

高分解能 UPS と光電子イメージングを用いたピラジンの Rydberg 及びイオン状態の研究

¹奥瑞希 ²大下慶次郎 ²岩崎純史 ²西澤潔 ²鈴木俊法
¹東大院総合文化、²理研

【序論】ピラジン分子は窒素原子を含んだ複素環化合物で、HOMO が窒素原子由来の non-bonding 軌道、second-HOMO が π 軌道である。これらの軌道から電子が抜けたイオン状態には $D_0(n^{-1})$ と $D_1(\pi^{-1})$ 状態がある。3s Rydberg 状態にも異なるイオンコアを持つ $3s(n^{-1})$ と $3s(\pi^{-1})$ 状態があり、その寿命は比較的短く、数百フェムト秒と言われている。Rydberg 状態はそれが収斂するイオン状態に酷似した平衡構造を有すると考えられる。本研究では高分解能光電子スペクトル(UPS)、2光子共鳴1光子イオン化((2+1)REMPI)スペクトル及び光電子画像の測定に基づき、 $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の平衡構造の違いを定量的に検討した。また、 $D_0(n^{-1})$ 、 $D_1(\pi^{-1})$ 状態間の振電相互作用についても精査した。

【実験】図1に実験スキームを示す。He(I)共鳴線でピラジ

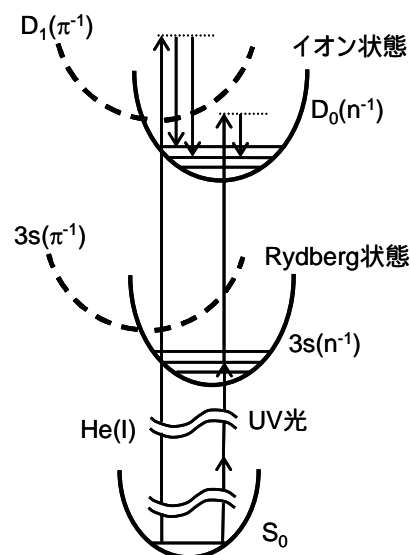


図1．実験スキーム

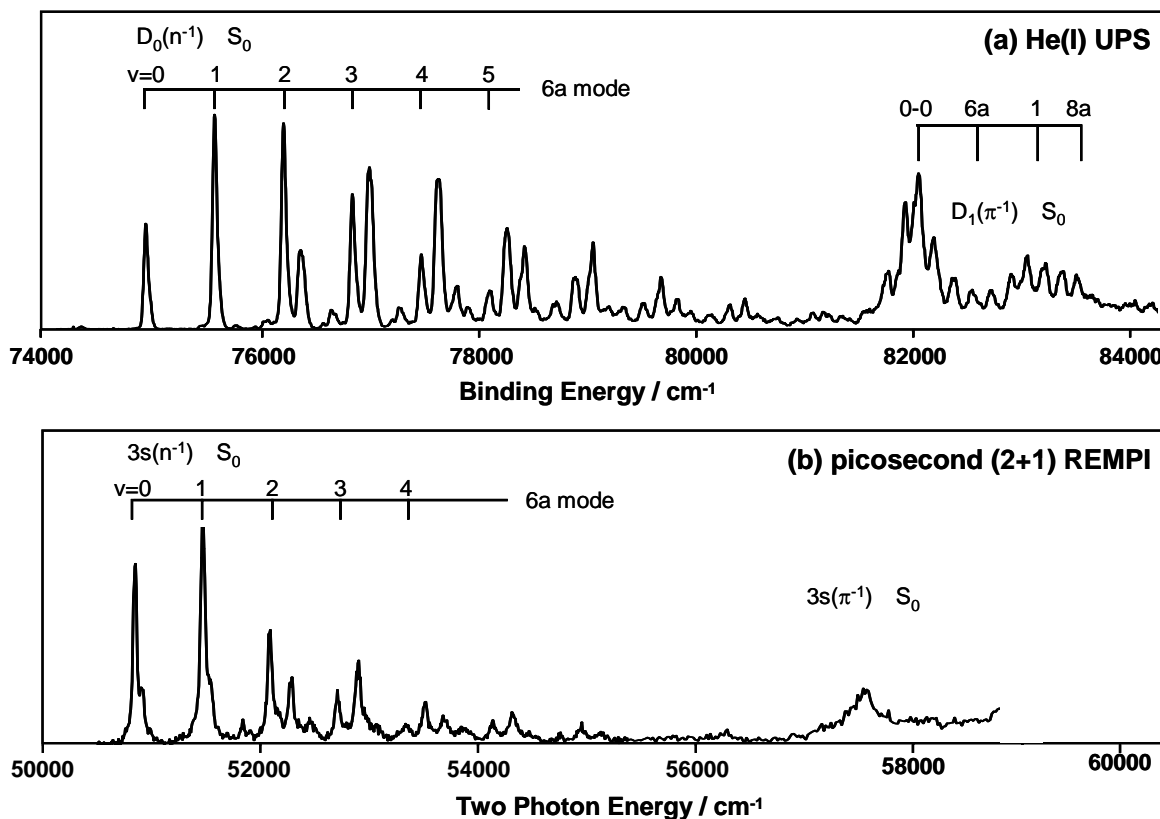


図2．(a) 超高速ジェット冷却されたピラジンのHe(I)光電子スペクトル
(b) ピコ秒(2+1)REMPI スペクトル

ンをイオン化し、 $D_0(n^{-1})$ と $D_1(\pi^{-1})$ 状態の高分解能光電子スペクトルを測定した。ピコ秒紫外光をピラジン分子線に照射し、 $3s$ 状態を経由した(2+1)REMPI スペクトルを得た。また、 $3s$ 状態の遷移波長に共鳴させて光電子画像を観測した。

