

論文の内容と要旨

論文題目

Molecular Structure of Pyrazine in the Rydberg and Cationic States Studied

by Photoelectron Spectroscopy

(光電子分光法によるピラジンのリユードベリおよびカチオン状態の

分子構造の研究)

氏名 奥 瑞希

【序論】 回転構造が観測できないような寿命の短い高励起状態や実験的に高いエネルギー分解能を達成する事が難しいイオン状態においては、フランク-コンドン(FC)解析によりその分子構造を決定する事ができる。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 3s 軌道に励起された高励起状態の Rydberg 状態には $3s(n^{-1})$ 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。また、電子が抜けたカチオン状態にも $D_0(n^{-1})$ と $D_1(\pi^{-1})$ 状態がある。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ている。以前、フェムト秒レーザーを用いた 3s Rydberg 状態経由の (2+1) REMPI (2 光子共鳴 1 光子イオン化) スペクトル[1]と、カチオン状態を検出した He(I) 光電子スペクトル[2]が観測されているが、どちらもエネルギー分解能に問題があるため Rydberg 状態とカチオン状態の平衡構造について議論する事はできない。本研究ではエネルギー分解能が良く、寿命の短い状態を検出する事に適している短パルスのピコ秒レーザーを用いて (2+1) REMPI 光電子画像およびスペクトルを観測した。また、カチオン状態に関しては He(I) 高分解能光電子スペクトルの測定を行った。これらの実験結果に基づき、FC 解析から $3s(n^{-1})$ 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】 ピコ秒チタンサファイアレーザーシステムにより得たピコ秒波長可変紫外光 (330–390 nm)

をレンズで集光する。レーザー波長を固定してピラジンの分子線に照射して2光子で3s Rydberg 状態に共鳴させ、更に1光子でイオン化する (図1)。放出された光電子は速度収束型電極で加速され、マイクロチャンネルプレート (MCP) に当たり、増幅される。増幅された電子は MCP の背面にある蛍光板を光らせる。それを CCD カメラで撮影して (2+1) REMPI 光電子画像を得た。また、波長を掃引して MCP で増幅された電流値を測定すると、3s Rydberg 状態に共鳴した時だけ光電子が多く放出され、(2+1) REMPI スペクトルを得る事ができる。振動バンドの正確な強度を得るためにレーザーパワーをモニターして、可変型 ND フィルターを使ってパワーが一定になるように調整した。画像観測と REMPI スペクトルの観測には新たに装置を設計製作した。また、He(I) 共鳴線でピラジンを1光子イオン化し、 $D_0(n^{-1})$ 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 (図1)。エネルギー分解能は 5.5 meV であった。

【結果と考察】 $3s(n^{-1})$ の $v'_{6a} = 0-3$ の振電バンドにレーザー波長をそれぞれ固定して (2+1) REMPI 光電子画像観測した。図 2 (a) は $v'_{6a} = 3$ 経由の光電子画像を逆アーベル変換して得た断層像である。縦軸は励起波長のエネルギーに対応する。図 2 (b) は $v'_{6a} = 0-3$ に共鳴した時の光電子画像の光電子エネルギー分布である。Rydberg 状態がイオン化されたときの光電子の運動エネルギー (PKE) は以下の式に従う。

$$PKE = T_{Rydberg} - IP + \hbar\omega \quad (1)$$

$T_{Rydberg}$ は Rydberg 状態の項値、IP はイオン化ポテンシャル、 $\hbar\omega$ はイオン化波長である。光電子運動エネルギー分布に表れる振動構造の強度分布は、FC 原理に基づき $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の平衡構造の違いによって決まる。 $D_0(n^{-1})$ とそれに収斂する $3s(n^{-1})$ は構造が類似しており、 $3s(n^{-1})$ 経由の光電子画像では、 $\Delta v = 0$ の近似則が良く成り立つと考えられてきた。しかし、図 2 に示した光電子画像の動径分布では、6a 振動の $\Delta v = 0$ に対応する強いバンドの両脇に弱いバンドが現れた。 $\Delta v = 0$ のバンドとの間隔はそれ

