

2P018

2次元紫外・可視分光法の提案：理論計算手法の開発

(早大先進理工¹, 分子研², 早大理工研³)

○平塚暁裕¹, 赤間知子¹, 渥美照夫¹, 矢ヶ崎琢磨², 斉藤真司², 中井浩巳^{1,3}

【緒言】 複数の外場を印加し、応答を2つの軸を用いて表す分光法を2次元分光法という。凝縮相における分子の複雑な振動状態間の相関を観測する分光法として2次元ラマン分光法、2次元赤外分光法が理論先行で提案された^[1]。理論的研究としては分子動力学法を用いて計算することにより、水素結合で束縛されたH₂Oの並進運動と秤動運動のカップリング^[2]の解析等が行われている。また実験的研究としてはフェムト秒レーザーを用いた2次元ラマン分光が行われ^[3]、理論的研究との比較も行われている。

これらの類推から、2次元分光法を紫外・可視領域に拡張した2次元紫外・可視分光法が考えられる。これは電子状態間の遷移を取り扱うため、アト秒の時間スケールで観測を行う必要がある。近年のレーザー技術の進歩により、アト秒の時間スケールでの電子の振動が観測可能になりつつあるが、2次元紫外・可視分光法の実現には至っていない。そこで本研究では実験に先立ち、2次元紫外・可視分光法の理論計算手法を開発し、得られる知見について明らかにすることを目的とする。

【理論】 2次元分光法では図1に示すように時刻0と t_1 に2度の外場を印加する。この時の応答関数 $\mathbf{R}(t_1, t_2)$ は次式のように表される。

$$\mathbf{R}(t_1, t_2) \propto \delta\mathbf{P}_{0,t_1}(t_1+t_2) - \delta\mathbf{P}_{t_1}(t_1+t_2) - \delta\mathbf{P}_0(t_1+t_2) \quad (1)$$

$\delta\mathbf{P}(t)$ は外場によって1回または2回誘起された分極ベクトルの時間変化を、下付きの添え字は外場を印加した時刻を表す。時刻 t_1, t_2 の関数として得られる応答関数を2次元フーリエ変換することで周波数 ω_1, ω_2 についての2次元スペクトルを得ることができる。2

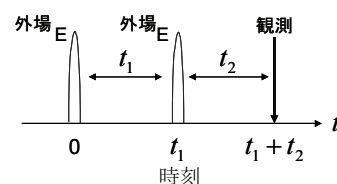


図1. 2次元分光法で印加する外場

次元ラマン、赤外分光法では分子動力学法などを用いて $\delta\mathbf{P}(t)$ を計算するが、2次元紫外・可視分光法ではアト秒スケールで変化する電子状態を追跡する必要がある。本研究では当研究室で実装した実時間発展形式の時間依存 Hartree-Fock (RT-TDHF)計算^[4,5]のプログラムを用いて $\delta\mathbf{P}(t) = \delta\mathbf{P}^{(1)}(t) + \delta\mathbf{P}^{(2)}(t) + \dots$ を求めた。ここで上付きの添え字は外場に対する応答の次数を表す。 $\delta\mathbf{P}^{(n)}(t)$ は双極子近似の下、外場によって誘起される n 次の誘起密度行列 $\delta\mathbf{D}^{(n)}(t)$ を用いて次式で表される。

$$\delta\mathbf{P}^{(n)}(t) = -\sum_{i,j} \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_j \rangle \delta D_{ij}^{(n)}(t) \quad (2)$$

ここで ϕ_i, ϕ_j は直交化基底を表す。本研究では2次の項まで考慮した。1次および2次の誘起密度行列は次式から計算される。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \delta\mathbf{D}^{(1)}(t) = [\mathbf{F}^{(0)}, \delta\mathbf{D}^{(1)}(t)] + [\delta\mathbf{F}^{(1)}(t), \mathbf{D}^{(0)}] + [\mathbf{V}(t), \mathbf{D}^{(0)}] \quad (3)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \delta\mathbf{D}^{(2)}(t) = [\mathbf{F}^{(0)}, \delta\mathbf{D}^{(2)}(t)] + [\delta\mathbf{F}^{(2)}(t), \mathbf{D}^{(0)}] + [\delta\mathbf{F}^{(1)}(t), \delta\mathbf{D}^{(1)}(t)] + [\mathbf{V}(t), \delta\mathbf{D}^{(1)}(t)] \quad (4)$$

$\mathbf{D}^{(0)}, \mathbf{F}^{(0)}, \mathbf{V}(t)$ はそれぞれ外場が印加される前の密度行列、Fock 行列および外場と電子の相互作用を表し、 $\delta\mathbf{F}^{(n)}(t)$ は n 次の Fock 行列を表す。2次までを考慮した場合、 $\delta\mathbf{P}(t) = \delta\mathbf{P}^{(1)}(t) + \delta\mathbf{P}^{(2)}(t)$ であり、式(1)において $\delta\mathbf{P}^{(1)}(t)$ に関する部分は消えて $\delta\mathbf{P}^{(2)}(t)$ に関する部分のみで表すことができる。

