

4P111

1次元および2次元振動分光における量子効果と緩和の影響

(京大院・理) 櫻井 敦教, 谷村 吉隆

【序】超短赤外パルスレーザーを用いると、液体中の分子内振動のような fs の時間領域の現象を観測することが可能である。とくに2次元赤外分光は、同じ時間領域をもつ物理現象でも、もう1つの時間軸を導入することで信号を分離できるので、より詳細な観測が行える。しかし、液体分子の分子内振動は、周囲の分子が引き起こす揺動や散逸の影響で、非常に複雑になる。このような系に対して、古典分子動力学に基づいたシミュレーションがよく行われる。通常、分子内振動は高振動数で、量子効果が強いと言われ、それが液体分子の振動分光でどの程度重要であるかは十分わかっていない。

本発表では、振動分光における量子効果を確認するために、量子・古典の場合の1次元、2次元振動分光スペクトルを計算した結果を報告する。液体では、注目する分子(系)の運動に比較して、その周囲の分子(熱浴)の運動の時定数は無視できないので、熱浴の緩和時間を考慮する必要がある。また、緩和過程には(1)励起された分子のエネルギーが周りの分子に散逸し、基底状態に戻る過程(エネルギー緩和)と(2)分子のエネルギー順位の揺動により、位相コヒーレンスが破壊される過程(位相緩和)の2種類がある。よって、これらの緩和過程の違いにより現れる量子効果を、熱浴の緩和時間も考慮に入れて、解析を行った。

【モデル】振動子系に調和振動子熱浴が結びついた以下のモデルを考える。

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + U(\hat{Q}) + \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(\hat{x}_j - \frac{c_j V(\hat{Q})}{m_j \omega_j^2} \right)^2 \right]$$

ここで \hat{Q} , \hat{P} , M , $U(\hat{Q})$ は対象としている振動子系の座標, 運動量, 質量, ポテンシャルであり, \hat{x}_j , \hat{p}_j , m_j , ω_j , c_j は熱浴の座標, 運動量, 質量, 系と熱浴の結合強度である。系と熱浴の相互作用は $V(\hat{Q})c_j\hat{x}_j$ で与えられる。この系の動力学は熱浴のスペクトル分布関数が Drude 型

$J(\omega) = \frac{M\zeta}{\pi} \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \omega$ の場合、熱浴との結合が強くても、つぎの階層型運動方程式を構成することで

厳密に解ける[1]。この方程式で $\hbar \rightarrow 0$ とすれば、古典の運動方程式が得られる[2]。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{p}_{j_0, \dots, j_K}(t) = - \left[i\hat{L} + \sum_{k=0}^K j_k v_k + \hat{\varepsilon} \right] \hat{p}_{j_0, \dots, j_K}(t) - \sum_{k=0}^K \hat{\Phi} \hat{p}_{j_0, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}(t) - \sum_{k=0}^K j_k v_k \hat{\Theta}_k \hat{p}_{j_0, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}(t)$$

ここで系と熱浴の相互作用は、 $V(\hat{Q}) = V_{LL}\hat{Q} + \frac{1}{2}V_{SL}\hat{Q}^2$ という関数形を仮定して、系と熱浴の座標に関して線形+線形(LL ; Linear-Linear)相互作用だけでなく、非線形+線形(SL ; Square-Linear)相互作用も考慮した。LL 相互作用は系のエネルギー緩和を、SL 相互作用は位相緩和を引き起こす。また熱浴のスペクトル分布を Drude 型と仮定しているの、高温では、熱浴の緩和時間が $\tau_c = 1/\gamma$ であるマルコフノイズ熱浴としてふるまう。

【結果】1-0 遷移の共鳴周波数 $\omega_{10} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ($2\pi/\omega_{10} = 20.8 \text{ fs}$), 非調和性 $\Delta_{anh} = \omega_{10} - \omega_{21} = 16 \text{ cm}^{-1}$ のモースポテンシャルに対して、エネルギー緩和(LL), 位相緩和(SL)のみが作用する場

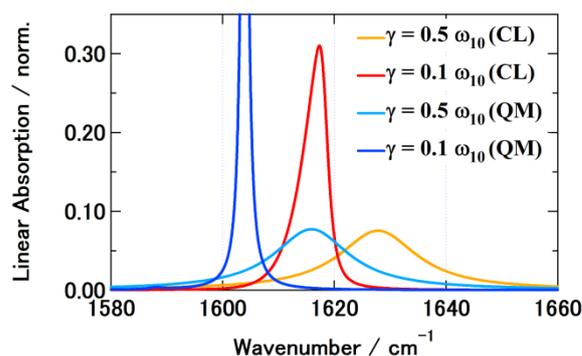
合の線形吸収スペクトルを図1, 2に示す. 熱浴の温度は 300 K である. それぞれで γ の値を $0.5\omega_{10}$ (41.6 fs), $0.1\omega_{10}$ (208 fs) と変え, 異なる熱浴の緩和時間での, 量子(QM)・古典(CL)のスペクトルを調べた.

