総説と解説

励起分子の量子ビート分光

土 屋 莊 次

東京大学教養学部基礎科学科第一 東京都目黒区駒場 3-8-1 (〒153)

(1992 年 1 月 16日受理)

Quantum Beat Spectroscopy of Excited Molecules

Soji TSUCHIYA

Department of Pure and Applied Sciences, College of Arts and Sciences, The University
of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan

(Received January 16, 1992)

1. はじめに

レーザーパルス光照射によって励起された分子の発する蛍光が振動的に減衰することがある。これは、光励起が複数の励起準位のコヒーレントに重畳した状況を作り出したからである。蛍光の振動現象は、準位間の量子力学的干渉効果に基くものである。したがって、この現象を量子ビートと呼ぶ。量子ビートの周波数を解析すれば、励起状態の超高分解能分光実験を時間領域で行ったのと等価である。さらに、分子の励起状態の動的過程について新しい情報を獲得できる可能性もある。それは、量子ビートの周波数が、関連する準位間のエネルギー差に対応しているからである。したがって、分子の励起準位が磁場や電場で分裂したり、他の振電状態との相互作用によって複雑な準位群を作るとき、量子ビート分光法によってその準位構造を解明できる。

量子ビート分光法は、原子分子の励起状態の時間領域での分光法で、励起準位の時間発展を直接に観測している。その分解能は、励起準位の蛍光寿命に左右されるが、極めて高い。それは、励起光の分解能には依らない。また、ドップラー効果のようなスペクトル線の不均一広がりの影響も受けない。

最初の量子ビート現象の観測は、Dodd ら¹⁾ と Alexandrov²⁾ によって 1964 年になされた。彼らは、弱い磁場中の Cd, Hg 気体に機械的シャッターで短パルス化した共鳴線ランプの光を照射して、 3P_1 状態のゼーマン副準位間の量子ビートをその蛍光減衰の中に見出した。その後、波長可変色素レーザーが利用可能になると共に、多くの原子³⁾ や I_2 ⁴⁾, OH ⁵⁾ などの 2 原子分子の蛍光中に磁場によって誘起される量子ビートが発見された。しかし、3 原子以上の多原子分子の量子ビートが見出されたのは 1979 年のことで、量子ビート分光法として確立するのは比較的最近のことである。その一つの理由は、分子を特定の少数準位へ選択的に励起するのが容易でなかったからである。これを可能にしたのは、超音速ジェット⁶⁾ による極低温、無衝突の状態の分子が実現できたことによる。最近では、ナフタレンやスチルベンのような大きい分子も量子ビート分光の研究対象となっている。なお、励起分子の量子ビート分光について既にいくつかの総説⁷⁻¹⁰⁾ が発表されている。本総説では、量子ビート分光法の原理を説明した後、この分光法を用いた励起分子の準位構造の解明とそのダイナミックスに関する研究例を紹介する。

2. 量子ビート分光の原理と方法

2.1 原理

原子分子が図1に示すように基底単位 $|g\rangle$ から $t=0$ の時刻に複数の励起単位 $|e_i\rangle$ へ励起されたとき、 $|e_i\rangle$ の状態のコヒーレントな重畳状態が実現する。励起状態を観測して得た物理量が単位間の干渉のために振動する現象を量子ビートという。励起状態の観測には蛍光を検出するのが一般的である。

原子分子がある単位 $|e_i\rangle$ へパルスの励起されたとき発する蛍光強度は指数関数的に減少する。すなわち、

$$I(t) = A_i \exp(-\gamma_i t) \quad (1)$$

ここで、 γ_i は単位 i の放射速度である。複数の単位へ励起されたとき、蛍光強度の減衰は多重指数関数型になるだけではない。単位間のコヒーレントな重畳状態が実現され、図1のように共通単位 $|f\rangle$ へ蛍光遷移するならば、蛍光に単位間エネルギー差に相当する振動部分が加わる。つまり、

$$I(t) = \sum_i A_i \exp(-\gamma_i t) + \sum_{i < j} A_{ij} \exp(-\gamma_{ij} t) \cos(2\pi f_{ij} t + \phi_{ij}) \quad (2)$$

で、第2項が量子ビートを表現する。レーザーパルス励起で実現される非定常な状態 $|e\rangle$ は、固有状態の波動関数の線形結合でその時間発展を表現できる。すなわち、

$$|e(t)\rangle = \sum_i a_i(t) |e_i\rangle \quad (3)$$

$$a_i(t) = a_i(0) e^{-[(i E_i / \hbar) + (\gamma_i / 2)] t} \quad (4)$$

ここで、 γ_i は $|e_i\rangle$ 状態の自然幅、 E_i はその固有エネルギーである。時間 t における蛍光強度は、

$$I(t) \propto \sum_{f, f'} |\langle f | \mathbf{e}_{f'l} \mathbf{D}_{f'l} | e(t) \rangle|^2 \cdot \nu^4_{e(t) \rightarrow f} \quad (5)$$

と表現できる。ここで、 $|f\rangle$ は最終状態、 $\mathbf{e}_{f'l}$ は偏光の方向ベクトル、 $\mathbf{D}_{f'l}$ は分子の双極子演算子、 ν は蛍光の周波数である。蛍光の周波数を一定と見做し、(5) 式に

図1 原子分子のコヒーレント励起にともなう蛍光遷移(波線)を説明するエネルギー単位図。

(3), (4) 式を代入して計算すると、次の式が得られる。

$$I(t) \propto \sum_i e^{-\gamma_i t} \left(\sum_{f, f'} |\langle f | \mathbf{e}_{f'l} \mathbf{D}_{f'l} | e_i \rangle|^2 \right) |a_i(0)|^2 + \sum_{i < j} e^{-(\gamma_i + \gamma_j)t/2} \times 2 \operatorname{Re} \left[\left(\sum_{f, f'} \langle f | \mathbf{e}_{f'l} \mathbf{D}_{f'l} | e_i \rangle^* \times \langle f | \mathbf{e}_{f'l} \mathbf{D}_{f'l} | e_j \rangle \right) a_i(0)^* a_j(0) e^{i(E_i - E_j)t/\hbar} \right] \quad (6)$$

この式と(2)式を比較すると同形であることがわかる。ここで、

$$A'_{ij} = \left(\sum_{f, f'} \langle f | \mathbf{e}_{f'l} \mathbf{D}_{f'l} | e_i \rangle^* \langle f | \mathbf{e}_{f'l} \mathbf{D}_{f'l} | e_j \rangle \right) a_i(0)^* a_j(0) \quad (7)$$

とすると、(2)式の各パラメーターは下のようになる。

$$\left. \begin{aligned} A_i &\propto A'_{ii} \\ A_{ij} &\propto 2|A'_{ij}| \\ \phi_{ij} &= \arg A'_{ij} \\ f_{ij} &= |E_i - E_j|/\hbar \\ \gamma_{ij} &= (\gamma_i + \gamma_j)/2 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(6)式の第2項の量子ビートは、 $t=0$ に励起された単位群 $\{|e_i\rangle\}$ が蛍光遷移の終単位として共通の $|f\rangle$ を持つことによって生ずる。したがって、量子ビートを観測する必要条件は、励起単位のコヒーレントな重畳状態を作ることとこれらが共通な光学遷移の終状態を持つことである。量子ビートは光の干渉現象と同じく量子力学的な干渉効果による。なお、量子ビートは励起状態の単位の重ね合わせによって生ずるので、基底状態 $|f\rangle$ の単位構造には関係しない。

以上の量子ビートの説明では、1個の原子分子に1個の光子が入射する場合を想定した。実際には、原子分子集団を扱うわけで、密度行列による取り扱いの方がより一般性を持つであろう。^{3,11)}

量子ビート分光の実験では、パルスレーザーで分子を単位 i へ励起する。いま、 $\mathbf{e}_{ex}$ 方向に偏光したレーザー光で、遷移双極子演算子を $\mathbf{D}_{ex}$ とすると、

$$a_i(0) \propto \langle e_i | \mathbf{e}_{ex} \mathbf{D}_{ex} | g \rangle (\nu_{e \leftarrow g} I)^{1/2} \quad (9)$$

が単位 i の初期の寄与となる。ここで、 I はレーザー光強度である。パルスレーザーのコヒーレント幅がカバーする単位群 $\{|e_i\rangle\}$ の間で量子ビートをもたらす干渉が起す可能性がある。単位群の中から $|e_i\rangle$ と $|e_j\rangle$ をとり出し、これらが基底状態の一つの単位へ蛍光遷移が可能であるとする。つまり、共通単位への放射遷移規則が満たされるわけで、 i と j の単位間に量子ビートのための一種の選択則が成立する。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta M &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ + \longleftrightarrow +, - \longleftrightarrow - & \text{ (パリティの保存) } \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

