

ピラジン $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差における分子整列のシミュレーション

(理研) ○ 坪内雅明 ・ 鈴木俊法

【序】 ピラジンの $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_1(n\pi^*)$ 項間交差は、無輻射遷移の中間ケースの古典である。これまで我々は、時間分解光電子画像観測法を用いて、 S_1 の減衰及び T_1 の立ち上がりをそれぞれ独立に観測し、項間交差過程の直接観測を行ってきた¹⁻³。図 1(a)に、324 nm 励起 ($S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$)、401 nm 二光子イオン化の(1+2') REMPI 過程を用いて観測された、 S_1 (□, ○)及び T_1 (△)状態経由イオン化強度の時間発展を示す。項間交差による占有数の単調な時間変化に加えて、82 ps 周期の強度変調が観測された。この強度変調は、回転波束運動、即ち分子軸整列の規則的な時間発展によるものである。図 1(a)から計算された、分子軸整列因子 A_{20}/A_{00} の時間発展を図 1(b)に示す。 S_1 状態では、再起時間後に励起直後の軸整列が復元されているが、 T_1 状態では完全に復元されていない。この原因を理論的に明らかにすることが、本研究の目的である。

【計算手法】 S_1 の単一の回転状態 $|s\rangle$ と T_1 の複数の振動回転状態 $\{|t_i\rangle\}$ からなる部分系について、スピン軌道相互作用行列要素を摂動項に含む有効ハミルトニアンを対角化し、分子固有状態の組

$$|n\rangle = a_n |s\rangle + \sum_i b_n^i |t_i\rangle$$

を計算した。摂動項には、回転準位間の相互作用を表す角運動量結合をあらわに含めた。次に、これらの状態をコヒーレントに励起した後の位相緩和と、分子軸整列の時間発展を計算した。スピン軌道相互作用の大きさ V 、及び T_1 状態の振動状態密度 ρ は位相緩和寿命の観測結果 ($\tau \sim 110$ ps)を再現するように選んだ。分

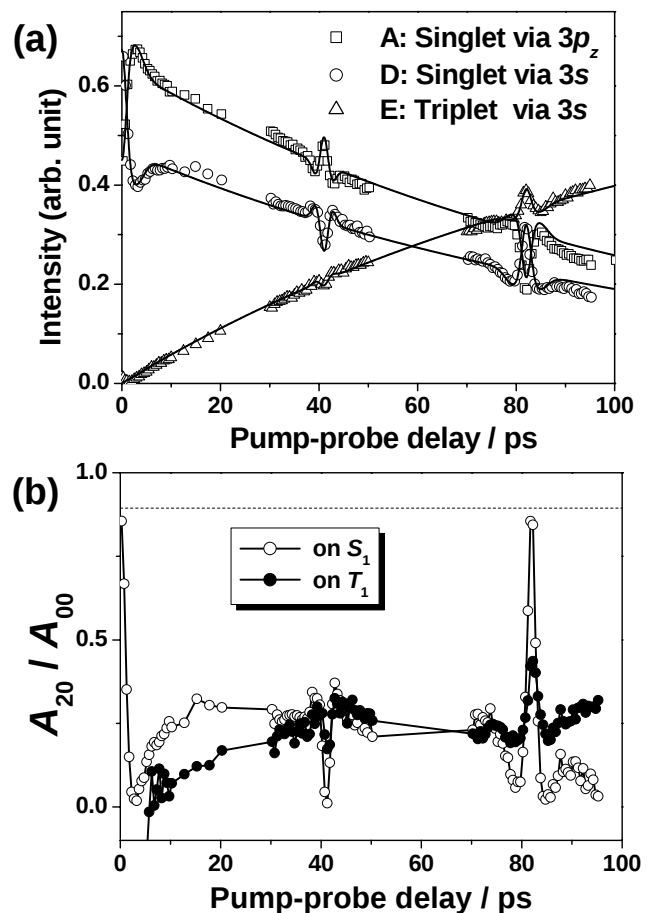
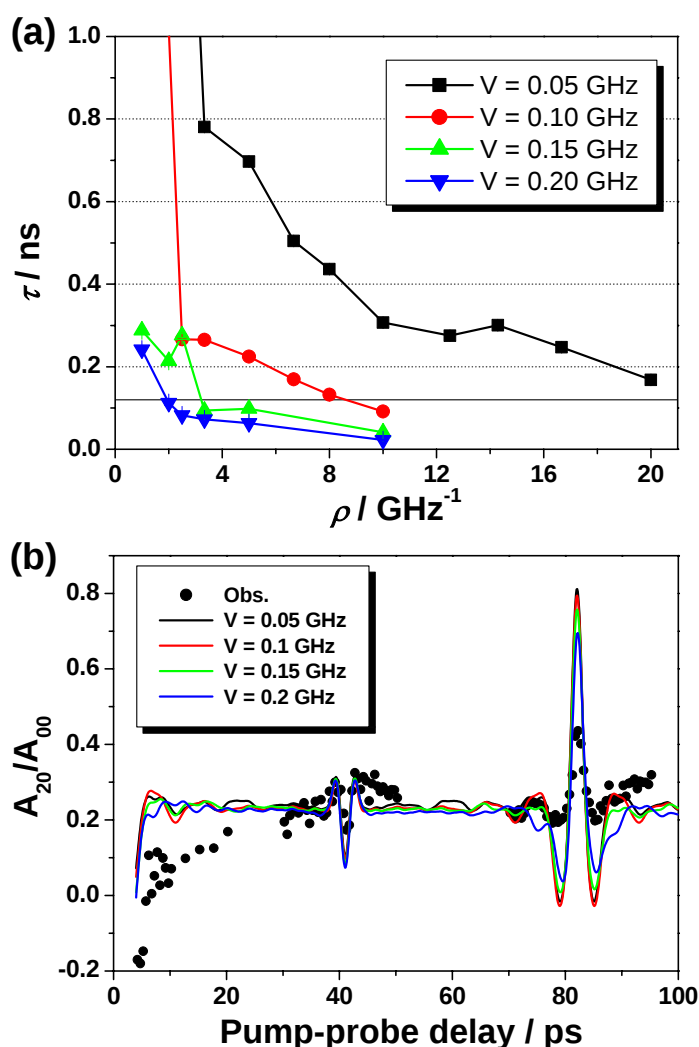


