

3D08 電子・振動緩和における回転波束運動のダイナミクス

(理研¹、University of Leeds²) 坪内雅明¹、Benjamin J. Whitaker²、鈴木俊法¹

【序】我々は化学反応途上の電子状態変化をリアルタイムに追跡するために、フェムト秒光電子画像観測法を開発してきた。まず方法論を精緻に試験する目的で、無輻射遷移の古典であるピラジンの $S_1(np^*) \rightarrow T_1(np^*)$ 項間交差(ISC)を取り上げ、 S_1 の減衰及び T_1 の立ち上がりを同時観測した[1]。1980年代にもピコ秒蛍光測定によるピラジンの研究が行われているが、主眼は二重蛍光減衰の早い成分が純位相緩和か Raman 散乱かを検証することにあった。その結果、110ps で減衰する位相緩和の明かな証拠が得られたことは良く知られる。今回のスペクトル幅の広い(100 cm^{-1} 程度)フェムト秒レーザーを用いた実験では、 S_1-S_0 遷移の P, Q, R 枝をコヒーレントに励起して S_1 状態に回転波束を形成し、さらに ISC を通じて三重項状態にも回転波束を形成する。つまり、本研究で初めて Dark state の回転波束に光が当てられた。

励起状態ダイナミクスを追跡する方法として(1+1')REMPIと(1+2')REMPIを検討すると、後者の場合、(1+1')のエネルギーで 3s, 3p Rydberg 状態に共鳴することが幸いする。光イオン化の際に $\Delta n = 0$ の propensity rule が成立し、光電子エネルギーが先鋭になり、 S_1 と T_1 のダイナミクスが明瞭に分離・観測されるからである。また、 S_1 や T_1 から Rydberg 状態への遷移双極子モーメントの方向が分子固定系で明快なため、遷移強度に偏光依存性が強く表れる。図 1 に励起光 323 nm ($S_1, n=0 \leftarrow S_0, n=0$)、検出光 401 nm を用いた(1+2')REMPIの結果を示す。図 1(a)のイオン化強度の時間変化はISCによる占有数の単調な時間変化に加えて、82 ps 周期の強度変調を示す。この強度変調は、 S_1 と T_1 での回転波束運動による。

回転波束は古典力学的な分子回転に対応し、分子主軸の空間的確率分布の時間依存性を与える。ピラジンは扁平対称コマ分子と考えて良く、 S_1-S_0 遷移の遷移双極子モーメントはこの主軸方向にある。一般に、一光子励起により生成する分子軸分布は、 $P(t, \mathbf{q}) \sim Y_{00}(\mathbf{q}, t) + \alpha_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, t)$ で表され、 α_{20} は $-1/\sqrt{5} \leq \alpha_{20} \leq 2/\sqrt{5}$ の値をとる。最大値は励起光の偏光に対して平行な軸整列を ($P(t, \mathbf{q}) \propto \cos^2 \theta$)、また最小値は垂直な軸整列を ($\sin^2 \theta$) 示す。図 1 (a) で示した実験結果から、整列因子 α_{20} の時間発展を抽出した結果を図 1 (b) に示すが、 S_1 での軸整列は $t=0$ で $\cos^2 \theta$ であり、82 ps 後に完全に復元されている。 T_1 状態の整列強度は S_1 状態に比べて弱い。既に報告されている Felker, Zewail の回転コヒーレンスの理論は Dark State を全く考慮していないため、今回新たに ISC における角運動量結合

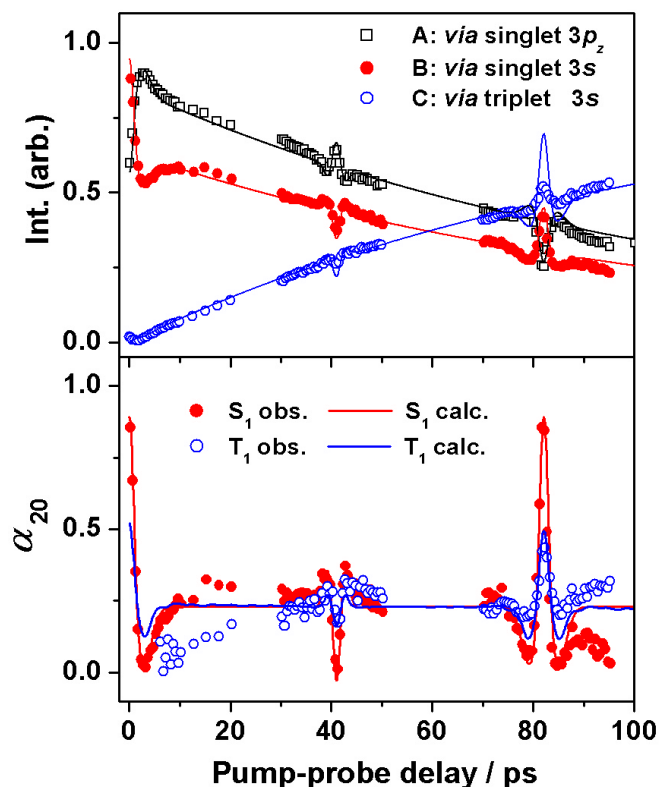


図 1: (a) (1+2') REMPI で観測されたイオン化強度の時間発展。 $3s, 3p_z$ は、イオン化過程で経由する Rydberg 状態を示す。(b) S_1 及び T_1 状態における、分子軸整列因子 α_{20} の時間発展の実験及び計算結果。