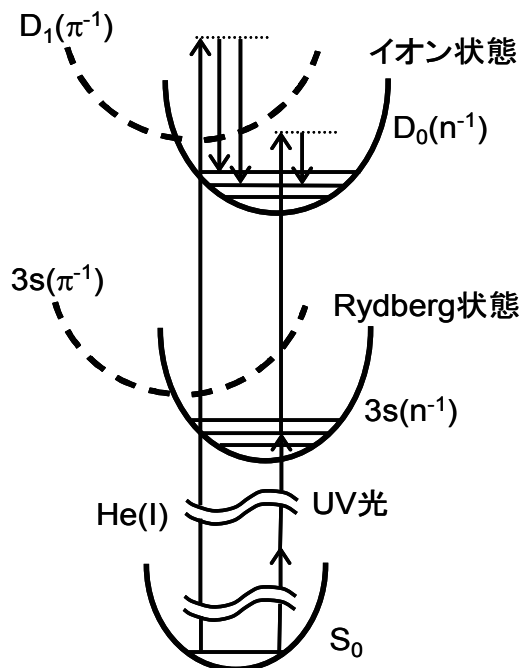


図1. 実験スキーム

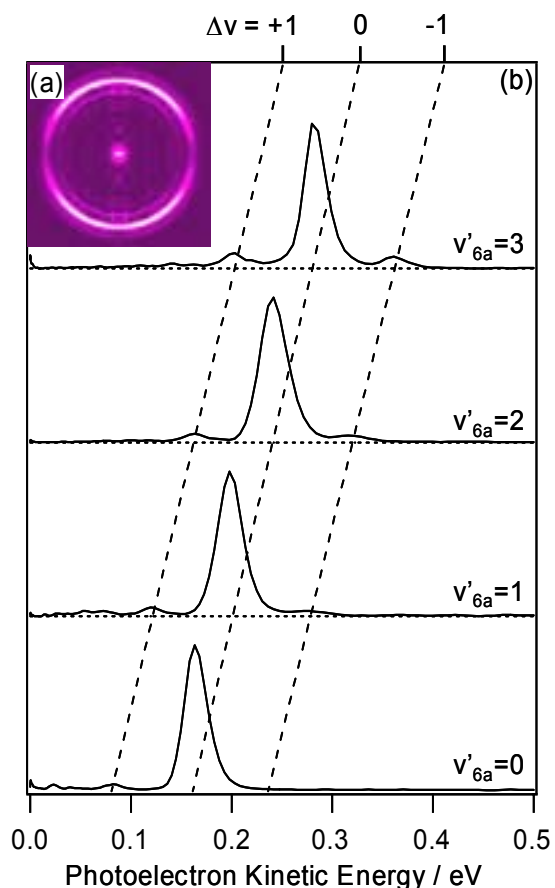


図 2. (a) $3s(n^{-1}, v'_{6a}=3)$ 状態に共鳴させて観測した光電子画像 (b) 光電子運動エネルギー分布 ($v'_{6a} = 0-3$ の振動状態に共鳴)

ぞれ 6a モードの振動数と実験誤差内で一致したため、弱いバンドは $\Delta v = \pm 1$ の遷移に対応すると帰属できた。従って、 $D_0(n^{-1})$ と $3s(n^{-1})$ に 6a 振動座標方向の構造変化がある事がわかった。

図 3 に 3s Rydberg 状態付近の (2+1) REMPI スペクトルと、He(I) 光電子スペクトルを示す。スペクトルには、どちらも 6a、8a 振動のプログレッションが現れており、 $3s(n^{-1})$ 、 $D_0(n^{-1})$ と S_0 では大きな構造変化があることを示す。一方、 $3s(\pi^{-1})$ 、 $D_1(\pi^{-1})$ では、スペクトルに振動バンドがほとんど現れていない事から、 S_0 とほとんど構造変化がない事が分かる。得られたスペクトルの振動解析を行い、オリジンバンド T($3s(n^{-1})$) 及び IP($D_0(n^{-1})$)、振動数を決定した。表 1 に実験で得られた振動数と、密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) で得た最適構造に対する振動計算結果を示す。また、 $3s(n^{-1})$ 、 $D_0(n^{-1})$ の領域において (2+1) REMPI と He(I) 光電子スペクトルの 6a 振動量子数に対する強度を比較すると、相対強度分布が異なっていることが分かる。つまり、ここでも $D_0(n^{-1})$ と $3s(n^{-1})$ の 6a 振動座標方向に構造変化がある事が反映されている。

