

波長分解ポンプ プローブ分光法を用いた振動波束ダイナミクスの測定 ビート信号位相のプローブ波長依存性

(阪大ナノ機構¹、阪大院基礎工²、阪大極量セ³)

笠嶋辰也^{1,2}、大石章人²、藤田賢治²、長澤 裕^{2,3}、宮坂 博^{2,3}

【序論】 化学反応ダイナミクスの総合的な理解や化学反応のコヒーレント制御に対して、分子の核波束ダイナミクスに関する詳細な知見は不可欠な基本情報である。特に昨今の超高速レーザー分光技術の進歩と共に、多くの系の時間変化に振動成分が報告され、核波束ダイナミクスの観点から考察がなされている。これらの解析には、Figure 1(a)に示すような『Franck-Condon(FC)型モデル』(もしくは『線形結合モデル』)を用いられることが多い。電子状態ポテンシャル曲面上に生成された核波束が FC 型モデルに従って運動する場合、この核波束の運動を波長分解ポンプ プローブ(WRPP)測定によって観測すると、Figure 1(b)のような結果が得られると予測される。今回は凝縮系の色素のような多原子分子のフェムト秒ダイナミクスにも、このモデルが一般的に妥当であるかどうかを探るため、数種類の色素分子に対して WRPP 測定を行った。

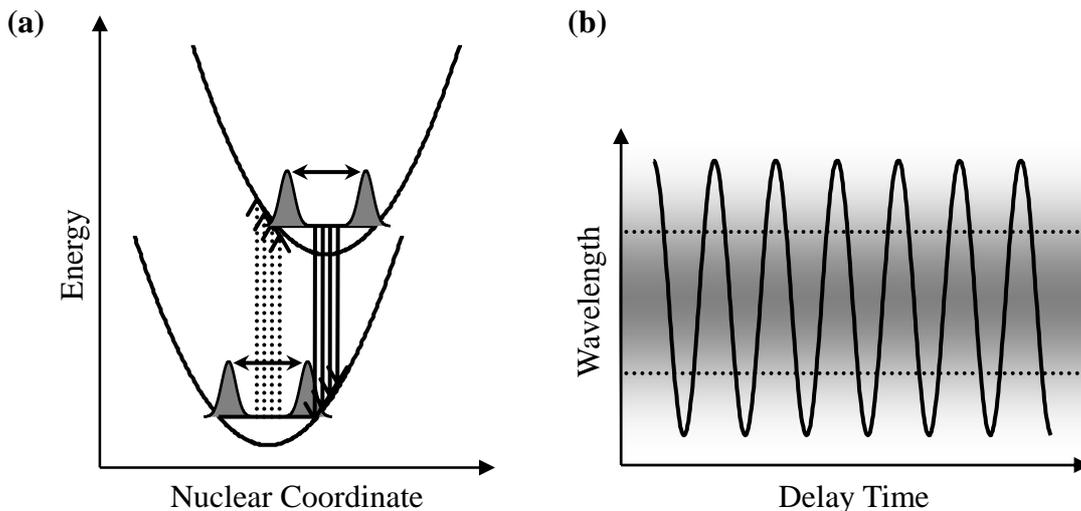


Figure 1. (a) FC 型モデルに基づく核波束運動。核波束が電子状態ポテンシャル曲面上を左右に往復運動することで、FC ウィンドウを出たり入ったりする。これによって、遷移確率が周期的に変化するので、WRPP 信号に核波束運動によるビート信号が観測されることになる。(b) WRPP 信号の時間 波長 2 次元プロット。点線に挟まれた色の濃い部分は FC ウィンドウを表しており、三角関数的に書かれた太線は核波束運動の軌跡を表している。この軌跡の全体が見えるか、その一部分だけが見えるかは、FC ウィンドウの広さや使用するレーザーパルスのスペクトル幅に依存する。

【実験】 WRPP 測定には、Cr:Forsterite レーザーの 2 倍波(中心波長:635 nm、パルス幅:30 fs、繰り返し:100 kHz)を励起光源とし、一部をモニター光とした。このモニター光は、試料を透過した後に分光しロックインアンプを通して検出した。色素分子としては、Oxazine 4 (LD690)、Rhodamine 700