を考慮した理論計算を行い、整列強度が弱まる原因を考察した。

【計算手法】 S_1 , T_1 の回転波動関数はそれぞれ Hund's case (a) $|s\rangle = |JPM\rangle$ および case (b) $|t\rangle = |NKM\rangle$ で表される。ここで、 J, N は全角運動量、回転角運動量、 P, K は J, N の分子軸への射影、 M は J の空間軸への射影の量子数である。case(b)を(a)に基底変換した後、 S_1 の単一回転準位と近傍に存在する T_1 の振動回転準位群 $\{|t_i\rangle\} = \{|v_i; NKM\rangle\}$ の間のスピン軌道相互作用行列を対角化して分子固有状態 $|n\rangle = a_n|s\rangle + \sum_i b_n^i|t_i\rangle$ を求めた。スピン軌道相互作用には、Case (a)と(b)の回転状態の角運動量結合及び T_1 のスピン副準位の対称性から、選択則 $N = J, J \pm 1, K = P \pm 1$ が成立する。次に、計算機上でフェムト秒レーザーによる分子固有状態のコヒーレント励起を光学許容な P, Q, R 枝について考慮し、 $S_1 - T_1$ 非定常状態の時間発展から分子軸分布 (整列因子 α_{20}) を求めた[2]。

【結果・考察】図 1(b)に、整列因子の計算結果を実線で示す。再帰時間 82 ps における、 S_1 の完全な整列強度の復活と T_1 状態の整列強度の減衰が再現された。計算結果の物理的解釈を検討するために、ピラジンの ISC のみならずトランススチルベンの分子内振動エネルギー再分配(IVR)過程での実験結果[3]についても理論的に検討した。

図 2 に、(a) IVR, (b) ISC における、“bright”状態と“dark”状態の振動回転準位構造の模式図を示す。IVR では “bright”と“dark”の回転定数が同じであれば(Type I)、回転状態の励起強度は両者で等しく“dark”状態の整列因子は小さくならない。Type II のように回転定数が異なる場合、“dark”状態での回転状態励起確率はアンバランスとなり、分子軸整列が弱まる。この予測は、図 3 に示す数値計算により確かめられた。ISC の場合、選択則 $N = J, J \pm 1$ に従い、 S_1 の単一回転準位 J は三つの N 準位と結合できるため、たとえ S_1, T_1 両状態の回転定数が等しくても、常に図 2 (b)に示すように Type A, B, C の異なるエネルギー間隔が現れ、“dark”状態の回転準位の励起確率がアンバランスになり、整列が弱まる。これは図 1 (b)の観測結果と一致する。

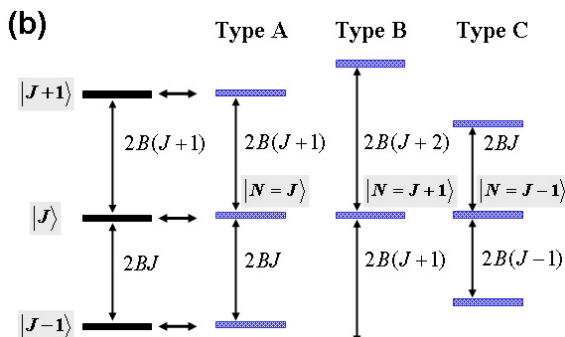
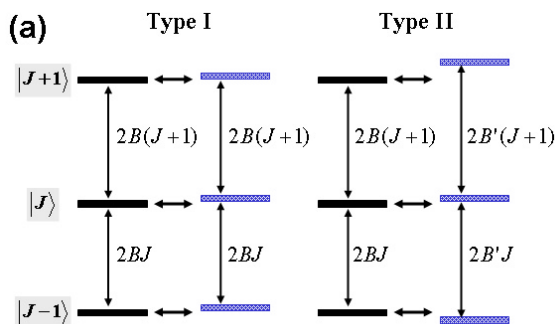


図 2 : (a) IVR, (b) ISC において相互作用する、“bright”状態と“dark”状態の振動回転準位構造の模式図。(a) Type I: 両状態での回転定数 B が同じ場合、Type II: 異なる場合。(b) 全ての Type で両状態の B は同じ。但し、 N と J の関係が異なるため、梯子構造がずれている。

の励起確率がアンバランスになり、整列が弱まる。これは図 1 (b)の観測結果と一致する。

【参考文献】 [1] T. Suzuki, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 4859, L. Wang, *et al.*, *Faraday discuss.*, **113** (1999) 37, Tsubouchi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4500. [2] M. Tsubouchi, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, in press. [3] J.S. Baskin, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 2483.

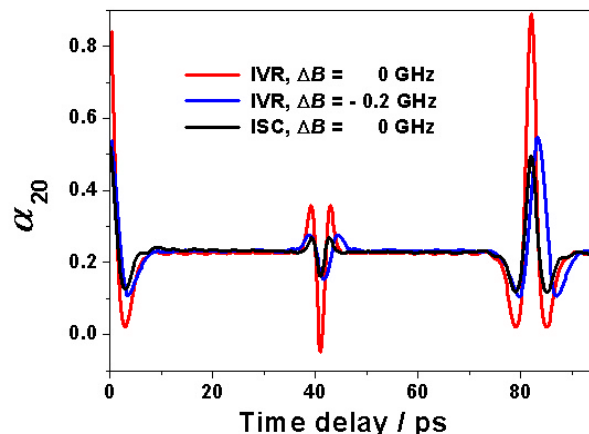


図 3 : “dark”状態での分子軸整列因子の時間変化。赤 : IVR (Type I)、青 : IVR (Type II)、黒 : ISC (ピラジン T_1 状態)での計算結果