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 ΔQ で表される。B3LYP/cc-pVTZ の計算結果から S_0 と $D_0(n^{-1})$ の基準振動座標の違いは無視できるほど小さいことが分かった。そこで、 S_0 、 $3s(n^{-1})$ 、 $D_0(n^{-1})$ の状態の基準振動座標を等しいとして、FC 解析を行った。それぞれの実験結果で得た振動プログレッション

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	3s Rydberg		D_0	
	this expt.	this expt.	this expt.	this calc.
a_g	2			3048
	8a	1472	1417	1439
	9a	1085	1131	1192
	1	1010	1010	1014
	6a	639	633	632
b_{1g}	10a		543	687

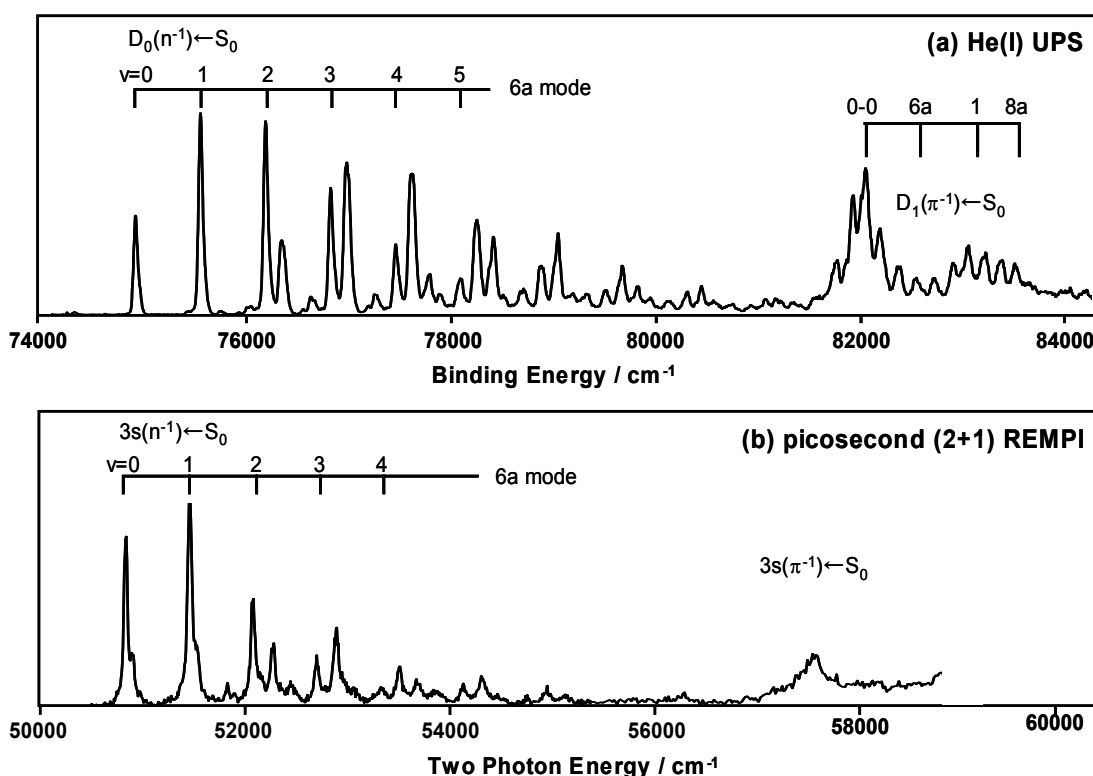


図 3. (a) 超音速ジェット冷却されたピラジンの He(I) 光電子スペクトル
(b) ピコ秒 (2+1) REMPI スペクトル

シヨンの相対強度比に対して、 ΔQ をパラメータとしてFC フィットし、 S_0 と $3s(n^{-1})$ 、 $D_0(n^{-1})$ ポテンシャルの $6a$ 振動座標方向の平衡構造の変位 $\Delta Q(S_0-3s)$ 、 $\Delta Q(S_0-D_0)$ を得た。これらの値から得られる $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の平衡構造の変位 $\Delta Q(3s-D_0)$ は、光電子画像から得た値と実験誤差内で一致した。これらを図4にまとめた。 S_0 から $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ は大きく構造が変化していることがわかる。これは n 軌道がスルーボンド相互作用により CN と CC ボンドの σ 軌道から大きな寄与を受けているためである。それに比べるとわずかではあるが $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の平衡構造の違いを観測する事ができた。さらに、B3LYP/cc-pVTZ によって得た S_0 の平衡構造を元に $3s(n^{-1})$ と $D_0(n^{-1})$ の平衡構造を算出した。これらの構造の値は表2にまとめた。