磁場のような外場がかかったときには、 ΔJ に関する遷

択則は厳密には成立しない。外場に対してレーザーの偏光面か蛍光検出の偏光子の方向のどちらかが平行であれば、選択則は、

$$\Delta M=0 \quad (11)$$

となり、上記のどちらもが外場に対して垂直ならば、

$$\Delta M=0, \pm 2 \quad (12)$$

である。

相互に異なる振電状態に属する単位間の選択律も (7) 式を用いて導ける。ボルンオッペンハイマー (BO) 近似では、電子 (e)、振動 (v)、回転 (r) を分けて考えることができる。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} |e_i\rangle &= |e_{ie}\rangle |e_{iv}\rangle |e_{ir}\rangle \\ |e_j\rangle &= |e_{je}\rangle |e_{jv}\rangle |e_{jr}\rangle \\ |f\rangle &= |f_e\rangle |f_v\rangle |f_r\rangle \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

これを (7) 式へ代入すると、

$$\begin{aligned} A'_{ij} &= a_i(0) a_j(0) \sum_{d_{fi}} [(\sum_{f_e} \langle e_{ie} | \mathbf{d}_{fi} | f_e \rangle \langle f_e | \mathbf{d}_{fi} | e_{je} \rangle) \\ &\quad \times (\sum_{f_v} \langle e_{iv} | f_v \rangle \langle f_v | e_{jv} \rangle) \\ &\quad \times (\sum_{f_r, e_{fr}} \langle e_{ir} | \Phi e_{fr} \mathbf{d}_{fi} | f_r \rangle \langle f_r | \Phi e_{fr} \mathbf{d}_{fi} | e_{jr} \rangle) \end{aligned} \quad (14)$$

となる。ここで、 $\mathbf{d}_{fi}$ は、 $\mathbf{D}_{fi}$ の分子固定座標 x, y, z 成分、 $\Phi e_{fr} \mathbf{d}_{fi}$ は $\mathbf{e}_{fi}$ と $\mathbf{d}_{fi}$ とがなす角の余弦である。

もし、 $\{|f_v\rangle\}$ が完全系を作るならば、

$$\sum_{f_v} \langle e_{iv} | f_v \rangle \langle f_v | e_{jv} \rangle = \langle e_{iv} | e_{jv} \rangle \quad (15)$$

である。i, j が同じ電子状態に属すれば上記は零、つまり、すべての振動状態への蛍光を和として観測したのでは、i と j の単位間の量子ビートは見られない。蛍光を分光し、電子基底状態の特定の振動単位への遷移を観測すればビートが観測される。

回転単位間の量子ビートについても事情は同じである。 $\{|f_r\rangle\}$ が完全系をなし、蛍光のどの偏光成分も検出したとき、(14) 式の回転の寄与分は、

$$\sum_{e_{fr}} \sum_{f_r} \langle e_{ir} | \Phi e_{fr} \mathbf{d}_{fi} | f_r \rangle \langle f_r | \Phi e_{fr} \mathbf{d}_{fi} | e_{jr} \rangle = \langle e_{ir} | e_{jr} \rangle \quad (16)$$

である。したがって、異なる回転単位間の量子ビートは起らない。量子ビートを観測するには、特定の偏光方向の蛍光を観測すればよい。なお、異なる電子状態に属する2つの単位が量子ビートを起すためには、回転状態間に

$$\Delta J = \Delta K = \Delta M = 0 \quad (17)$$

の選択則がある。

以上まとめると、

- (1) 異なる電子状態の単位が式 (17) の条件を満たすとき、その全蛍光中に量子ビートが見られる。
- (2) 同じ電子状態の異なる振動単位が式 (17) の条

件を満たし、基底電子状態の特定の振動単位への蛍光を観測するとき量子ビートが見られる。

- (3) 同じ電子・振動状態の異なる回転単位間の量子ビートは、蛍光の特定の偏光成分の中に観測される。

上記の第1の電子状態間の結合に基づく単位分裂の量子ビート分光は、4.1 で説明する。第2の振動状態間の結合は、分子内振動再分配 Intramolecular Vibrational Redistribution (IVR) を直接的に量子ビートで観測しようとするもので、4.2 で取り上げる。第3の分子の回転運動のコヒーレンスの観測では、磁場や電場の下での回転運動のゼーマン効果やシュタルク効果を 3.1 で論じ、分子回転運動を直接観測する分光法を 3.3 で述べる。

2.2 実験方法

量子ビートの観測の条件は、孤立状態の原子分子群をよく定義された励起単位へレーザーパルスによってコヒーレント励起することである。したがって、極く低圧の気体か超音速ジェット中の原子分子を一定方向に偏光したレーザーで励起し、発する蛍光を必要があれば偏光子を通して光電子増倍管で検出する。図2に実験システムの例を示す。ここでは、励起レーザーとして YAG またはエキシマーレーザー励起色素レーザーを選んでいる。蛍光信号は、デジタル化して積算平均するようにしている。時間分解能は 2 ns 内外である。レーザーのパルス幅は数 ns であって、単一モードであればそのスペクトル幅は 10^{-3} cm^{-1} の桁にあるが、普通はマルチモードで幅は 10^{-2} cm^{-1} の桁である。図2の装置では、蛍光信号のボックスカー積分をして LIF スペクトルも測定するようになっている。実験では、スペクトルピークを検出した後、レーザーの周波数を固定し、次に、蛍光の時間経過を測定する。蛍光を分光器を通した場合、信号強度が小さいためアナログ的測定は困難になる。励起レーザーを繰り返しの速いモードロックレーザーとし、光電子増倍管の出力をパルス計数する。すなわち、出力パルスで時間-パルス高変換器 (TAC) をスタートさせ、次のレーザーパルスで終端とする。パルスは、多チャンネル分析器に蓄積され、蛍光の時間変化を得る。光検出にチャンネルプレートを使用したとき、時間分解能は 50 ps 内外である。なお、量子ビートは単一の周波数とならない場合が多い。その場合には、蛍光減衰曲線をフーリエ変換し、量子ビートの周波数スペクトルを問題にする方がよい。

3. 高分解能分光法としての量子ビート分光

3.1 ゼーマン量子ビート分光

分子の励起単位がゼーマン効果によって分裂している

図2 超音速ジェットを用いるレーザー誘起蛍光 (LIF) 分光とゼーマン量子ビート分光の実験装置のシステム図。

場合、偏光したレーザーパルスでそのゼーマン副単位 $|m_i\rangle, |m_j\rangle$ へ励起し、図1のように電子基底状態の $|f\rangle$ 準位への蛍光を観測するとする。ゼーマン副単位のエネルギーは、1次のゼーマン効果を問題にすると

$$E_i = E + m_i \hbar \omega_L \quad (18)$$

である。ここで、 E は磁場のない場合のエネルギー、 m_i は磁気量子数、 ω_L は Larmor 周波数で、励起準位の g 値 (磁気モーメントの大きさ) を用いて

$$\omega_L = g \mu_B B / \hbar \quad (19)$$

と表わされる。 μ_B は Bohr 磁子、 B は磁場の強さである。(2) 式と (8) 式を用いると、蛍光強度は

$$I(t) = \sum_i A_i e^{-\gamma_i t} + \sum_{i < j} A_{ij} e^{-\gamma t} \cos[(m_i - m_j) \omega_L t + \phi_{ij}] \quad (20)$$

である。ここで、 $\gamma_i = \gamma_j = \gamma_{ij} = \gamma$ の関係を導入した。ゼーマン量子ビートの周波数から Larmor 周波数、つまり、励起分子の磁気モーメントを決定することができる。

多原子分子のゼーマン量子ビートは、著者の研究室¹²⁾で SO_2 ($\tilde{A}^1A_2$) の回転振電準位について、また、Brucat と Zare¹³⁾ によって NO_2 ($\tilde{A}^2B_2$) について報告されたのが最初である。 NO_2 は不対電子を持つから強いゼーマン効果を受けるのは当然であるが、 SO_2 の $\tilde{A}$ 励起状態は1重項で磁気モーメントを持たないはずである。しかし、実際にはゼーマン効果を量子ビートとして観測できた。ここでは、著者の研究室の実験を中心にして解説する。

図3に装置の概略を示す。分子気体を1%程度混合した Ar または He 気体を数 atm の圧力で 100 μm 内外の孔を持つノズルより連続またはパルスの真空に噴出させて超音速ジェットを生成させる。極低温の分子を垂直方向に偏光したレーザーパルスを照射し、図に示すような磁場と検出蛍光の偏光方向の組み合わせで実験を行った。 H_1 と P_1 の組み合わせで測定した SO_2 ($\tilde{A}^1A_2$) の一つの回転振電準位の蛍光減衰のデータを図4に示した。量子ビートがはっきりと見える。その周波数は磁場の強さに比例して大きくなる。この比例定数よ

図3 ゼーマン量子ビート蛍光の測定における磁場の方向と蛍光検出の偏光子方向との関係を示す図。

図4 $\text{SO}_2 \tilde{A}^1A_2$ Eバンド $rR(0)$ 線の蛍光減衰の磁場依存性.

表1 SO_2 の E バンド ($\tilde{A}-\tilde{X}$ のある振電遷移) $rR(0)$ 線の量子ビートの位相と磁場および偏光子の方向との関係 (図3参照).

