

CS₂の励起状態ダイナミクスと量子ビート(分子研¹, JST CREST², 京大院理³, 理研⁴)藤 貴夫¹, 鈴木 喜一^{2,3}, 〇堀尾 琢哉^{2,3}, 鈴木 俊法^{2,3,4}

【序論】 CS₂の200 nm領域の吸収スペクトルは¹B₂(¹Σ_u⁺)状態への電子遷移に対応し、対称伸縮(ν_1' ~392 cm⁻¹)および変角振動(ν_2' ~426 cm⁻¹)の明確な振動構造を示す。¹B₂状態の寿命は207–194 nmの範囲で620–180 fsとされている[1]。FarmanaraらやBisgaardらは、フェムト秒時間分解光電子分光によって、CS₂からの光電子信号強度が1 ps周期の振動量子ビートを示すことを報告した[2]。また、Bisgaardらは光電子角度分布も周期的変化を示し、振動波束が¹B₂(¹Σ_u⁺) ↔ ¹B₂(¹Π_g)のポテンシャル間で往復すると解釈した[2]。

本研究では、このような過去の研究よりもはるかに高い22 fsの時間分解能で光電子イメージングを行った[3,4]。我々の励起光のバンド幅は1740 cm⁻¹であり、多くの振動準位をコヒーレントに励起し、空間的な広がり小さな量子波束を生成できる。この量子波束の運動を追跡することによって、ポテンシャル曲面の局所的な電子状態の性格を精査することが可能である[5]。

【解析】 pump-probe に直線偏光を用い、これらを平行にした場合、二光子イオン化の光電子角度分布は、Legendre 多項式 $[P_n(x)]$ を使って以下のように表される。

$$I(t, E, \theta) = \frac{\sigma_0(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E)P_2(\cos\theta) + \beta_4(t, E)P_4(\cos\theta)]$$

ここで、 $\sigma_0(t, E)$ は光イオン化積分断面積、 $\beta_2(t, E)$ および $\beta_4(t, E)$ は光電子異方性因子である。 t, E はそれぞれ、励起光-プローブ光の遅延時間、光電子運動エネルギーである。実験では、遅延時間を変えながら多数の光電子画像を観測し、その解析から、上記3つの物理量を時間とエネルギーの関数としてマッピングした。

【量子ビート】 積分断面積および光電子異方性因子の2次元マップを図1に示す。積分断面積[図1(a)]に、極めて明瞭な振動量子ビートが観測されている。これらの量子ビートは変角および対称伸縮振動に帰属され、周波数領域の情報と良く一致する。各周期(T_i)の量子ビートの初期位相を $\cos(2\pi t/T_i + \phi_i)$ という式に当てはめて調べると、 $\phi_i \approx 0$ という結果を得た。これは、一枚のポテンシャル面で波束が振動する場合に期待されるものと一致する。

一方、図1(b), (c)に示した光電子異方性因子は、殆ど時間変化しないことが分かる。この結果は動力

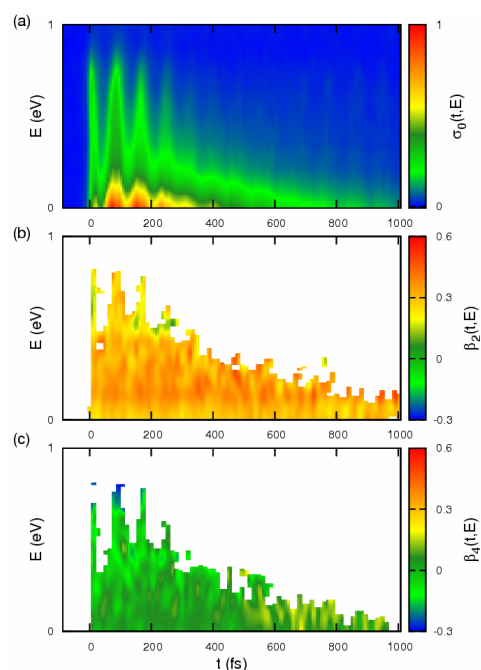


図1 積分断面積(a)および光電子異方性因子(b,c)の時間-エネルギーマップ。

学が 1 枚の透熱ポテンシャルで起こっていることを示唆する。さらに、先行研究では、 1B_2 状態の分布数は二重指数関数減衰するとされているが、本研究では単一指数関数減衰であった。これらのことから、本研究の測定結果と Bisgaard らの結果は一致しない。ただし、先行研究ではレーザーのバンド幅が 250cm^{-1} と我々の用いたバンド幅とは大きく異なるため、このような測定結果の違いは、光励起パルスの違いによって量子波束の伝搬が異なるためと推測される。

【分子固定座標系での光電子角度分布】

時間とエネルギーの両方にほとんど依存しない光電子角度分布は、 $\beta_2=0.3$ 、 $\beta_4=0.0$ で特徴付けられた。 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態からの光イオン化は、光の偏光方向（電場の方向）が分子軸に平行なときに垂直な場合に比べて約6倍大きいと報告されている[2]。そこで、垂直偏光のイオン化を無視し、光電子の角運動量が 4 以下と仮定すると、光電子散乱波は $d\pi$ と $g\pi$ に限られる。異方性因子は、これらの散乱波への遷移双極子モーメントの間の相対位相(ϕ)と相対強度(r)で記述できる。

$$\beta_2 = \frac{20}{539} \frac{11 + 17r^2 + 22\sqrt{6}r \cos \phi}{1 + r^2}$$

$$\beta_4 = \frac{8}{21021} \frac{-570 + 243r^2 + 130\sqrt{6}r \cos \phi}{1 + r^2}$$

この式に、 $\beta_2=0.3$ および $\beta_4=0.0$ を代入すると、 $r = 1.8$ 、 $\phi = \pm 1.9$ radian を得る。 ϕ の符号は、以下のような理由でプラス符号と考えられる。 $t = 0$ で、 β_2 はエネルギーの増加とともにわずかながら減少する。低運動エネルギー領域では β_2 のエネルギー変化はクーロン位相がその原因であり、 β_2 が減少するのは ϕ の符号がプラスの場合である。このようにして得られた r と ϕ から、分子固定系での光電子角度分布[5]が図 2 のように求められた。

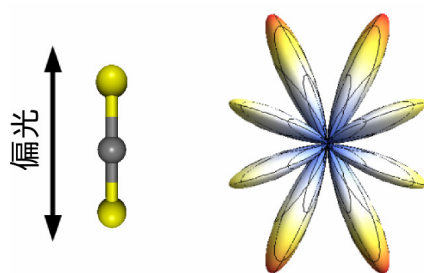


図 2 CS_2 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態の分子固定座標系での光電子角度分布。

参考文献

- [1] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff, J. Chem. Phys. **111**, 5338 (1999).
- [2] C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, G. Wu, A. M. D. Lee, O. Gessner, C. C. Hayden, and A. Stolow, Science **323**, 1464 (2009).
- [3] T. Suzuki, Annu. Rev. Phys. Chem. **57**, 555 (2006).
- [4] T. Fuji, Y.-I. Suzuki, T. Horio, and T. Suzuki, Chem. Asian J., *accepted* (2011).
- [5] Y. Tang, Y.-I. Suzuki, T. Horio, and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **104**, 073002 (2010).