

High-Resolution Photoelectron Spectrum of Pyrazine

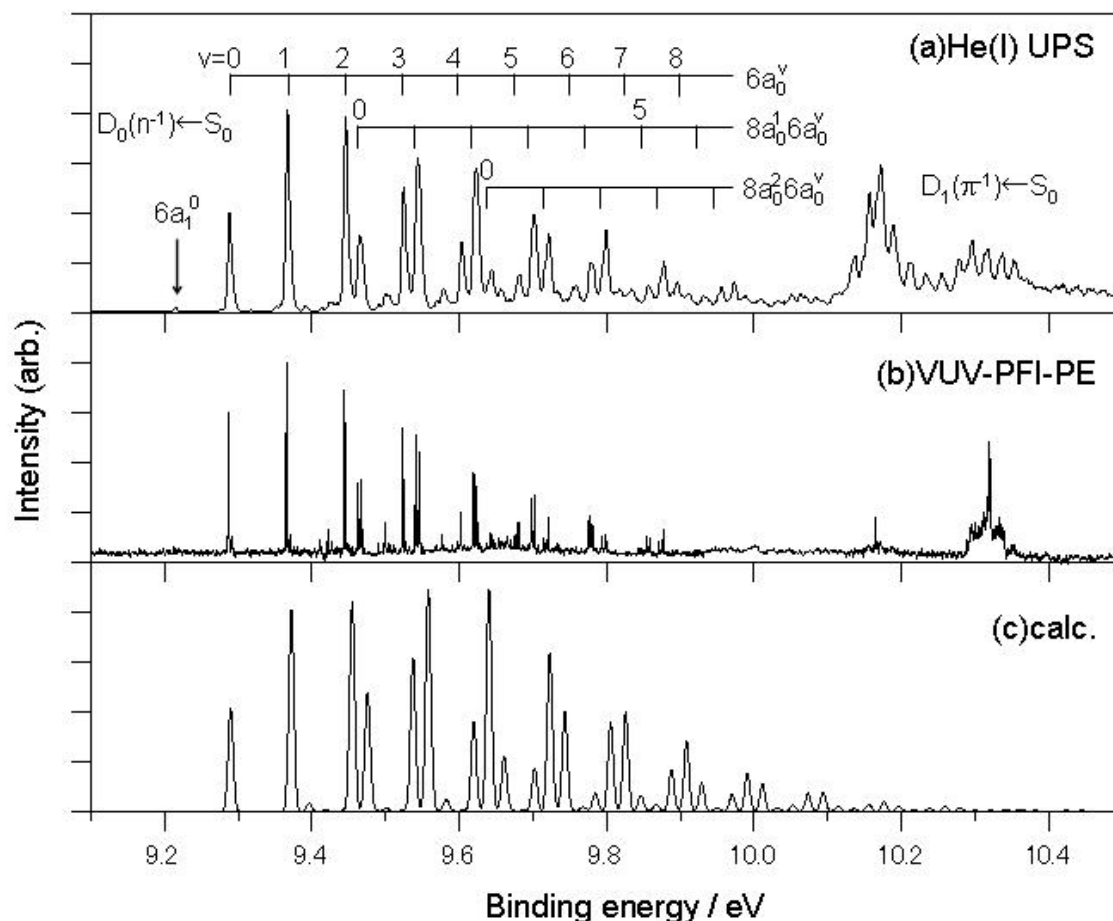
(U. Tokyo, U. C. Davis, RIKEN) Mizuki Oku, Yu Hou, Xi Xing, Cheuk Yiu Ng,
Kiyoshi Nishizawa, Atsushi Iwasaki, Keijiro Ohshimo, and Toshinori Suzuki

He(I) ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and vacuum ultraviolet pulsed-field ionization photoelectron spectroscopy (VUV-PFI-PE) are applied to jet-cooled pyrazine (1,4-diazabenzene). The Franck-Condon factors observed in He(I) UPS are analyzed to determine the molecular structure of the cation, and vibrational frequencies are accurately determined with VUV-PFI-PE. A striking difference is found between the two methods in observation of $D_1(\pi^1)$ state, which is due to rapid autoionization of the high- n Rydberg states (ZEKE states) with the D_1 ion core. The origin of such non-adiabatic dynamics is presumably ascribed to conical intersection of the potential energy surfaces.