磁場	蛍光 I ^{a)}			蛍光 II ^{a)}		
	P ₁	P ₂	無 ^{b)}	P ₁	P ₂	無
H_1	+	0 ^{e)}	+	- ^{d)}	0	-
H_2	+	-	0	+	0	+

a) 蛍光 I, II はそれぞれジェットと平行, 垂直方向の観測.

b) 偏光子無の観測.

c) 量子ビートが蛍光強度の最高点から始まる.

d) 量子ビートが蛍光強度の最低点から始まる.

e) 量子ビートが観測されない.

り準位の g 値が決定される.

ゼーマン量子ビートを観測するためには, 磁場の方向と蛍光検出のための偏光子の方向との間には, 一定の関係が必要である.¹²⁾ SO_2 について測定した結果を表1に示す. H_1 の磁場でジェット軸方向の蛍光を観測するとき, 偏光子の方向が磁場を垂直であればビートが現われるが, 磁場と平行ならばビートは見えない. その観測例を図5に示す. これは CS_2 の励起蛍光を調べたものであるが, 磁場と偏光子が平行な場合は, (20) 式の第1項の指数関数的減衰の寄与を示し, 垂直な場合は, 第1項に加え, 第2項のビートの寄与が加わったものとなっている. 表1に示すように, 磁場と偏光子の組合せによっては, ビートの位相が 180° ずれることがある. 表1の結果は, (6), (7) 式で説明され, この事実はゼーマン量子ビートであることを実証している.

励起レーザーの偏光方向と偏光子の方向が平行で, こ

図5 CS_2 の V バンドの単一回転振準位からの蛍光の磁場に垂直の偏光成分 (a) と平行な偏光成分 (b).

れが磁場の方向と垂直な場合には, σ 型の励起 ($\Delta M = \pm 1$) となるから量子ビートは,

$$|m_i - m_j| = 2 \quad (21)$$

について見られる. (20) 式によれば

$$I(t) = (a + b \cos 2\omega_L t) e^{-\gamma t} \quad (22)$$

$$a = \sum_i A'_{ii}, \quad b = \sum_{|m_i - m_j| = 2} A'_{ij}$$

となる. 励起回転振準位に特有な g 値を量子ビート周波数 ω_{osc} から決定できる. すなわち,

$$\omega_{osc} = 2\omega_L = 2g\mu_B B / \hbar \quad (23)$$

量子ビートの振幅を b/a と定義すると, (22) 式より A'_{ii} , A'_{ij} の値により定められる. A'_{ii} , A'_{ij} は対称コマ分子について Zare¹⁴⁾ によって理論的に与えられている. したがって, 対称コマ近似の可能な分子では, 回転量子数 J, K の帰属された準位の量子ビートの振幅を推定することができる. $\text{SO}_2(\tilde{A}^1A_2)$ を対称コマと仮定して (22) 式の b/a を各回転準位について計算した結果を文献¹⁵⁾ に与えた. 量子ビートの観測は, b/a の計算値が 0.1 より大きい準位について見られ, しかも, この値が負となる位相が 180° ずれた量子ビートも予想通り見出された. $\text{SO}_2(\tilde{A}^1A_2)$ は 1 重項であるにもかかわらず g 値は最高 0.95 までいろいろな値であった. SO_2 の各振電帯の回転構造は, 普通の準位エネルギーをとっておらず, 大きなエネルギーシフトが各所に見られる. それは, 準位が大きな摂動を受けているためである. この摂動には明瞭な回転量子数依存は見られず, 準位の近傍に結合が可能な 3 重項準位が存在するとき, スピン軌道相互作用によ

図 6 アセチレンの $\tilde{A}(00n000) K_a'=1-\tilde{X}(0000^00)$ ($n=2-4$) 遷移の LIF スペクトルに見られる回転構造.¹⁹⁾

って単位に 3 重項性を生ずるものと推定される.^{15,16)}

ゼーマン量子ビートは, CS_2 ($V^1B_2-\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ 遷移) の各回転線についても観測された.¹⁷⁾ g 値は 10^{-2} の桁で, SO_2 の場合に比べて 1 桁小さい。したがって, 3 重項状態 (この場合, R^3A_2 状態) による摂動は大きくない。事実, 回転単位構造は帰属ができる程度に正常である。摂動による単位分裂と g 値の関係がより明瞭に観察されたのは, アセチレン C_2H_2 の $\tilde{A}^1A_u-\tilde{X}^1\Sigma_g$ 遷移である。^{18,19)}

C_2H_2 の $\tilde{A}$ 励起状態はトランス形の構造をとるために, トランス CH 変角振動 ν_3' のプログレッションが見られる。図 6 に $n\nu_3'$ 振電バンド ($\tilde{A}(00n000)$ への遷移) の回転構造スペクトルを示す。^{18,19)} $n=2-4$ の 3 つの振電バンドの回転構造はほぼ同じであるべきであるが, $n=3, 4$ の各回転線は複数の線に分裂している。これに反して, $n=2$ の各回転線は単一の線から成り, 正常な構造となっている。 $n=3, 4$ の振電状態の各回転単位は摂動によって分裂している。この分裂のエネルギーシフトは, SO_2 の場合などに比較して小さく, 図 6 に示すように $\Pi-\Sigma$ 垂直遷移であって, 結合差の方法で明

図 7 アセチレン $\tilde{A}-\tilde{X}$ $3\nu_3'$ バンドの R(0) 線の磁場の下での蛍光減衰の測定結果とそのフーリエ変換スペクトル.¹⁹⁾

瞭に回転遷移の帰属が可能である。単位の分裂は, 1 重項状態が他の状態と結合していることを示す。結合の相手が 3 重項であれば, 単位は磁気モーメントを持つはずである。 $3\nu_3'$ バンドの R(0) 線は 4 本から成るが, その一番高エネルギーの線を選び, 弱い磁場の下でその蛍光の時間経過を測定すると, 図 7 のようになる。この図では, 蛍光の減衰のデータをフーリエ変換した周波数スペクトルも示してある。磁場が強くなるにつれ, その強さに比例して周波数が大きくなるビートと高い磁場強度で現われるビートがあることに気付くであろう。より明確にするためにビート周波数を磁場の強度の関数で図 8 に示した。磁場に比例する周波数を持つビートと 125 G 内外の磁場で現われるビートで周波数が磁場に対して V 字形の依存性を示している。前者の量子ビートは, SO_2 についても見られたゼーマン効果によって分裂した単位間の量子ビートで (23) 式に示したようにビート周波数は磁場に比例する。V 字形の磁場依存性を示すビートは, 図 9 にモデル的に示すようにゼーマン効果で誘起される単位反交差によって生じたものである。単位エネルギーは,

$$E = E^0 + gM\beta B \quad (24)$$

で, いま, $|\alpha_i J_i M_i\rangle$ と $|\alpha_j J_j M_j\rangle$ の間に量子ビートが起こる場合には, ビート角周波数は

$$\omega_{osc} = |(E_i^0 - E_j^0) + (g_i M_i - g_j M_j)\beta B|/\hbar \quad (25)$$

図 8 アセチレン $\tilde{A}-\tilde{X}$ $3\nu_3'$ バンドの R(0) 線のゼーマン量子ビート周波数の磁場依存性.^{18,19)}

図 9 磁場で誘起される準位反交差のモデル的な説明図。矢印は量子ビート周波数を示す。

である。(25) 式で, $i=j$, つまり, 1 つの準位のゼーマン分裂で生じた副準位間の量子ビートは, ゼーマン量子ビートである。 $i \neq j$ の場合は, 2 つの量子準位のコヒーレントな重畳で生じたビートで, 2 節の量子ビートの分類の第 1 の範ちゅうの異なる電子状態に属する準位間の量子ビートである。ゼーマン量子ビートと区別して, 分子量子ビートと呼ぶことにする。図 8 の例では, 図 9 に示のように 2 つの準位がゼーマン効果で近接することによって量子ビートを生じている。(25) 式をあてはめると,

$$|g_1 M_1 - g_2 M_2| = 0.25, \quad |E_1^0 - E_2^0| = 40 \text{ MHz}$$

となる。励起が σ 型で行われるから $M_1 = M_2 = \pm 1$ で $|g_1 - g_2| = 0.25$ である。ゼーマン量子ビートの実験から $g_1 = 0.14$ であるから, $g_2 = 0.11$ または 0.39 で, 摂動準位の g 値は, 被摂動準位のそれと同程度かまたは大きい。ゼーマン量子ビートと分子量子ビートを実験的に区別するのは, 振幅のビート周波数依存性である。図 10 に

図 10 アセチレン $\tilde{A}-\tilde{X}$ $3\nu_3'$ 遷移 R(0) a 線 (図 12 参照) の量子ビートの振幅。白丸 (<125 G) 白三角 (>125 G) は, 準位反交差による量子ビートの振幅で, 黒丸はゼーマン量子ビートのそれを表わす。¹⁸⁾