図 1: (a) (1+2') REMPI で観測されたイオン化強度の時間発展。3s, 3p_z は、イオン化過程で経由する Rydberg 状態を示す。(b)分子軸整列因子 A_{20}/A_{00} の時間発展。一般に一光子励起で生成する分子軸分布は、 $P(t, \theta) = A_{00}(t)Y_{00}(\theta, \phi) + A_{20}(t)Y_{20}(\theta, \phi)$ と表される。

子軸整列の計算には、 $S_1 \leftarrow S_0$ 光学遷移で許容な P, Q, R 枝を介して励起される S_1 の三つの回転状態、及びそれらの状態で計算された分子固有状態群 $\{|n\rangle\}$ 全てが、フェムト秒パルスによりコヒーレントに励起される効果を加味した。

【結果】 図 2(a)に、 V 及び ρ を変数として計算した、位相緩和寿命 τ を示す。ここで、 V は(回転項を除いた)スピン軌道相互作用を示し、 ρ は T_1 状態の振動状態密度を表す。フェルミの黄金律 $\tau^{-1} \propto V^2 \rho$ に従った関係が得られた。Siebrand らの高分解能測定から決定された値 ($V = 0.107 \text{ GHz}$, $\rho = 9.8 \text{ GHz}^{-1}$)⁴ に近く、かつ時定数 110 ps を満たす解として $V = 0.1 \text{ GHz}$, $\rho = 8.0 \text{ GHz}^{-1}$ ($\tau = 130 \pm 10 \text{ ps}$) を採用した。これらの変数を用いて、 S_1 状態上での分子軸整列の時間発展を計算したところ、実験結果を再現することが出来た。一方、 T_1 状態上での計算結果を図 2(b)に示すが、上に示した変数を用いた場合、再起時間において実験よりも整列強度が大きくなった。相互作用を大きくすることにより、実験結果に漸近するが、今回の計算からは完全に実験を再現する結果は得られなかった。以上の計算は、 T_1 状態での分子構造が S_1 状態と同一であると仮定して行ったが、 T_1 状態の回転定数を変化させて計算をしたところ、再起時間で軸整列の顕著な減少が得られた。このことは、無輻射遷移後の dark states についての回転コヒーレンス分光が可能であることを理論的に示唆している。



1. T. Suzuki *et al.* *J. Chem. Phys.* **111**, 4859 (1999).
2. L. Wang *et al.* *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
3. M. Tsubouchi *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500 (2001).
4. W. Siebrand *et al.* *J. Chem. Phys.* **90**, 1313 (1989).

図 2: (a) 位相緩和時間 τ の V 及び ρ 依存性の計算結果。 (b) T_1 状態における分子軸整列因子 A_{20}/A_{00} の時間発展の実験及び計算結果。計算では、 $\rho = 8.0 \text{ GHz}^{-1}$ の値を用いた。また、 T_1 状態の回転定数は S_1 と同じと仮定した。