ピラジンの高分解能光電子スペクトル

(東大、U.C. Davis, 理研) 奥瑞希, Yu Hou, Xi Xing, Cheuk Yiu Ng,
西澤潔、岩崎純史、大下慶次郎、○鈴木俊法

伝統的なHe(I)光源を用いた紫外光電子分光(UPS)は、一部の例外を除いて、室温気体を対象とした。我々は、より分解能の高い光電子スペクトルの測定や分子錯体・フレキシブル分子の観測を可能にする為に、超音速分子線とHe(I)UPSを組み合わせた装置を製作した。得られたピラジン分子のスペクトルについては、2年前の本研究会で報告したが、今回は詳細な振動解析とパルス電場イオン化光電子分光(PFI-PE)(ZEKE 光電子分光とも呼ばれる)との比較を加えて、構造や動力学を議論する。



陽イオンのあらゆる振動回転準位には、これに収斂する Rydberg 状態が存在する。この Rydberg 状態の中で主量子数の大きな状態は、その分子構造が陽イオンのそれと一致すると考えられる為、このような Rydberg 状態への電子スペクトルを(近似的に)光電子スペクトルとして見なせる。これが PFI-PE 法である。Rydberg 状態は、周囲に弱い外部電場(例えば、直接イオン化によって生成するイオンのクーロン場など)が存在すると、軌道角運動量が混合される。その結果、基底電子状態からの一光子遷移でも、大きな軌道角運動量を持つ Rydberg 状態が形成される。これら軌道角運動量の大きな Rydberg 電子軌道は、分子イオン殻への侵入確率が小さい為、自動イオン化が抑制されて長寿命となる。つまり、真空紫外光を照射すると、陽イオンの数 cm^{-1} 低エネルギー側に、長寿命中性 Rydberg 状態が形成できる。この Rydberg 状態にパルス電場をかけると、Stark 効果によって静電ポテンシャルが歪められイオン化される(Pulsed Field Ionization)。この電子を選択的に観測しながら、真空紫外レーザーの波長を掃引することで、PFI-PE スペクトルが得られる。

図に、(a)ピラジンの He(I)光電子スペクトル、(b)PFI-PE スペクトル、(c)量子化学計算(B3LYP/cc-pVTZ)によるスペクトルを示す。(b)の線幅(半値全幅)は約 10cm^{-1} である(He(I)UPS では約 $6\text{ meV} = 48\text{ cm}^{-1}$)。詳細に検討した結果、 D_0 (陽イオンの基底電子状態)に属する殆どの振動バンドは、He(I)UPS に現れていることが確認された。微細な肩の完全な分離や、より精度の高い振動周波数の決定などが PFI-PE の有利な点と言える。一方、PFI-PE のスペクトルの線強度は単純に Franck-Condon 因子には比例しない。我々は、分子構造の決定には He(I)UPS を採用した。B3LYP/cc-pVTZ 等の量子化学計算は、分子構造や振動周波数を妥当な範囲で定性的に再現したが、実測の光電子スペクトルは定量的に再現できない。そこで、6a、8a 基準振動モードに関する実測のプロGRESSION(He(I)UPS)について、1次元調和振動子を仮定した解析を行った。表に、得られた分子構造定数を示す。

PFI-PE と He(I)UPS が最も大きく異なる点は、 D_1 状態が PFI-PE には殆ど現れないことである。PFI-PE で広いエネルギー範囲を観測した研究自体が少ない為、同様の例は余り知られていない。興味深い結果である。ピラジンの D_1 と D_0 のポテンシャルエネルギー曲面は円錐交差を起こすことが知られており、He(I)UPS の線幅の解析から、 $D_1 \rightarrow D_0$ の内部転換による D_1 の寿命は 12 fs と推定される。したがって、 D_1 状態をイオン殻とする Rydberg 状態は D_0 をイオン殻とする Rydberg 状態に 12 fs 内に内部転換する。

PFI-PE に D_1 が現れない原因として、内部転換した後の D_0 の Rydberg 状態から振動自動イオン化が起きている可能性が考えられる。ただ、もしそうであれば、 D_0 の高振動状態も PFI-PE に強く表れないはずである。したがって、むしろ D_1 の Rydberg 状態から D_0 のイオン化連続帯への電子自動イオン化が速いと解釈するのが妥当であろう。ただし、PFI-PE の D_1 領域に現れている、He(I)UPS とは全く異なる構造については、その帰属は未だついていない。

	S_0	D_0	
	B3LYP cc-pVTZ	B3LYP cc-pVTZ	this work He(I) UPS
NC / Å	1.3321	1.3000	1.309(2)
CC / Å	1.3906	1.4269	1.424(5)
CH / Å	1.0838	1.0842	1.088(1)
CNC / degree	116.06	125.03	124.7(2)
NCC / degree	121.97	117.49	117.7(2)
HCN / degree	117.19	121.82	121.4(5)
energy / hartree	-264.41	-264.08	