図 8 の実験結果を示した。ゼーマン量子ビートの振幅は, 周波数によらず一定である。図で高周波数で振幅の低下が見られるのは, 蛍光検出システムの周波数応答特性のためである。一方, 分子量子ビートの場合, 被摂動準位のみが放射許容で, 摂動準位が放射禁制であるとする, (6) 式よりそれぞれの準位の寄与の積の 2 乗 $a_1^2 a_2^2$ となる。この値は, 2 つの固有値のエネルギー差つまり量子ビート周波数で相互作用の大きさを割ったものの 2 乗に比例する。¹⁸⁾ C_2H_2 の $\tilde{A}$ 励起状態では, 分子量子ビートは, 零磁場でも観測されており, その相互作用の強さから, ゼーマン量子ビートをもたらし 3 重項状態との結合とは区別して考えるべきものと考えられる。

図 8 の準位反交差に基づく量子ビート周波数の磁場依存性は, R(0) 線であるために単純である。図 11 に $3\nu_3'$ バンドの R(4) 線の量子ビート周波数の磁場依存性を示す。 $J_{KaKc} = 5_{14}$ の準位は, 零磁場で量子ビートを示すが, 磁場の付与とともにビート周波数は 11 本に分裂する。ゼーマン量子ビートの選択律は $\Delta M = \pm 2$ であるが, 分子量子ビートのそれは $\Delta M = 0$ である。ビートが $2J+1$ 個だけ観測される。磁場の付与によってゼーマン量子ビートも誘起され, 準位反交差が起る。図 11 には, 2 準位間の結合をシミュレートした結果も示してある。

アセチレンの $\tilde{A}^1A_u$ $3\nu_3'$ 振電状態の大部分の回転準位は分裂している。ゼーマン量子ビートの測定より, 準位は 1 重項状態と 3 重項状態との結合状態であると解釈できる。すなわち, その固有状態は, ボルンオープンハイ

図 11 アセチレン $\tilde{A}-\tilde{X} 3\nu_3'$ バンドの R(4) 線の量子ビート周波数の測定値と計算値. 実線は分子量子ビートで, 破線はゼーマン量子ビートを表す¹⁰⁾.

マー(BO)近似の零次関数の1次結合で書ける. すなわち,

$$|k\rangle = \sum_s C_{ks}|s\rangle + \sum_t C_{kt}|t\rangle \quad (26)$$

ここで, $|s\rangle, |t\rangle$ はそれぞれ BO 1 重項, 3 重項状態である. この式では, 2 つ以上の 1 重項状態が 3 重項状態と結合する場合を想定している. 1 重項同士の結合は, フェルミ相互作用や回転する分子のコリオリ力によって起こることがある. BO 3 重項状態は電子基底状態への放射遷移確率を持たないので, $|k\rangle$ 固有状態の放射寿命 τ_k は, BO 1 重項状態 $|s\rangle$ の寿命 τ_s で次のように書ける.

$$\tau_k^{-1} = \sum_s |C_{ks}|^2 \tau_s^{-1} \quad (27)$$

また, 磁気モーメント g_k は BO 3 重項状態の寄与 g_t によって

$$g_k = \sum_t |C_{kt}|^2 g_t \quad (28)$$

となる.

アセチレンの $\tilde{A}^1A_u 3\nu_3'$ バンドでは, Scherer ら²⁰⁾によって $J_{KaKc}=1_{10}$ 準位は (010200) と (003000) 振電状態がフェルミ結合していると報告されている. 問題になっているバンドの R(0) 遷移を拡大して図 12 に示す.

R(0) 回転線は 4 本の線に分裂している. このうち, a と b 線はフェルミ結合対をなしていると帰属されている. しかし, ゼーマン量子ビートの測定をすると, 4 本の線は 7 本から成っていることが判明し, その g 値は c, d 線については非常に大きい. もし, Hund case (b) を仮定すると, $J=1$ の 3 重項準位の g 値は $N=0$ に対して 2.0, $N=1$ で 1.0 である. 表 2 に示した g 値の測定結

図 12 アセチレン $\tilde{A}-\tilde{X} 3\nu_3'$ バンドの LIF スペクトル (分解能 0.04 cm^{-1}) の一部拡大図. R(0) 線は, a-d の 4 本に分裂している¹⁸⁾.

表 2 アセチレン ($\tilde{A}^1A_u, 3\nu_3', J_{KaKc}=1_{10}$) の分裂準位の項値, 放射寿命, g 値, 1 重項, 3 重項性.

スペクトル線 ^{a)}	T/cm^{-1}	$\tau/\mu\text{s}$	g	$\sum_s C_{ks} ^2$	$\sum_t C_{kt} ^2$
a	45303.7	0.45	0.14	0.7	0.3
b	45303.2	0.76	0.46	0.4	0.6
			0.56		
c	45302.9	2.4 ^{b)}	0.9	0.13	0.87
d	45302.8	2.4 ^{b)}	0.3	0.13	0.87
			0.9		
			0.1		

a) 図 12 参照. b) c と d は分解能の関係で完全に分離測定されていない.

果を見ると, c, d 線の中には大きな g 値を持つものがあり, 強い 3 重項性を示す. R(0) 遷移の分裂は, 1 重項状態同士のフェルミ結合と 3 重項状態とのスピン軌道相互作用による結合によって誘起されたものである. 表 2 に与えた測定放射寿命の逆数の和をとると,

$$\sum_s \tau_k^{-1} = \sum_s \sum_k |C_{ks}|^2 \tau_s^{-1} = \sum_s \tau_s^{-1} = 6.5 \mu\text{s}^{-1} \quad (29)$$

となる. いま, 表 2 に示した 7 つの固有状態が 2 つの 1 重項状態と 5 つの 3 重項状態から形成されたとし, 2 つの 1 重項状態の放射寿命は等しいとすると, BO 1 重項状態の寿命は $2/6.5 = 0.31 \mu\text{s}$ となる. この値は, 他の測定²¹⁾とも一致する. この値を用いると, 各準位の BO 1 重項状態の寄与を推定することができる. たとえば, a 準位は 1 重項性が 70% であるのに対し, b 準位は 40%

である。これに対応して g 値は b 準位の方が大きくなっている。Hund case (b) の場合, BO 3 重項状態の J, K 準位の g 値は,

$$|g| \leq 2.0023/J + AK/J^2 \quad (30)$$

である。測定 g 値より BO 3 重項状態の寄与の上限は

$$\sum_k |c_{kt}|^2 \geq |g_k| (2.0023/J + AK/J^2) \quad (31)$$

となる。表 2 の結果は, (31) 式を満足している。

以上のようなスピン-軌道相互作用を準位分裂ととらえ, 分裂準位のゼーマン効果の測定より相互作用の実体を解明する方法は, 周波数領域であれ, 時間領域であれ電子励起状態のダイナミックスの研究の正当な方針である。この研究では, パルス色素レーザーが用いられたので, アセチレンのような小さい分子の励起準位構造を扱うことができた。芳香族化合物の励起状態の準位構造をとらえるには, より高分解能のレーザーが必要である。しかし, 問題のとらえ方は基本的に同じである。

ゼーマン量子ビート分光法の適用例として, 他に, Loge ら²²⁾によって CS_2 , Dubs ら²³⁾によってプロピナル $\text{HC}\equiv\text{CCHO}$ の励起状態へ応用された。

3.2 シュタルク量子ビート

双極子モーメントを持つ分子に電場をかけると各回転準位はシュタルク効果によって分裂する。これらの準位のコヒーレント励起によって蛍光減衰中にビート信号が見られる。原理は基本的にゼーマン量子ビートと同じである。電場に対してレーザーパルスの偏光方向が垂直な σ 励起の場合, $\Delta M_J = \pm 1$ の選択則が成立するから, 量子ビートは, M_J が 2 だけ異なる準位間に期待できる。(20) 式と基本的に同じ式を蛍光の時間経過の記述に应用することができる。

$$I(t) = I(0)e^{-\gamma t} \left[1 + \sum_{M_J'=-J'+1}^{J'-1} A(\alpha, E_z) \times \cos \{ [\omega(M_J'+1) - \omega(M_J'-1)]t + 2\phi \} \right] \quad (32)$$

ここで, γ は蛍光減衰速度, $A(\alpha, E_z)$ は α の量子状態に電場 E_z が加えられたときの量子ビート振幅, ϕ はレーザーの偏光方向と蛍光検出の偏光子方向との角度である。 $\omega(M_J')$ はシュタルク副準位のエネルギーを角周波数で表現したものである。 $\omega(M_J'+1) - \omega(M_J'-1)$ は量子ビート角周波数となる。シュタルク副準位は, M_J' と $-M_J'$ で同じエネルギーを持つ。例として, プロピナルの $S_0 \rightarrow S_1$ 励起の ${}^{\nu}R_0(J''=2)$ の回転準位の準位図を図 13 を与える。シュタルク量子ビートが見られるのは, $M_J=0$ と 2, 1 と 3 の間に起こり, 2 つのビート周波数が見られる。

シュタルク量子ビート分光は, 最初 $\text{LiH}^{24)}$ や $\text{BaO}^{25)}$ の 2 原子分子に应用され, 励起振動準位の双極子モーメン

