

フェムト秒時間分解分光による メチル基内部回転波束ダイナミクスの観測

(分子研・総研大) ○ 北野健太, 大島康裕

Wavepacket observation of internal rotation of methyl groups by femtosecond time-resolved spectroscopy

(IMS・SOKENDAI) K. Kitano, Y. Ohshima

Wavepackets dynamics of methyl internal rotation in *m*-tolunitrile was studied by the time-resolved fluorescence depletion (TRFD) method, a variant of femtosecond time-resolved spectroscopy employing one-color double pulses. Quantum beats due to generated wavepackets in both the electronic excited and the ground states were clearly observed. Quantum interferences between doubly degenerate states exhibit faster decays than those between nondegenerate states. Excitation-wavelength dependence was systematically examined and compared with calculations based on a time-dependent Louville equation.

【序】量子波束の生成と観測に関して近年盛んに研究が行われているが、その対象は主に伸縮振動であり、振動の振幅が小さい場合が多い。我々は非調和性が高く振動振幅が大きいメチル基の内部回転運動に注目し、TRFD (Time-Resolved Fluorescence Depletion) [1] というダブルパルスを用いた手法によって、内部回転波束ダイナミクスを観測することに成功した。観測されたスペクトルをもとに内部回転波束の緩和機構について考察し、励起光の中心波長を変えることにより、波束ダイナミクスの励起波長依存性について検討した。また定量的な解釈のために、Louville 方程式の数値解を求め、TRFD スペクトルとシミュレーション結果との比較を行った。

【実験】サンプルは *m*-トルニトリルを用い、He に希釈し真空チャンバー中に連続超音速ジェットとして噴出した。再生増幅した Ti:S レーザーの 3 倍波 (~ 279 nm, ~ 300 fs, ~ 15 μ J/pulse) をマイケルソン干渉計に導入し、ダブルパルスを生成した。干渉計の一方のミラーにピエゾ素子で 1 波長程度の振動を与え、ダブルパルス間の相対位相をランダムにした。また、マルチチャンネル分光器(分解能 0.12 nm)で励起光の波長をモニターした。ダブルパルスをサンプル上に照射し、励起状態からの蛍光をダブルパルス間の遅延時間に対してモニターした。各遅延時間毎に複数ショットを積算して、TRFD 信号を得た。

【結果・考察】図 1 に、*m*-トルニトリルの LIF (Laser Induced Fluorescence) スペクトル、図 2 に電子基底・励起状態のエネルギー準位[2]を示す。図 1 中の 1~4 は、測定で用いた 4 種類の異なる波長を持つフェムト秒レーザー光のスペクトルである。それぞれの励起波長に対応する *m*-トルニトリルの TRFD スペクトル、およびそのフーリエ変換により得られたパワースペクトルを図 3 に示す。TRFD スペクトルに表れるビート (パワースペクトルに現れる 4 本のピーク) は、電子基底・励起状態内での内部回転のエネルギー差に対応しており、基底および励起状態で波束が生成していることを示している。パワースペクトルの各ピークは、内部回転状態の対称性が、 a_1 もしくは e

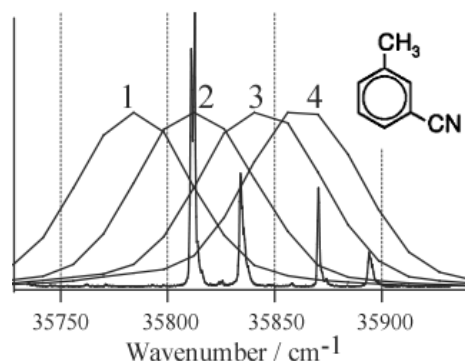


図 1 *m*-トルニトリルの
LIF スペクトルおよび励起波長

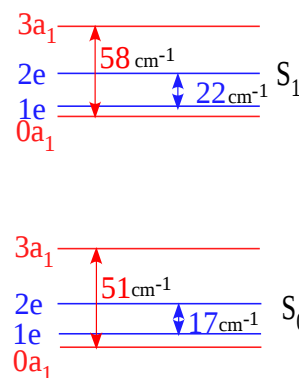


図 2 エネルギー準位図

対称性のエネルギー準位間のビート成分に分類できる(図2参照)。これらのピークの線幅に着目すると、 20 cm^{-1} 付近の2本のe対称性のピークは、 50 cm^{-1} 付近の2本の a_1 対称性のピークに比べて線幅が太い。この線幅の違いを実時間で見るために、TRFD スペクトルから a_1 、e対称性のそれぞれのビートのみを取り出した。 35842 cm^{-1} 励起(図1の3)における、対称性で分けたTRFD スペクトルを図4に示す。e対称性が a_1 対称性を持つ状態に比べて緩和が速いことが分かる。これは以下のように説明される。e対称性の内部回転状態はC-C内部回転角運動量を持つため、分子全体の回転とカップルする。そのため、分子の回転量子数が異なると、内部回転のエネルギー準位が変化する。分子の回転状態は熱分布しているので、内部回転エネルギー準位はそれに対応した分布を持ち、分子集団全体としてビートが速く減衰するいわゆる inhomogeneous な(集団の不均一性に伴う)緩和が起きるためにe対称性の状態は緩和が速くなると考えられる。

