

3P089 高速内部転換する多原子分子系の電荷雲の制御

(理研¹・東大工²) 鈴木喜一¹, 山下晃一²

【序】レーザーのパルスが短くなるにつれ、高速な反応素過程が実時間で追跡できるようになってきた。多原子分子の内部転換は、素過程としては極めて高速な部類に入り、pyrazine の $S_2 \rightarrow S_1$ 遷移は 20fs 程度という実験¹、ethylene カチオン ($A_1 \rightarrow X$) に関しては 3fs という理論計算²がある。近年、レーザーによる反応制御も注目を集めており、例えばレーザーによる制御で光電子分光の分子内状態に対する感度を上げることも可能だと考えられる。そこで、ここでは内部転換する途中の電荷雲を制御する可能性を考察した。円錐交差のまわりで対称性が壊れることで誘起される非断熱遷移する系を取り上げ、気相で基底状態から直線偏光一光子励起で生じる状態を考えると、実験室系から見た過渡的な電荷分布に干渉効果は存在しないことを示す。一方、何らかの方法で回転状態の重ね合わせの状態へ励起できれば干渉効果が存在することをモデルで示す。Pyrazine などの D_{2h} 対称性分子に関しては内部転換過程の光電子分光においても、光電子角度分布には電子状態間の干渉項はなく³、レーザー制御で感度を上げる事が期待されている。

【波動関数と電荷雲】

実験室系から見た分子の電荷雲は、分子座標系での電荷雲を分子回転で平均化したものである。ボルン - オッペンハイマー近似では全波動関数 Ψ が電子部分 ψ と回転部分 $\Phi(\Omega)$ の積で表され、実験室系での電荷雲 ρ は分子固定座標系での電荷雲をオイラー角で積分し平均化することで得られる。

$$\Psi = \psi \Phi(\Omega)$$
$$\rho = \int d\Omega |\Psi|^2$$

系を単純化する為に、電子の動径部分と振動の波動関数は考えない。

【電子状態の重ね合わせと干渉項】

ここでは、2 回軸以上の回転軸を持たない分子を考える。また内部転換は、第二励起一重項 (ψ_2) から、第一励起一重項 (ψ_1) へと非全対称な促進モードを介して進むとする。もっとも簡単な例として一光子で、 $\psi_0\Phi_0$ から $\psi_2\Phi_2$ へ励起するモデルを考える。 ψ_1 へ内部転換する過渡的な電荷雲の干渉項は分子座標系では、

$$\rho_{\text{干渉}}(\theta, \phi) = 2\text{Re}[\psi_2^*(\theta, \phi)\psi_1(\theta, \phi)]$$

となるが、実験室系では回転平均を取ることににより、

$$\rho_{\text{干渉}}(\theta, \phi) = \int d\Omega \rho_{\text{干渉}}(\theta, \phi) |\Phi_2(\Omega)|^2 \quad (1)$$

となる。ここで、下線無しおよび下線付き変数はそれぞれ実験室系、分子系での座標とし、内部転換の際、回転遷移は起きないとしている。 $\Phi_2(\Omega)$ が回転の固有関数であれば、自乗は D_2 対称性において全体称であり、 ψ_1 と ψ_2 の積はそれぞれの点群において非全体称であるが D_2 においては全体称な場合もある。しかし、オイラー角 (Ω) による積分を点群 $C_i, C_s, C_2, C_{2v}, C_{2h}, D_2, D_{2h}$ それぞれの可能な規約表現の組み合わせを個々に調べると 0 になることが分かった。

回転の波動関数 $\Phi_2(\Omega)$ の対称性が崩れていれば、積分が値を持ち干渉項が存在する。例として、電子励起状態が二つの回転状態の重ね合わせになった場合を考える。分子も D_2 対称性で

ψ_2 が規約表現 B_3 で、促進モードが B_1 、 ψ_1 は B_2 に属するしよう。二つの回転状態として、それぞれ B_3 , B_2 に属する状態を考えれば、被積分関数全体が全対称になり積分が値を持つはずである。具体的な関数として単純な球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ と対称化された対称コマ分子の固有関数 $S^J_{KMP}(\Omega)$ をとりあげ、 B_3, B_2 に属する電子波動関数を

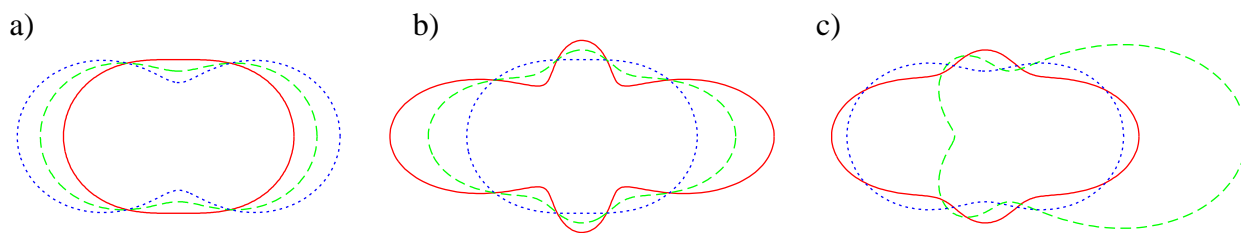
$$\psi_2 = Y_{21}(\theta, \phi) + Y_{2,-1}(\theta, \phi), \quad \psi_1 = Y_{11}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)$$

とした。内部転換が進行する時間内では分子の回転は無視でき、回転の波動関数の時間変化しない。全体の波動関数は、

$$\Psi(c_1, c_2) = (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \Phi_2(\Omega) \quad (2)$$

と表され、 c_1, c_2 は時間に依存した係数である。図は、電荷の角度分布を c_1, c_2, Φ_2 を変えて $\rho(\theta, 0)$ を描画したものである。回転の波動関数は(a), (b)では固有状態:(a) $\Phi_2(\Omega) = S^2_{100}$, (b) $\Phi_2(\Omega) = S^1_{100}$, (c)は混合状態: $\Phi_2(\Omega) = S^2_{100} + S^1_{100}$ である。電子励起の始状態では $c_1=0, c_2=1$ (実線 -)で内部転換が100%進んだ終状態では $c_1=1, c_2=0$ (点線...)である。過渡的な状態(破線--)は、位相も重要であるがここでは単に $c_1=1/2^{1/2}, c_2=1/2^{1/2}$ とした。純粋な回転固有状態から出発した、(a), (b)では、過渡的な電荷雲は始状態と終状態の中間的な状態であるのに対して、(c)では、回転状態の干渉項を介して電子状態の干渉項が効くために過渡的な大きな変化がある。

図



【結論】

分子座標系では、電荷雲の制御は電子を直接励起する必要があるが、回転する分子を考えると回転の制御で間接的に電荷雲を変化させることが出来る。ここでは、内部転換前後の前後の電子状態の干渉項が、二つの回転固有状態を介して出現することを示した。ただし、実際にどのようなレーザー光を使えばそのような回転波束を作れるかは自明ではない。また、内部転換においては振動の波動関数が非全対称なモード(促進モード)が励起される。そのため振動波動関数を全体の波動関数に加え、(1)式において振動座標に関して積分すると、一般に干渉項が0になってしまう。つまり、実際には振動波動関数も制御する必要があると考えられる。

[1]V. Stert, P. Farmanara, and W. Radloff, *J. Chem. Phys.* **112**, 4460(2000)

[2]H.-D. Meyer and H.Koppel, *J. Chem. Phys.* **81**, 2605(1984)

[3]Y. Suzuki, M. Stener, and T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **118**, 4432(2003)