図 13 プロピナルの S_1-S_0 ${}^{\nu}R_0(J''=2)$ 遷移のシュタルク副準位 $|M_J|$ の σ 型励起。 $2J'-1=5$ のうち矢印で示した 2 つが量子ビートとして観測可能である。

トが決定された。多原子分子については, $\text{NO}_2^{26)}$ の 2B_2 状態の b 軸方向の双極子モーメント ($|\mu_b| = 0.30 \pm 0.15D$ で回転振電準位毎にばらつきがある) を決定したり, プロピナルの S_1 状態についてシュタルク分裂の解析,²⁷⁾ ホルムアルデヒドについて同様な実験²⁸⁾がある。

シュタルク電場がかけられると J, K の量子数は物理的意義を失う。シュタルク効果の計算については, Brand ら²⁹⁾ や Landsberg ら³⁰⁾ の解析があり, これを基にして非対称コマ分子の場合のシュタルク量子ビートの定式化が Huber とその共同研究者によって与えられている。³¹⁾

3.3 超微細構造の量子ビート

ゼーマン量子ビートやシュタルク量子ビートに核スピンの結合による超微細構造が現われることがある。著者らのアセチレンの $\tilde{A}^1A_u$ 状態のゼーマン量子ビートの測定結果の一つを図 14 に示す。量子ビートの周波数スペクトルでは, 3 本のほぼ等しい間隔のビートが存在する。これは, 核スピン ($T=1$) の回転の角運動量への結合が弱く, パッシェンバック効果で外から加えた磁場に対して配向したものと解釈できる。核スピン角運動量を T とすると, 図 14 のデータの解析のために次のハミルトニアン

$$H = H_0 + A\mathbf{J} \cdot \mathbf{T}/\hbar^2 + g_J\beta\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}/\hbar + g_T\beta\mathbf{T} \cdot \mathbf{B}/\hbar \quad (33)$$

図 14 アセチレン $\tilde{A}-\tilde{X}2\nu_3'$ バンド Q(1) 線のゼーマン量子ビート周波数とゼーマン分裂単位の計算値 (上半分).¹⁹⁾

図 15 プロピナルの $\tilde{A}-\tilde{X}9_0^1$ バンドの LIF スペクトル. 横軸の原点は 26352.16 cm^{-1} .³²⁾

を定義する。磁場が充分強いとき、各 M_J 準位の超微細準位は $AM_J + g_J \beta B$ だけ相互に離れている。したがって、量子ビート周波数の間隔は $2A$ となる。図 14 のデータは、 1_{11} 回転準位のゼーマン効果であって、(33) 式に基づく解析は実験をシミュレートする。この図では、 $g_r=0$ として計算したが、その値を有限としても結果は変わらない。核スピンの結合によって零磁場でも準位分裂が起こる。しかし、零磁場の量子ビートは観測できなかった。それは、量子ビート振幅が非常に小さいからである。

Huber とその共同研究者は、プロピナルの回転振電準位の励起によって零磁場における核スピンとの結合による量子ビートの測定に成功した。^{31), 32)} 図 15 にプロピナルの $\tilde{A}-\tilde{X}9_0^1$ バンドの回転構造の LIF スペクトル

図 16 プロピナル $\tilde{A}-\tilde{X}9_0^1$ バンド $rR_0(0)$ 遷移の 2 重線のそれぞれの量子ビート周波数. (a) は 1 重項性の高いピーク, (b) は 3 重項性の高いピーク.³²⁾

を示した。各 $rR_0(J')$ 線は 2 重線になっている。これは、アセチレンの $\tilde{A}$ 状態の S-T 結合による分裂の説明で解釈できる。分裂した準位の固有関数は、零次 1 重項と 3 重項固有関数の線形結合で表わされる。2 重線のうち、強度の大きい方が 1 重項の寄与が大きく、弱い方がより 3 重項的である。3 重項状態の回転状態はその量子数 N とその回転主軸への射影 K とで表わされるが、それはスピン-スピン、スピン-回転相互作用によって $J=N, N\pm 1$ に分裂する。プロピナルは、2つの不等価なプロトンを持ち、その核スピン I_1, I_2 があり、これが結合して、 $F_1=J+I_1$ と $F=F_1+I_2$ の量子数が定義される。S-T 結合に際して F_1 と J を保存するならば、1 重項の超微細準位は 3 重項の超微細構造の準位と対をなして結合する。その結果、4つの微細準位を持つ 2 組の状態が生ずる。図 16 に 1 重項性の大きい準位と 3 重項性の大きい準位の量子ビートの周波数スペクトルを与えた。4つの超微細準位間の量子ビートが観測されている。これから超微細結合定数を決定することができる。それは、 9^+ 振動状態の 1_{10} 回転準位の $J=1, N=1$ に対して、 I_1 に対して 44.70 MHz , I_2 に対して -3.21 MHz の値であった。これには、フェルミの接触相互作用によるものという示唆がなされている。

3.4 分子回転のコヒーレンス効果

偏光した光パルスで分子を励起し、その蛍光を励起光

図 17 対称コマ分子の平行型励起と発光に関する回転単位図。励起光の偏光方向 $\mathbf{e}_1$ と蛍光偏光方向 $\mathbf{e}_2$ とは平行。吸収は3つの回転単位に対して起り、発光は5つの単位へ遷移する。

の偏光方向と平行か垂直な偏光子を通して観測すれば分子の回転運動の周期を観測できそうに思える。対称コマ分子の回転運動を量子ビートとして観測するためには、次のようにすればよい。単一振電状態の複数の回転単位へコヒーレント励起を行い、その重畳状態を形成させ、蛍光の遷移双極子の配向を観測すればよい。この研究は、Zewail とその共同研究者によって提案された。^{33,34)}

対称コマ分子が $|S_0, \nu_0>$ 振電状態で回転単位 $|J_0, M_0, K_0>$ を占めているとき、 $\mathbf{e}_1$ に偏光したパルス光で振電状態 $|S_1, \nu_1>$ へ励起する。励起回転単位は、平行遷移を仮定すると、 $\Delta J=0, \pm 1, \Delta K=0, \Delta M=0$ の選択則に適合する3つの単位となる。(図 17) これらの単位は、コヒーレントな重畳状態 $|\Psi(t)>$ を形成する。この状態から基底電子状態の ν_2 振電状態 $|S_0, \nu_2>$ への蛍光遷移を偏光子を通して観測する。すなわち、蛍光は

$$I(t) \sim \sum_j |\langle \Psi(t) | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{D} | S_0 \nu_2; J_2 K_2 M_2 \rangle|^2 \quad (33)$$

で表わされる。 $\mathbf{e}_2$ は蛍光検出の偏光子の方位ベクトル、 $\mathbf{D}$ は遷移双極子演算子である。選択規則によって

$$J_2 = J_0 + 2, J_0 + 1, J_0, J_0 - 1, J_0 - 2$$

の4単位が可能である。励起回転単位のそれぞれは、共通の蛍光遷移相手の単位を有するから、 $J_1 = J_0 + 1, J_0, J_0 - 1$ の各単位のエネルギー差に相当する量子ビートが現われる。すなわち、回転定数 (Hz) を B とすると、

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= 2BJ_0 \\ \nu_2 &= 2B(J_0 + 1) \\ \nu_3 &= \nu_1 + \nu_2 \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

の3つのビートが現われるはずである。ビートの位相やその振幅は、 $\mathbf{e}_1$ と $\mathbf{e}_2$ および、遷移双極子 $\langle S_1 \nu_1 | \mathbf{D} | S_0 \nu_0 \rangle$ と分子の対称軸 (双極子の方向) の相互関係によって定まる。初期状態 $|J_0, K_0, M_0>$ から出発する励起蛍光を試料の一樣性を前提として M_0 について加算した結果

は、

$$I(J_0, K_0, t) = f_0(J_0, K_0) + \sum_{i=1}^3 f_i(J_0, K_0) \cos 2\pi \nu_i t \quad (35)$$

となる。 f の値の理論計算は、いろいろな場合について与えられている。³⁵⁾ 完全に回転単位を単離励起するのは困難な場合が多く、(35) 式は普通 J_0, K_0 の熱平衡分布を考慮してそれらの寄与の合計を観測することになる。その結果、回転量子ビートが明瞭でなくなることは必ずしもない。それは、 ν_1, ν_2 は J_0 に依存しているが、 J_0 が整数で、 $2B$ という公約数があるからである。また、(35) 式の第2項の $\cos$ の係数は、すべて符号が等しい。 $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ のとき正、 $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ のとき負である。したがって、熱平衡分布の下では蛍光減衰の中のビートは消えるかも知れないが、 $t = n/2B (n=1, 2, \dots)$ においてすべての $\cos$ 項は同期しているので過渡信号が現われる。