(LD700)、NK-529、NK-2990、Tetraaza Porphine などを用いた。

【結果と考察】 Methanol 溶液中での Oxazine 4 に対して行った WRPP 測定の結果を Figure 2 に示す。赤線で示される核波束運動の軌跡は、明らかに Figure 1 (b) に示すような三角関数型ではなく、『く』の字型をしている。

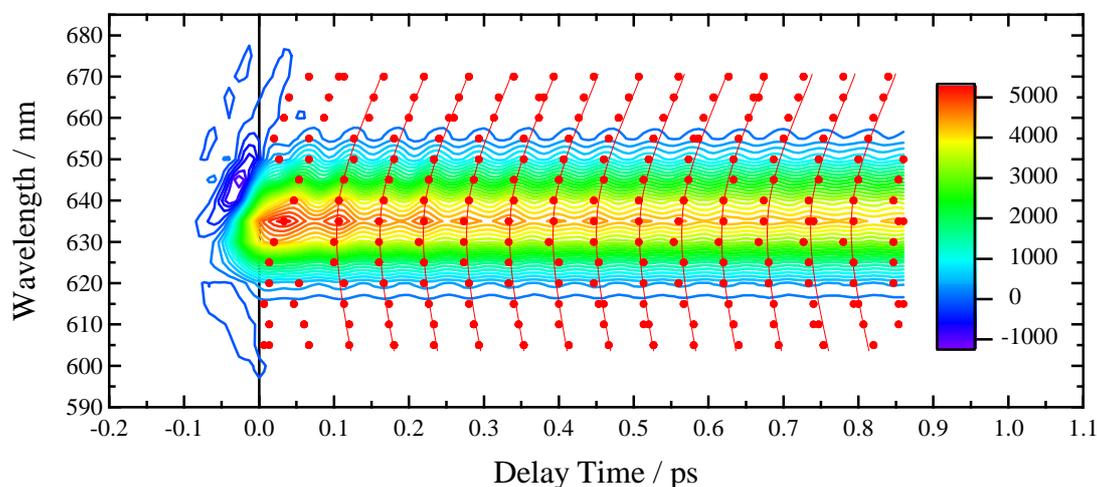


Figure 2. Methanol 溶液中の Oxazine 4 に対して行った WRPP 測定結果の 2 次元プロット。赤丸は 595 nm から 680 nm まで 5 nm おきに測定した WRPP 信号のビートのピークをプロットしたものである。これを赤線のように結ぶと、核波束運動の軌跡が得られる。この測定結果から、Oxazine 4 の核波束運動の軌跡は、FC 型モデルにおける三角関数型の軌跡ではなく、『く』の字型をしていることが分かる。

この結果が Oxazine 4 に特異的なものなのかどうかを確かめるために、同様の測定を他の色素分子に対しても行ったが、その結果、他の全ての色素分子に関しても全く同様の実験結果が得られ、Figure 1 に示すような単純な FC 型モデルには従わないことが分かった。このことは、多原子分子に関しては、分子内振動のモード数が多く、単純な FC 型の核波束運動を観測するのが困難であるということを示唆している。著者らの知る限りでは、多原子分子系に関しては、Nile Blue のように FC 型の核波束運動が報告されている例もあるが [1]、Non-FC 型の核波束運動を示す系の方が多い [2-5]。我々の測定結果を説明する核波束ダイナミクスの詳細については現在更に解析中であり、Kano らによって提唱され報告された Herzberg-Teller 型モデル [4] との比較検討などを含め、発表当日に議論する予定である。

- [1] W. T. Pollard *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 168, 239-245 (1990).
- [2] T.-S. Yang *et al.*, *J. Chem. Phys.* 110, 12070-12081 (1999).
- [3] V. Nagarajan, *Chem. Phys. Lett.* 317, 203-210 (2000).
- [4] H. Kano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 106, 3445-3453 (2002).
- [5] E. A. Carson *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 108, 1489-1500 (2004).