【結果】 安定構造のホルムアルデヒドについて、2次元紫外・可視スペクトルを図2に示す。基底関数として6-31G*を用い、 t_1, t_2 を0から10フェムト秒まで20アト秒刻みで変化させてRT-TDHF計算を行い、 $\delta P^{(2)}(t)$ を求めた。スペクトルの上と右にRT-TDHF計算による1次元スペクトルを示す。2次元分光法では外場との2度の相互作用があるため観測に至る複数の経路があり、複雑なスペクトルが得られる。 ω_2 軸上および $\omega_1 = \omega_2$ の対角線上のピークのうち、外場を1度のみ印加した場合にはも現れるものは、式(4)の第3項に由来する。また $\omega_1 = \omega_2$ の対角線上の残りのピークおよび ω_1 軸上のピークは1つの励起状態のみが関わって現れるピークで、図3に示すFeynman diagramの(a)および(b)に対応する。ここで $|0\rangle$ は基底状態、 $|A\rangle, |B\rangle$ はそれぞれ異なる励起状態を表す。さらに四角および三角で囲んだ非対角のピークはそれぞれ(c)および(d)に対応し、2つの励起状態が関係して現れている。(c)では2度目の外場が印加された時に、また(d)では観測時に励起状態間の遷移が起こり、状態間のエネルギー差が観測される。このため三角のピークは ω_2 に、対応する1次元のピークが存在しない位置に現れている。これらのピークから、1次元分光では観測の難しい励起状態間の遷移を観測することが可能である。

次にホルムアルデヒド生成反応における遷移構造とその2次元スペクトルを図4に示す。遷移構造では状態間の遷移を表す非対角部分に強度のより強いピークが観測された。2次元紫外・可視分光法は数十フェムト秒で観測が完了するため、応用として化学反応過程など非常に短時間で起こる現象を捉えることが可能であると考えられる。

- [1] Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).
- [2] T. Yagasaki and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **128**, 154521 (2008).
- [3] C. J. Milne, Y. L. Li, T. I. C. Jansen, L. Huang, and R. J. D. Miller, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19867 (2006).
- [4] C. Y. Yam, S. Yokojima, and G. Chen, *J. Chem. Phys.* **119**, 8794 (2003).
- [5] 赤間, 中井, 第10回理論化学討論会, 1P08, 名古屋 (2007年5月); 赤間, 中井, 第1回分子科学討論会, 3P071, 仙台 (2007年9月); 赤間, 平塚, 中井, 第12回理論化学討論会, 2C2b, 東京 (2009年5月).

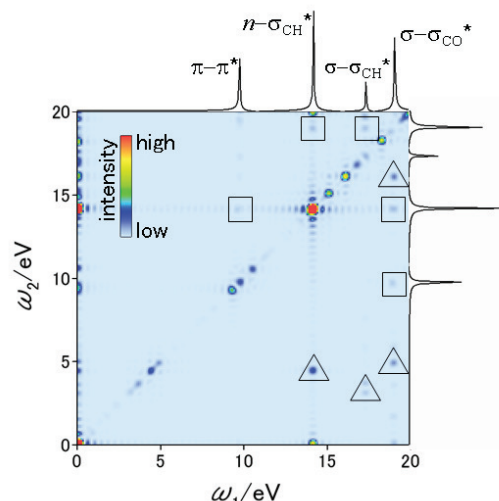


図2. ホルムアルデヒド(安定構造)の2次元スペクトル(第1象限)

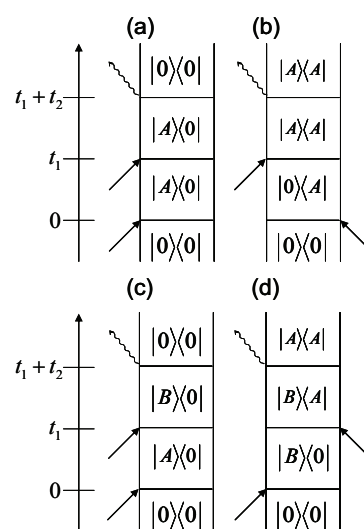


図3. Feynman diagram

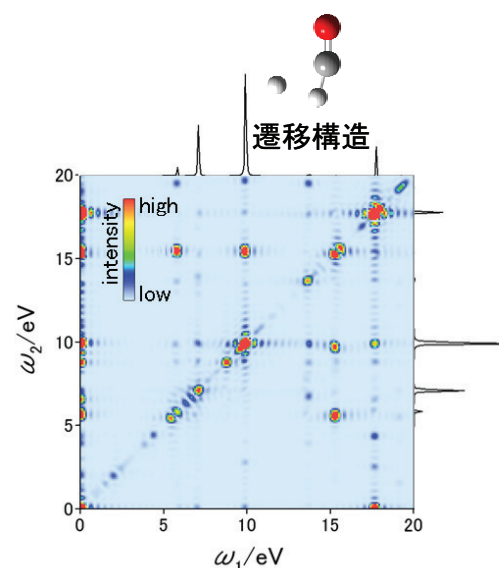


図4. ホルムアルデヒド(生成反応における遷移構造)とその2次元スペクトル(第1象限)