回転コヒーレンスの実験対象は比較的大きな有機分子である。これらの分子の回転構造を周波数領域で直接測定するのが実験的に困難である場合に、この方法の有利さがある。有機分子を希ガスに混入するために加熱可能な超音速ジェットを用いる必要である。モードロック Ar^+ レーザーで同期ポンプした色素レーザーの倍波で分子を励起する関係で、ジェットは連続動作である。レーザーの偏光と蛍光検出用の偏光子との角度は $\parallel$ または $\perp$ となるようにする。場合によると magic angle = 54.7° をとることもある。この場合、蛍光強度は $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ となり、回転コヒーレンスによる過渡信号は打ち消されるので、比較の標準に用いられる。蛍光は、分光して特定の振電状態への遷移を観測するようにする。したがって、蛍光検出には、光子計数法を用いる。なお、励起単位のリ回転コヒーレンスを共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法で観測することもできる。³⁶⁾ それには、第2のイオン化レーザーを時間遅れを置いて照射し、時間遅れを連続的に変えて回転コヒーレンスを観測する。また、誘導放出分光法で励起単位を検出する方法も提案されている。³⁷⁾ 第2のレーザーでコヒーレンスを検出する方が時間分解能は高いが、周波数領域分光との得失を考える必要がある。

図 18 に *trans*-スチルベン の $S_1-S_0 0_0^0$ の蛍光の時間経過を示す。 $\mathbf{e}_1$ と $\mathbf{e}_2$ が平行および垂直の場合には、回転コヒーレンスのスパイク信号が観測され、しかも、理論通り垂直の場合信号は負であり、magic angle で正負信号が相殺されている。スパイクの周期は、 $1/2B$ である。スチルベン是非対称コマ分子であるから B は $(B' + C')/2$ と近似でき、この測定から $B' + C' = 0.5132 \pm$

図 18 超音速ジェット中の *trans*-スチルベンの S_1-S_0 0_0^0 励起にともなう蛍光の時間経過。励起光の偏光方向と蛍光検出の偏光方向との角度は、垂直、平行、magic angle の3つである。

0.0007 GHz となった。基底状態の電子線回折の結果³⁵⁾より $B''+C''=0.504$ GHz で、励起状態では、 $C=C$ 結合距離の増大と $C=C-\phi$ 角の減少で説明できる。

回転コヒーレンス分光の有利さは、超高分解能分光法を応用しなくても大きな分子の回転定数を測定できる所にある。Zewail と共同研究者は、*trans*-スチルベンと希ガス原子の van der Waals 錯体の $B'+C'$ の値を求め、その構造を議論している。³⁰⁾ 同様に、Felker らによってナフトールと水の錯体にも応用されている。⁴⁰⁾

4. 分子内緩和

4.1 項間交差

電子励起状態の分子固有単位は、(26)式に示すように BO 1 重項と 3 重項との線形結合で記述されることが多い。それは、スピン軌道相互作用による項間交差のためである。図 19 にモデル的に単位構造を示した。相互作用のために、各固有単位は BO 1 重項の同じ単位の寄与を結合の程度に応じて持っている。基底状態 S_0 から放射遷移の可能なのは、BO S_1 状態であるから、もし、周波数幅の広いレーザーパルスでコヒーレント励起をすると、 S_1 の寄与に応じた確率で励起単位が準備され、それらの単位のコヒーレントな重畳状態が生成することになる。したがって、蛍光には量子ビート構造が見られるはずである。

項間交差を含む放射、無放射過程については、光化学初期過程の基本であるという観点から強い関心が寄せられて来た。⁴¹⁾ 有機分子の放射、無放射過程について、分子の大きさに応じて過程の分類が次のようになされている。

「小さい分子」の場合、BO S_1 , T_1 単位はまばらで、光

図 19 BO 1 重項単位 $|S\rangle$ が BO 3 重項単位群 $\{|I\rangle\}$ と V_{st} で相互作用をし、分子固有単位群 $\{|j\rangle\}$ を形成する。

励起は個々の分子固有単位に対して行われ、蛍光減衰は単一指数関数的である。

「大きい分子」の場合、BO S_1 単位と結合する T_1 単位が多数あり、放射は指数関数的であるが、その寿命は短く、蛍光の量子収率は極めて小さい。

「中間の分子」では、BO S_1 単位に結合する T_1 単位の数はいくつかある。そのため、BO S_1 単位からの蛍光減衰が最初起り、次に、 T_1 単位と結合した分子固有単位からの蛍光が見られる。蛍光減衰は 2 重指数関数的である。

中間の分子にもっとも関心が寄せられた、2重指数関数的蛍光減衰の解釈として、最初の減衰が BO S_1 状態のそれに対応し、次に分子固有状態からの蛍光へ転ずるといった誤った解釈もあった。実験的にこの問題に明解な解答を与えたのは、McDonald とその共同研究者であった。⁴²⁾ 彼らは、光パルスによって図 19 に示す分子固有単位群のコヒーレントな重畳状態からの蛍光を観測していることを量子ビートの存在によって明確に示した。かつての「中間の分子」の実験では、BO S_1 状態の単一単位を励起していなかったり、蛍光測定の時分解能が十分でないなどのため量子ビートが見られなかったと思われる。McDonald らは、超音速ジェットで α ジカルボニル化合物を極低温とし、単位選択をした励起分子の量子ビート分光を初めて試みた。⁴³⁻⁴⁶⁾ 同時期に、Schlag らもビアセチルの励起蛍光に量子ビートを見出している。⁴⁷⁻⁴⁸⁾ これらの研究は、励起単位間のコヒーレントな干渉を通して項間交差によって形成された分子固有単位の実体を明らかにした点で評価される。しかし、分子分光法の一つの方法として量子ビート分光法を項間交差の問題に適用するという観点に立つと、対象の分子が複雑であり、すべての単位を量子ビートで検出することは困難であって、励起分子の分光情報としては、十分ではなかった。

そのために、3重項準位を統計的に考え、ランダム行列の対角化によって分子固有準位を求め、測定した量子ビートの周波数スペクトルをシミュレートするなどの試みがなされたのみである。⁴⁴⁾

アザベンゼン類も「中間の分子」として重要な研究対象であった。超音速ジェット分光実験によって量子ビートも観測されている。⁵⁰⁻⁵²⁾ この量子ビートの明解な解

釈は、ピラジンの高分解能分光の実験との比較で与えられた。それについては、後述する。ピラジンの励起状態の光物理過程については、Kommandeur らの時宜を得た総説⁵³⁾がある。

「中間の分子」の2重指数関数的減衰は、結合単位の間隔が結合の強さに比べて余り小さくない場合の量子ビート蛍光である。このことは、Bixon と Jortner⁵⁴⁾

図 20 ブチナール $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCHO}$ の S_1 振電状態からの蛍光減衰. バンドオリジン 0_0^0 より振動エネルギー E_{vib} が大きくなると、2重指数関数的減衰へ変化する。⁵⁵⁾

以来多くの指摘がなされて来た。⁴¹⁾ これを実験的に明瞭に示した例として Huber とその共同研究者のブチナール $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCHO}$ の S_1 蛍光の測定を挙げる。⁵⁵⁾ 図 20 は、ブチナールの S_1 の振電準位による蛍光減衰の変化を示したものである。 S_1 の低い振動状態では、結合する T_1 の状態数が少ないために量子ビートが観測できるが、高い振動数では量子ビートが消失して、単なる2重指数関数的減衰となっている。さらに高い振動状態では、「大きい分子」のような振舞いをするようになる。Huber らは、この他にプロピナール $\text{HC}\equiv\text{CCHO}$ のスピン軌道相互作用に基く準位構造を量子ビート分光法で議論している。⁵⁶⁻⁵⁹⁾

4.2 IVR

分子内振動再分配 IVR は、非調和結合やコリオリ結合のために特定振動モードの状態が他のモードと混合し、分子固有準位群を構成しているとき、零次のモードのうち光学的許容な部分のみを励起した結果起るコヒーレント過程である。項間交差の量子ビート分光が、異なるスピン状態間の準位結合を研究対象としたのに対し、IVR の量子ビート分光は、同じ電子状態の振動状態の複数準位のコヒーレント励起にともなう時間領域分光である。振動モード間の非調和相互作用は、項間交差のそれより一般に強いので、量子ビートを観測するには、ピコ・フェムト秒レーザーで分子を励起し、時間分解能を高くとる必要がある。振動状態間の量子ビートを初めて測定したのは、Zewail とその共同研究者である。彼らの超高速分光法による分子ダイナミクスの研究は、総説としてまとめられている。^{60,61)}

レーザー励起によって (3) 式で表わされるような複数の振動状態のコヒーレントな重畳状態を生成したとき、もし、その状態に寄与する個々の振動状態 $|e_i\rangle$ を蛍光分光の手段でその時間経過を観測したときビートが観測される可能性がある。つまり、蛍光のうちある波長の光は Franck-Condon 係数の関係で $|e_i\rangle$ をより反映し、別な波長が $|e_j\rangle$ をより反映する。図 21 は、超音速ジェット中のアントラセンの 1420 cm^{-1} の振電バンドをピコ秒レーザーで励起したときの蛍光の時間経過である。電子基底状態の 390 cm^{-1} 振動準位への蛍光は、励起後直ちに立上り、 1 GHz の量子ビートが見られる。一方、 1750 cm^{-1} の振動準位への蛍光の時間経過でも量子ビートが見られるが、その位相は 180° ずれている。このことは、一方の蛍光が $|e_i\rangle$ を他方が $|e_j\rangle$ をより反映しており、最初の光励起が $|e_i\rangle$ をより含む非定常状態をもたらしたといってよい。アントラセンの励起振電状態では、振動エネルギーが高くなると、多くの振動状