図3の He(I) 高分解能光電子スペクトルの $81000-84000 \text{ cm}^{-1}$ 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、細かい振動構造が初めて観測された。この細かい構造は、 $D_1(\pi^{-1} B_{1g})$ 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} 対称性高振動励起状態である。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、その幅から $D_1(\pi^{-1})$ の寿命は 12 fs と見積もられた。 $D_1(\pi^{-1})$ の細かい構造の線幅は、 $D_0(n^{-1})$ のオリジンバンドの線幅より太く、 $D_0(n^{-1})$ 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。

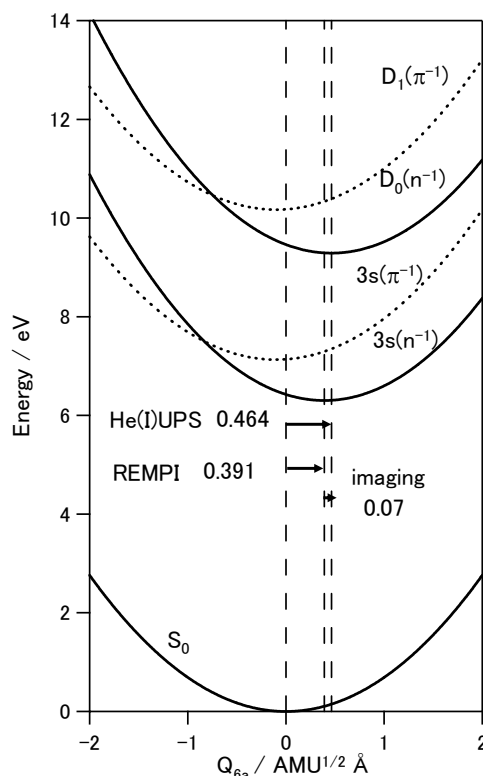


図4. ピラジン分子のポテンシャルエネルギー

表2. ピラジン分子のイオン状態と $3s$ 状態の平衡構造

	S_0		$3s(n^{-1})$ Rydberg state		D_0	
	B3LYP cc-pVTZ	this work (2+1) REMPI	this work He(I) UPS	this work cc-pVTZ	B3LYP cc-pVTZ	
NC / Å	1.3321	1.315(2)	1.309(1)	1.3000		
CC / Å	1.3906	1.413(5)	1.424(5)	1.4269		
CH / Å	1.0838	1.087(1)	1.088(1)	1.0842		
CNC / deg	116.06	123.0(4)	124.7(2)	125.03		
NCC / deg	121.97	118.5(2)	117.7(1)	117.49		
HCN / deg	117.19	120.2(5)	121.4(5)	121.82		

1. J. K. Song, M. Tsubouchi, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8810 (2001).
2. C. Fridh, L. Asbrink, B. Jonsson, and E. Lindholm, *Int. J. Mass. Spec. Ion Phys.*, **8**, 101 (1972).