LL 相互作用のみが働く場合, 同じ緩和時間の量子と古典のスペクトルピークの差は 12cm^{-1} ($\gamma = 0.5\omega_{10}$), 13cm^{-1} ($\gamma = 0.1\omega_{10}$) であり $\Delta_{\text{anh}} = 16\text{cm}^{-1}$ に近い. 量子系は ω_{10} で共鳴するのに対し, 古典系ではポテンシャルの最小値近傍の曲率で決まる周波数 $\omega_{\text{cl}} = \sqrt{(\partial^2 U / \partial Q^2) / M}$ が共鳴周波数である. ω_{10} と ω_{cl} の差は非調和性 Δ_{anh} に等しく, これが量子と古典のピーク差に対応する.

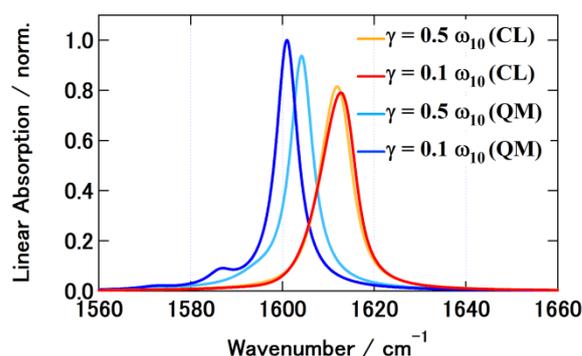
SL 相互作用のみが働く場合, 量子系では緩和時間が長くなると, 1-2 遷移に対応する第2のピークが 1587cm^{-1} に現れる. これは緩和時間が長くなると, 熱平衡状態での第1励起状態のポピュレーションが増えて, 1-2 遷移に対応するスペクトルピークが顕在化するからである.

図3は LL 相互作用のみが働く場合の2次元振動スペクトルである ($\gamma = 0.5\omega_{10}$). 正のピークは 1-2 遷移, 負のピークは 0-1 遷移に対応する. 線形吸収と同様, 量子と古典で非調和性によるピーク位置の違いがみられる. 量子系ではスペクトルが縦長になるのに対し, 古典系では横長になる様子が見られるが, その理由については現在解析中である.

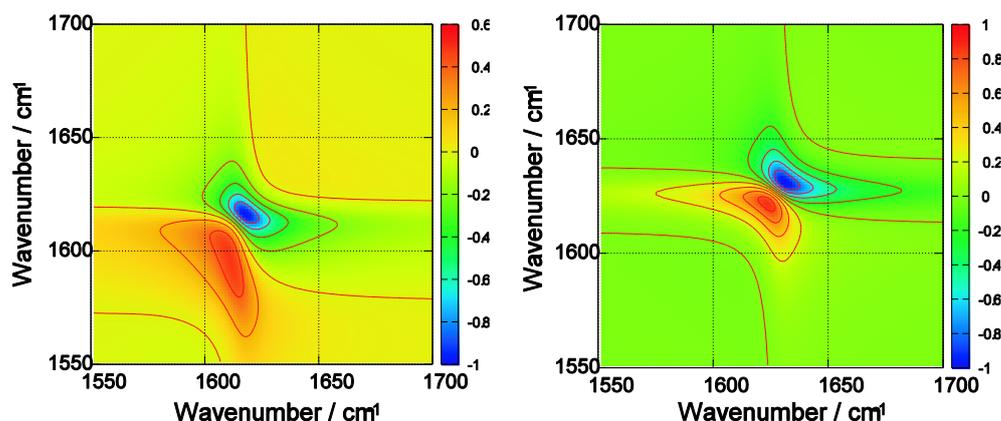
LL 相互作用と SL 相互作用が同時に働く場合, 相互作用の強度を変えた場合, 非調和性を大きくした場合にも解析を進めており, それらの詳細は当日報告する.



(図1) LL 相互作用での赤外吸収スペクトル



(図2) SL 相互作用での赤外吸収スペクトル



(図3) LL 相互作用での2次元振動スペクトル (左)量子 (右)古典

【参考文献】

- [1] A. Ishizaki and Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3131 (2005)
- [2] Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 08201 (2006)