【結果と考察】図2にイオン状態の高分解能光電子スペクトルと $3s$ 状態付近の(2+1)REMPI スペクトルを示す。いずれも基底状態に対する $D_0(n^{-1})$ 及び $3s(n^{-1})$ 間の平衡構造の違いを反映して $6a$ 振動のプログレッションが現れている。ただし、その相対強度分布がREMPIと光電子スペクトルでは異なっていることから、 $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ 間に $6a$ 振動座標方向で構造変化がある事が分った。観測されたスペクトルの振動解析の結果と密度汎関数法(B3LYP/cc-pCTZ)で得た結果を表1に示す。実験結果と計算結果は良い一致を示しており、帰属の妥当性を確認した。

$3s(n^{-1}, v'_{6a}=3)$ 状態にレーザー波長を固定して得た光電子画像を図3(a)に示す。画像の動径は光電子の速度に比例し、図3(b)に示す $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ 間の電子遷移に対応する光電子運動エネルギー分布を与える。 $D_0(n^{-1})$ と $3s(n^{-1})$ は構造が等しいため、これらの状態間の電子遷移は $\Delta v=0$ の近似則に従うと考えられてきたが、 $\Delta v=\pm 1$ のピークも弱いながら観測された。光電子画像からも $D_0(n^{-1})$ と $3s(n^{-1})$ 間に $6a$ 振動座標方向で構造変化がある事が認められた。フランク-コンドン(FC)因子は始状態と終状態の振動波動関数の重なり積分であり、基準振動数の比と平衡構造の差 δ で表される。実験で得た振動数を用いてスペクトル強度のFC解析を行い、 S_0 と $3s(n^{-1})$ ($\delta(S_0-3s)$)及び S_0 と $D_0(n^{-1})$ ($\delta(S_0-D_0)$)の $6a$ 振動座標方向の平衡構造の変位を得た。これらの値から得る $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の平衡構造の変位 $\delta(3s-D_0)$ は、光電子画像から得た値と実験誤差内で一致した。

図2(a)の $81500-84000\text{cm}^{-1}$ の領域では、 $D_1(\pi^{-1})$ に帰属される4つのブロードな振動バンドと共に、細かい構造が初めて観測された。 $D_0(n^{-1})$ と $D_1(\pi^{-1})$ 状態間には円錐交差があり超高速の内部転換が起こると言われており、ブロードなバンド形状は、 $D_1(\pi^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の高振動励起状態が強く振電相互作用しているためと考えられる。観測された細かい構造は、 $D_1(\pi^{-1}, B_{1g})$ との振電相互作用によって現われた $D_0(n^{-1}, A_g)$ の b_{1g} 振動状態と考えられる。 $D_1(\pi^{-1})$ の細かい構造の線幅を基に $D_0(n^{-1})$ のバンドオリジンの線幅を装置関数としてデコンボリューションした結果、 $D_0(n^{-1})$ の高振動励起状態間での分子内振動エネルギー再分配の時定数が 65 fs と求まった。

表1. 実験及びDFT計算から得た $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の振動数 (cm^{-1})

Mode	D_0		$3s$ Rydberg
	this calc.	this expt.	this expt.
a_g	2	3080	
	8a	1446	1455
	9a	1173	1167
	1	1002	1010
	6a	643	633
b_{1g}	10a	415	

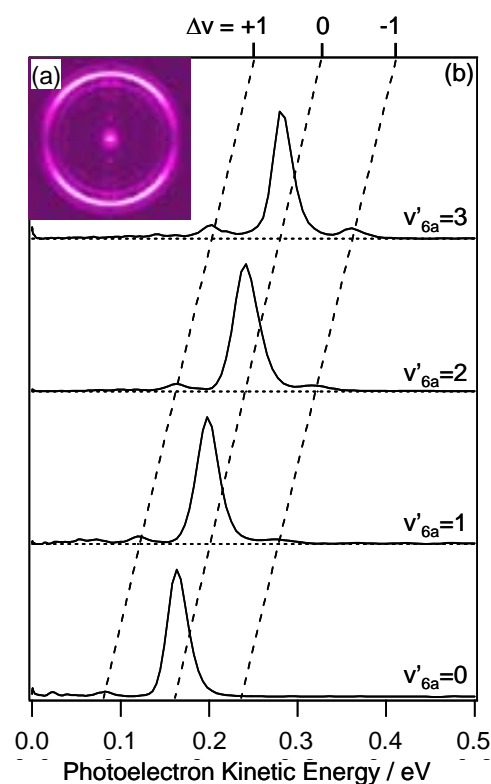


図3. (a) $3s(n^{-1}, v'_{6a}=3)$ 状態に共鳴させて観測した光電子画像(b)光電子運動エネルギー分布 ($v'_{6a}=0-3$ の振動状態に共鳴)