図 21 超音速ジェット中のアントラセンの S_1 1420 cm^{-1} バンドを励起した後の蛍光の時間経過。 S_0 の 390 cm^{-1} 準位への蛍光遷移と 1750 cm^{-1} 準位へのそれとは、量子ビートの位相が 180° 異なっている。⁶³⁾

態の重量が起り、すべてのビートを分離観測できなくなる。この事情は、項間交差の場合と同じである。

IVR に基く量子ビート測定は、励起準位構造と励起レーザーのコヒーレント幅、蛍光測定の波長幅と時間分解能などに依存する。その理論的解析⁶²⁾ アントラセンについての実験⁶³⁾ 分子回転の効果⁶⁴⁾ スチルベンへの応用⁶⁵⁾ が一連の論文として発表されている。他の分子についての結果については、総説⁶¹⁾中の引用文献を参照されたい。

IVR による量子ビート分光を振動準位構造の分光学的解析の手法として用いるには、さらに詳細な解析が必要である。とくに、次に述べる周波数領域分光との対比が重要であろう。

5. 周波数領域分光との比較

量子ビート分光は、時間領域の分光である。普通の分光測定は、周波数の関数で行われる。時間領域のスペクトルと周波数領域のそれとは、基本的に同じ量子状態を互に別の角度から測定したものである。したがって、その両者はフーリエ変換の方法で相互に関係づけることができる。

電子基底状態 $|g\rangle$ の分子を $\mathbf{e}_{ab}$ の偏光方向の入射光で、遷移双極子演算子 $\mathbf{D}_{ab}$ で $t=0$ に励起をすると、励起初期状態 (初期波束)

$$|e_i\rangle = \mathbf{e}_{ab} \cdot \mathbf{D}_{ab} |g\rangle \quad (36)$$

図 22 励起によって生成した波束の時間発展における自己相関関数 (a) と吸収スペクトル (b) の関係をモデル的に示した図. T_1 , T_2 , T_3 の関係に注目するとよい.

を生ずる. この状態の時間発展は

$$|e_i(t)\rangle = e^{-i(E_i/\hbar)t} |e_i\rangle \quad (37)$$

である. いま, 自己相関関数 $C(t)$ を

$$C(t) = |\langle e_i | e_i(t) \rangle| \quad (38)$$

のように定義すると, 吸収の断面積 $\sigma(\omega)$ は

$$\sigma(\omega) = \kappa \omega \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} C(t) dt \quad (39)$$

である.^{66,67)} ここで, κ は定数である. 逆に,

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} [\sigma(\omega)/\kappa\omega] e^{-i\omega t} d\omega \quad (40)$$

の関係も成立する. $\sigma(\omega)$ は周波数領域の吸収スペクトルで, 自己相関係数の 2 乗 $|C(t)|^2$ が時間領域のスペクトルに相当する. 図 22 にその相互関係がモデル的に示されている.

吸収スペクトルの振動構造より励起分子の核運動を波束 (wave packet) の時間発展ととらえる提案は, Heller によってなされた.^{68,69,70)} その後, この理論は, NO などの光電子スペクトル,⁶⁸⁾ CH_2I_2 ,⁷⁰⁾ ベンゾフェノン,⁷¹⁾ H_2O ,⁷²⁾ O_3 ⁷³⁾ などの電子状態励起にともなう吸収スペクトルへ応用され, イオン状態, 電子励起状態の振動運動や光解離ダイナミクスが議論されている. しかし, これらの分子で, 時間領域分光測定が行われたわけではなかった.

この総説で紹介した量子ビート分光で測定されたビート周波数は, 1~100 MHz である. したがって, もし, 量子ビート分光と周波数領域分光との対比を実験的に行うならば, 数 MHz の高分解能で測定した周波数領域スペクトルと同じバンドの量子ビート測定とを比較しなければならない. この線に沿った興味ある実験がオランダのグループによってなされた.

Kommandeur とその共同研究者は, 共振器内に倍波結晶を持つ紫外域単一モード色素レーザー (分解能 0.5

図 23 ピラジンの超音速ジェット LIF 分光. 0_0^0 バンド P(1) 線の分線構造.⁷⁵⁾

MHz) と分子ビーム (レーザーとビームの交差はノズル出口より 30 cm, 長くするとドップラー幅を小さくできる) とを組み合わせ, ピラジンの S_1 - S_0 0_0^0 遷移の高分解能 LIF スペクトルを測定した.^{74,75)} 単一遷移のスペクトル線の幅は 15 MHz であるが, これはドップラー幅である. ピラジンは, S_1 - T_1 相互作用のため (26) 式に示すように S_1 と T_1 の零次固有関数の線形結合として分子固有関数が定義される. 1つの零次 S_1 状態に多くの T_1 状態が結合すれば, 関係する状態の数だけに分線が見える. 基底状態から遷移確率を持つのは零次 S_1 状態の寄与分のみである. これは, 著者らがアセチレンの $\tilde{A}$ 状態について行ったのと同じ取扱である. 図 23 にピラジン S_1 - S_0 0_0^0 の P(1) 回転遷移の高分解能 LIF スペクトルを示す. $J'=0$, $K'=0$ の回転準位であるに

図 24 超音速ジェット中のピラジン S_1-S_0 0_0^0 バンド P(1) 線のナノ秒レーザー励起によって測定された蛍光減衰⁵¹⁾のフーリエ変換 (b) と高分解能 LIF スペクトル⁷⁵⁾に基づく量子ビート周波数スペクトルの計算結果 (a)。

もかわらず 36 本の遷移が観測されており、これらは分子固有単位である。36 本の分子固有単位のうち、8 本については蛍光寿命の測定が行われ、その 1 本 1 本が $BO S_1$ 状態の寄与が異なるため寿命がそれぞれに定義される。36 本の分子固有状態に基いて零次 BO 状態を求めるには、Lawrence と Knight⁷⁶⁾の方法を用いればよい。

上記の分子固有単位群をコヒーレント幅の広いレーザーパルスで励起すると、量子ビートを含む非指数関数型の蛍光の時間経過が観測される (4.1 参照)。300 MHz のコヒーレント幅を持つナノ秒レーザーで、ピラジンの 0_0^0 P(1) 遷移の蛍光減衰を測定すると、量子ビート構造が現われる。図 24 は、そのフーリエ変換によるビート周波数スペクトルを示した。図 23 の分子固有単位の測定結果より量子ビートスペクトルをシミュレートすることができる。分子固有単位のエネルギースペクトルにレーザー強度の周波数依存を示す関数の $1/2$ 乗を掛け、これをフーリエ変換して 2 乗すれば、 $|C(t)|^2$ 、つまり、蛍光の量子ビート減衰をシミュレートしたことになる。図 24 は、それをさらにフーリエ変換してビートの周波数スペクトルを示した。実験のビート周波数のピークを分子固有単位構造に基づく計算がほぼ説明している。ピラジンの量子ビートは、ピコ秒レーザーを用いてより高周波数のビートも求められているが、⁵²⁾ これも図 23 のスペクトルで説明することができる。

「中間の分子」の蛍光の 2 重指数関数的減衰について

は、長い間色々な議論の対象となって来た。しかし、その高分解能分光測定によって、 S_1-T_1 結合による $BO S_1$ 単位の分裂が明確にされ、これらの分裂単位のコヒーレント励起に基づく重畳状態が蛍光減衰の実体を決定していたのである。

繰り返しになるが、量子ビート分光は、周波数領域分光と完全に等価なものであることを強調しておきたい。それらは、単位構造をそれぞれ別の角度から調べたものである。ピコ秒、フェムト秒レーザーが分子分光学に応用されるようになりつつあるが、時間領域分光がどのような分子過程に対して意義を持つかを十分考慮する必要がある。

謝辞

この総説を書くに当り文献の探索などで計量研究所越智信昭博士の援助を頂いた。また、第 2 節では、同博士の博士論文 (東京大学) を参照した。また、チューリッヒ大学 J. R. Huber 教授にプレプリントを頂いた。なお、著者の研究は、科学研究費補助金一般研究 A (昭和 61-62 年度)、島津研究助成 (昭和 59 年度)、東レ研究助成 (昭和 60 年度)、重点領域研究「励起分子ダイナミックス」(昭和 62—平成元年度) によって行っている。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) J. N. Dodd, K. D. Kaul, and D. M. Warrington: Proc. Roy. Soc. (London) **84**, 176 (1964). J. N. Dodd and D. Zisserman: Proc. Phys. Soc. (London) **92**, 497 (1967).
- 2) E. B. Alexandrov: Opt. Spectrosc. **17**, 532 (1964).
- 3) S. Haroche: *High-Resolution Laser Spectroscopy*, ed. K. Shimoda (Springer, Berlin, 1976) p. 253.
- 4) R. Wallenstein, J. A. Paisner, and A. L. Schawlow: Phys. Rev. Lett. **32**, 1333 (1974).
- 5) P. Lebow, R. Raad, and H. Metcalf: Phys. Rev. Lett. **42**, 85 (1979).
- 6) 三上直彦: 応用物理 **49**, 802 (1980).
- 7) 幸田, 土屋: 月刊フィジクス **4**, 372 (1983).
- 8) 土屋, 幸田: 化学の領域 **37**, 959 (1983).
- 9) H. Bitto and J. R. Huber: Opt. Comm. **80**, 185 (1990).
- 10) E. Hack, H. Bitto, and J. R. Huber: Z. Phys. **D18**, 33 (1991).
- 10a) E. Hack and J. R. Huber: Int. Rev. Phys. Chem. **10**, 287 (1991).
- 10b) H. Bitto and J. R. Huber: Acc. Chem. Res. 印刷予定
- 11) H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin: J. Chem.

