)/Def2-TZVP (-f)+Rydberg (3s,3p)// B3LYP/Def2-TZVP 法を用いた。この計算で理論光電子スペクトルをもとに Feyer らが測定した光電子スペクトル [3] を pseudo-Voigt 関数を用いて分解し, それぞれのピークのローレンツ幅から  $D_n$  状態の寿命を求めた。以上の電子状態計算には Gaussian 09 を用いた。

**【結果・考察】** 図 1 に示す極端紫外フェムト秒パルスのカフェイン分子に照射すると,  $E_B = 23$  eV 付近の Rydberg  $3p_z$  shake-up 状態 (図 2, 主配置:  $n^{-1}\pi^{-1}3p_z^1$ ) への共鳴イオン化が起き, その後ただちに約 100 状態の shake-up 状態が関与する超多段階内部転換 (IC) 過程を経由して  $E_B = 21$  eV に位置する MO27<sup>-1</sup> 由来のカチオン状態まで時定数 40 fs 程度で緩和していくことが解離生成種の収量の時間変化の時定数 (~40 fs) 及び SAC-CI 法と pseudo-Voigt 関数による  $D_n$  状態の寿命解析から明らかになった。

また, 超多段階 IC 完了前にブロードバンドな NIR プロブ光を照射すると,  $\text{CH}_3^+$  や  $\text{CO}^+$  などの小さな分子フラグメントの収量が特異的に増加することが実験で見出された。これは,  $E_B = 23\text{--}24$  eV に存在する 2 価カチオンの  $n^{-1}\pi^{-1}$  状態へと更に 1 光子イオン化された後に解離するためだと SAC-CI 法による 2 価カチオン状態の電子励起状態計算と UB3LYP/Def2-TZVP 法による 2 価カチオン状態における  $\text{CH}_3^+$  生成のしきい値エネルギー ( $E_B = 22.7$  eV, 解離経路の詳細は当日報告する) から示唆された。なお, 超多段階 IC 完了後に NIR 光を照射しても  $n^{-1}\pi^{-1}$  状態に 1 光子でイオン化するには光子エネルギーが足りず,  $\text{CH}_3^+$  や  $\text{CO}^+$  は生成しにくいこともわかった。

以上の結果は, 本 XUV 光で生成されるカフェイン分子の超高電子励起状態の超高速反応ダイナミクスが, Rydberg  $3p_z$  shake-up 状態の電子相関と非断熱カップリングによって駆動されていることを示している。

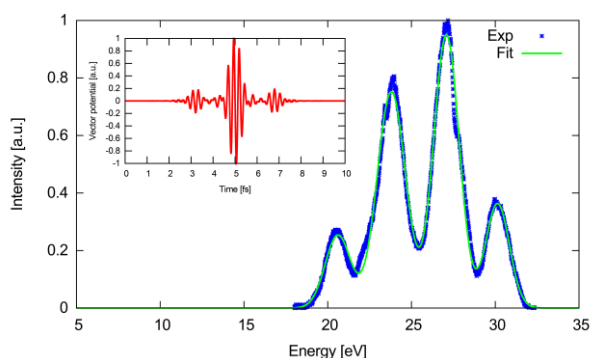


図 1: フェムト秒極端紫外ポンプ・近赤外プロブ分光実験で使用した極端紫外ポンプパルスの光子エネルギープロファイルと時間プロファイル (inset, ベクトルポテンシャル形式) [4].

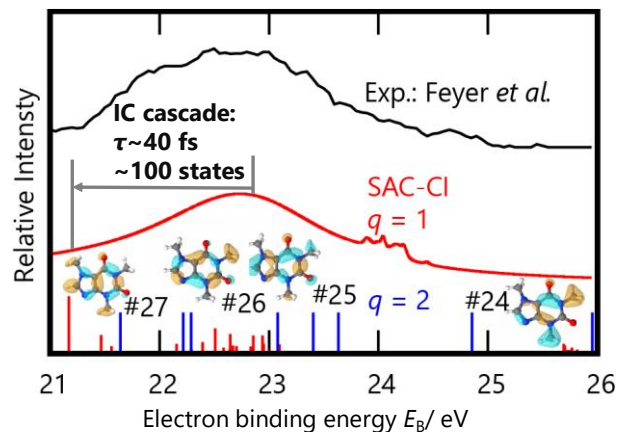


図 2: SAC-CI 法で計算した  $C\ 2s^{-1}$  領域におけるカフェインの光電子スペクトル (赤線) と実験スペクトル (黒線) との比較 [2]

**【参考文献】** [1] A. Marciniak, F. Lépine *et al.*, *Nat. Comm.* **6**, 7909 (2015); [2] A. Marciniak, **K. Yamazaki**, T. Niehaus, F. Lépine *et al.*, *J. Chem. Phys. Lett.*, to be submitted (2018); [3] V. Feyer *et al.*, *Chem. Phys.* **358**, 33 (2009); [4] T. A. Niehaus, F. Lépine, **K. Yamazaki et al.**, *Eur. Phys. J. B* **91**, 152, (2018).