次に時間依存 Louville 方程式に基づく TRFD スペクトルのシミュレーションと実験との比較を行った。 35862 cm^{-1} 励起(図1の4)とオリジンバンド励起(35812 cm^{-1} :図1の2)の結果を図5に示す。 35862 cm^{-1} 励起では実験と計算が良く一致している。オリジンバンド励起では、強いビートが現れないという定性的な結果は再現されている。内部回転波束は複数の振動状態の重ね合わせ状態であり、オリジンバンド励起における励起光にはそれらの準位への遷移周波数成分が十分に含まれている。にもかかわらずビートが現れていないことは一見矛盾している。さらなる解析の結果、その原因はTRFD信号が全蛍光強度を観測量としていることにあることが分かった。つまり S_1 状態の各々の振動準位からの蛍光強度にはビートが含まれているが、振幅が同程度で逆位相であるため、全蛍光強度ではそれらが打ち消し合う。それぞれのビートの振幅および相対位相は、フランク・コンドン因子、励起光のスペクトル形状に依存し、オリジンバンド励起においては負の干渉を引き起こすことが数值的、解析的に求められた。

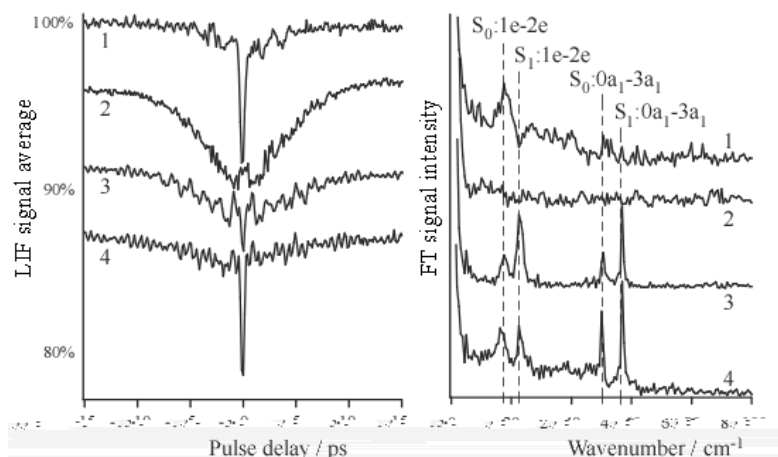


図3 TRFD スペクトルおよびそのフーリエ変換

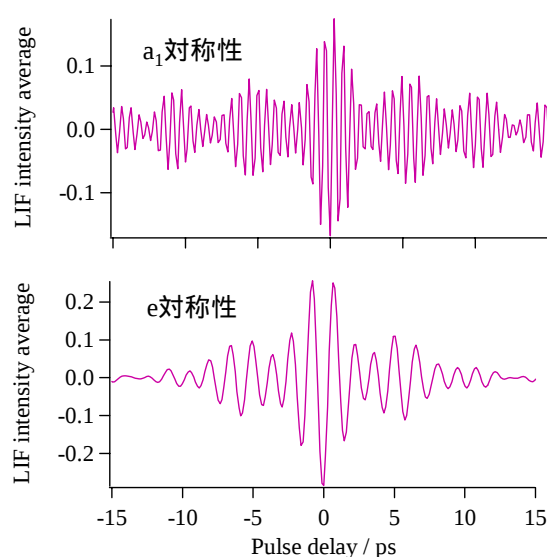


図4 a_1 , e 対称性のビート成分の比較

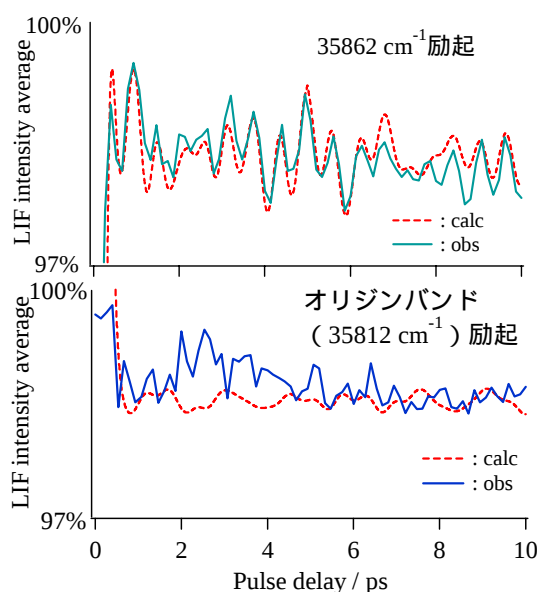


図5 実測スペクトルとシミュレーション結果との比較

[1] M. J. Côté, J. F. Kauffman, P. G. Smith, J. D. McDonald, J. Chem. Phys. **90**, 2865 (1989).

[2] M. Fujii, M. Yamauchi, K. Takazawa, M. Ito, Spectrochimica Acta, **50A**, 1421 (1994).