- Phys. **75**, 2569 (1981).
- 12) H. Watanabe, S. Tsuchiya and, S. Koda: J. Phys. Chem. **87**, 906 (1983).
 - 13) P. J. Brucat, and R. N. Zare: J. Chem. Phys. **78**, 100 (1983).
 - 14) R. N. Zare, J. Chem. Phys. **45**, 4510 (1966).
 - 15) H. Watanabe, S. Tsuchiya, and S. Koda: J. Chem. Phys. **82**, 5310 (1985).
 - 16) H. Watanabe, S. Tsuchiya, and S. Koda: Faraday Discussion No. 75, 365 (1983).
 - 17) N. Ochi, H. Watanabe, S. Tsuchiya, and S. Koda: Chem. Phys. **113**, 271 (1987).
 - 18) N. Ochi and S. Tsuchiya: Chem. Phys. Lett. **140**, 20 (1987).
 - 19) N. Ochi and S. Tsuchiya: Chem. Phys. **152**, 319 (1991).
 - 20) G. J. Scherer, Y. Chen, R. L. Redington, J. L. Kinsey, and R. W. Field: J. Chem. Phys. **85**, 6315 (1986).
 - 21) J. C. Stephenson, J. A. Blazy, and D. S. King: J. Chem. Phys. **85**, 31 (1984).
 - 22) G. W. Loge, J. J. Tiee, and F. B. Wampler: J. Chem. Phys. **84**, 3624 (1986).
 - 23) M. Dubs, J. Muhlback, and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **85**, 1288 (1986).
 - 24) M. Brieger, A. Hese, A. Renn, and A. Sodick: Chem. Phys. Lett. **76**, 465 (1981); **78**, 153 (1981).
 - 25) H. S. Schweda, A. Renn and A. Hese: Chem. Phys. **75**, 1 (1983).
 - 26) P. J. Brucat and R. N. Zare: Mol. Phys. **55**, 277 (1985).
 - 27) P. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **88**, 696 (1988).
 - 28) P. H. Vaccaro, Z. Zabudoff, M. E. Carrera-Patino, J. L. Kinsey, and R. W. Field: J. Chem. Phys. **90**, 4150 (1989).
 - 29) J. C. D. Brand, W. H. Chan, D. S. Liu: J. H. Callomon, J. K. G. Watson, and J. Mol. Spectrosc. **50**, 304 (1974).
 - 30) B. M. Landsberg, A. J. Merer, and T. Oka: J. Mol. Spectrosc. **67**, 459 (1977).
 - 31) M. Dubs, P. Schmidt, and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **85**, 6335 (1986).
 - 32) H. Bitto, M. P. Docker, P. Schmidt, and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **92**, 187 (1990).
 - 33) P. M. Felker, J. S. Baskin, and A. H. Zewail: J. Phys. Chem. **90**, 724 (1986).
 - 34) J. S. Baskin, P. M. Felder, and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **84**, 4708 (1986).
 - 35) P. M. Felker and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **86**, 2460 (1987).
 - 36) N. F. Scherer, L. R. Khundkar, T. S. Rose, and A. H. Zewail: J. Phys. Chem. **91**, 6478 (1987).
 - 37) G. V. Hartland, L. L. Connell, and P. M. Felker: J. Chem. Phys. **94**, 7649 (1991).
 - 38) M. Traetteberg, E. B. Frantsen, F. C. Mijlhoff, and A. Hoekstra: J. Mol. Struct. **26**, 57 (1975).
 - 39) J. S. Baskin and A. H. Zewail: J. Phys. Chem. **93**, 5701 (1989).
 - 40) L. L. Connell, S. M. Ohline, P. W. Joireman, T. C. Corcoran, and P. M. Felker: J. Chem. Phys. **94**, 4668 (1991).
 - 41) 例えば, 土屋編「レーザー化学入門」学会出版センター (1984) に解説と文献の紹介がある。
 - 42) J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick, and J. D. McDonald: Chem. Phys. Lett. **61**, 195 (1979).
 - 43) J. Chaiken, M. Gurnick, and J. D. McDonald: J. Chem. Phys. **74**, 106 (1981).
 - 44) J. Chaiken, M. Gurnick, and J. D. McDonald: J. Chem. Phys. **74**, 117 (1981).
 - 45) M. Gurnick, J. Chaiken, and J. D. McDonald: J. Chem. Phys. **74**, 123 (1981).
 - 46) J. Chaiken and J. D. McDonald: J. Chem. Phys. **77**, 669 (1982).
 - 47) W. Henke, H. L. Selzle, T. R. Hays, and E. W. Schlag: Z. Naturforsch. **35A**, 1271 (1980).
 - 48) W. Henke, H. L. Selzle, T. R. Hays, S. H. Lin, and E. W. Schlag: Chem. Phys. Lett. **77**, 448 (1981).
 - 49) E. W. Schlag, H. L. Selzle, W. Henke, E. Riedle, and H. J. Neusser: Phil. Trans. **307**, 513 (1982).
 - 50) H. Saigusa, A. K. Jameson, and E. C. Lim: J. Chem. Phys. **79**, 5228 (1983).
 - 51) B. J. Van der Meer, H. Th. Jonkman, G. M. ter Horst, and J. Kommandeur: J. Chem. Phys. **76**, 2099 (1982).
 - 52) P. M. Felker, Wm. R. Lambert and A. H. Zewail: Chem. Phys. Lett. **89**, 309 (1982).
 - 53) J. Kommandeur, W. A. Majewski, W. Leo Meerts, and D. W. Pratt: Ann. Rev. Phys. Chem. **38**, 433 (1987).
 - 54) M. Bixon and J. Jortner: J. Chem. Phys. **48**, 715 (1968).
 - 55) J. Muhlback and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **84**, 3014 (1986).
 - 56) H. Stafast, H. Bitto, and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **79**, 3660 (1983).
 - 57) H. Bitto, H. Stafast, P. Russegger and J. R. Huber: Chem. Phys. **84**, 249 (1984).
 - 58) J. Muhlback, M. Dubs, H. Bitto, P. Schmidt, and J. R. Huber: Chem. Phys. Lett. **111**, 288 (1984).
 - 59) M. Dubs, J. Muhlback, H. Bitto, P. Schmidt, and J. R. Huber: J. Chem. Phys. **83**, 3755 (1985).
 - 60) P. M. Felker and A. H. Zewail: Adv. Chem. Phys. **70**, 265 (1988).
 - 61) L. R. Khundkar and A. H. Zewail: Ann. Rev. Phys. Chem. **41**, 15 (1990).
 - 62) P. M. Felker and A. H. Zewail: J. Chem. Phys.

- 82, 2961 (1985).
- 63) P. M. Felker and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **82**, 2975 (1985).
- 64) P. M. Felker and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **82**, 2994 (1985).
- 65) P. M. Felker, W. R. Lambert, and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **82**, 3003 (1985).
- 66) E. J. Heller: J. Chem. Phys. **68**, 2066 (1978).
- 67) E. J. Heller: J. Chem. Phys. **68**, 3891 (1978).
- 68) E. J. Heller: Acc. Chem. Res. **14**, 368 (1981).
- 69) A. J. Lorquet, J. C. Lorquet, J. Delwiche, and M. J. Hubin-Franskin: J. Chem. Phys. **76**, 4692 (1982).
- 70) J. Zhang and D. G. Imre: J. Chem. Phys. **89**, 309 (1988).
- 71) J. H. Frederick, E. J. Heller, J. L. Ozment, and D. W. Pratt: J. Chem. Phys. **88**, 2169 (1988).
- 72) J. Zhang and D. G. Imre: J. Chem. Phys. **90**, 1666 (1989).
- 73) B. R. Johnson and J. L. Kinsey, J. Chem. Phys. **91**, 7638 (1989).
- 74) B. J. van der Meer, H. Th. Jonkman, J. Kommandeur, W. L. Meerts, and W. A. Majewski: Chem. Phys. Lett. **92**, 565 (1982).
- 75) W. M. van Herpen, W. L. Meerts, K. E. Drabe, and J. Kommandeur: J. Chem. Phys. **86**, 4396 (1987).
- 76) W. D. Lawrance and A. E. W. Knight: J. Phys. Chem. **89**, 917 (1985).