

## 非断熱相互作用した電子状態間で起こる超短時間振動・電子コヒーレンス

(東北大院理) 藤村 勇一

【序】 最近,十数フェムト秒パルスレーザーが分子の電子・核の実時間動力学研究に利用されるようになり,非断熱遷移直後の量子ビートの観測やコヒーレント分子間エネルギー移動等の分子内・分子間の量子動力学現象が明らかになってきている[1]。さらに,コヒーレント電子ダイナミクスをもとにする新しい分子機能の発現とその制御に向けた基盤研究が発展している。例えば,キラル芳香環分子の $\pi$ 電子回転が角運動量を持たない直線偏光パルスレーザーにより誘起され,その回転方向がパルス照射方向に依存することが見出された[2]。これはキラル分子のR-, S-識別になり得ることを示唆する。この系では非断熱相互作用が $\pi$ 電子回転に重要な役割を果たしていることがシミュレーションによって示されたが[3],パルスが2つの電子状態をコヒーレントに励起することにより発現する電子・核量子動力学過程の基本的理解にはまだ至っていない。本研究では非断熱相互作用した電子状態間で起こる超短時間振動・電子コヒーレンスの生成と移動機構を理論的に明らかにする。特に,非断熱相互作用誘起振動コヒーレンス特性を解明し,非断熱遷移に関する実験の解析手段への適用について述べる。

【本論】 簡単のため,電子状態コヒーレンスと振動状態コヒーレンスを生じさせる最低限の量子動力学モデルを用いる。その基底は2つの電子励起状態(b,c)と各々の電子状態に属する振電状態(エネルギー) $b_0(E_{b_0})$ ,  $b_1(E_{b_1})$ と  $c_0(E_{c_0})$ ,  $c_1(E_{c_1})$ から成る。ここで,  $E_{b_0} < E_{c_0}$ , また添え字 0, 1 は振動量子状態を示す。この系に直線偏光パルスレーザーを照射する。この系の時間発展は次式で表される。

$$\Psi(t) = c_{c_1}(t)|\Phi_c X_{c_1}\rangle + c_{c_0}(t)|\Phi_c X_{c_0}\rangle + \eta(c_{b_0}(t)|\Phi_b X_{b_0}\rangle + c_{b_1}(t)|\Phi_b X_{b_1}\rangle) \quad (1)$$

ここで,  $\Phi$  と  $X$  は,それぞれ,電子と核の波動関数,  $\eta$  はパルスの偏光方向に依存するパラメーターである。また,  $c(t)$  は次の時間依存 Schrödinger 方程式を解くことにより求められる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\Psi(t)\rangle \quad (2)$$

(2)で  $\hat{H}_0$  と  $\hat{V}$  は,それぞれ, Born-Oppenheimer (BO) 分子状態と BO 近似の破れを表す演算子である。

$c_1 \leftrightarrow b_0$  および  $c_0 \leftrightarrow b_1$  の2つの状態間で非断熱相互作用 (BO 近似の破れ) が働くとする。

$c1 \leftrightarrow b0$  遷移に関する解析解は次式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} c_{c1}(t) \\ c_{b0}(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{\gamma_{c1,b0}} \begin{pmatrix} \left\{ \frac{(\gamma_{c1,b0} - \Delta E_{c1,b0})}{2} c_{c1}(0) - \eta V_{c1,b0} c_{b0}(0) \right\} \exp\left[-\frac{i\lambda_1 t}{\hbar}\right] \\ \left\{ -\eta V_{c1,b0} c_{c1}(0) + \frac{(\gamma_{c1,b0} + \Delta E_{c1,b0})}{2} c_{b0}(0) \right\} \exp\left[-\frac{i\lambda_1 t}{\hbar}\right] \end{pmatrix} \\ + \frac{1}{\gamma_{c1,b0}} \begin{pmatrix} \left\{ \frac{(\gamma_{c1,b0} + \Delta E_{c1,b0})}{2} c_{c1}(0) + \eta V_{c1,b0} c_{b0}(0) \right\} \exp\left[-\frac{i\lambda_2 t}{\hbar}\right] \\ \left\{ \eta V_{c1,b0} c_{c1}(0) + \frac{(\gamma_{c1,b0} - \Delta E_{c1,b0})}{2} c_{b0}(0) \right\} \exp\left[-\frac{i\lambda_2 t}{\hbar}\right] \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで,

$$\lambda_1 = E_{c1,b0}^0 - \frac{\gamma_{c1,b0}}{2}; \quad \lambda_2 = E_{c1,b0}^0 + \frac{\gamma_{c1,b0}}{2}, \quad E_{c1,b0}^0 = \frac{E_{c1} + E_{b0}}{2}, \quad \gamma_{c1,b0} = \sqrt{(\Delta E_{c1,b0})^2 + 4|V_{c1,b0}|^2},$$

$\Delta E_{c1,b0} = E_{c1} - E_{b0}$ .  $V_{c1,b0}$  は  $c1$  と  $b0$  状態間の非断熱相互作用。

同様に,  $c0 \leftrightarrow b1$  についても解析解を求めることができる。

これらの式を用いて, 先ず, 電子状態間コヒーレンスの生成と非断熱相互作用による電子状態間干渉効果の直線偏光パルス照射方向依存性を議論する。次に, 非断熱相互作用誘起振動コヒーレンス移動に関する基本的な二つの密度行列要素, コヒーレント光励起による振動コヒーレンスの時間発展  $\rho_{c1,c0}(t)$  及び非断熱相互作用誘起振動コヒーレンス時間発展

$\rho_{b1,b0}(t)$  について議論する。非断熱相互作用誘起振動コヒーレンスとパルス励起振動コヒーレンスの比はそれぞれ極値を与える時刻では次式で与えられる。

$$\left| \frac{\text{Re } \rho_{b1,b0}(t)}{\text{Re } \rho_{c1,c0}(t)} \right| \approx \left| \frac{2V_{c1,b0}}{\Delta E_{c1,b0}} \right| \left| \frac{2V_{c0,b1}}{\Delta E_{c0,b1}} \right| \quad (4)$$

これから量子ビートの解析により非断熱相互作用の大きさ及びエネルギー差に関する情報が得られる。

#### 【参考文献】

1. Y. Suzuki, et al., J. Chem. Phys. **132**, 174302 (2010); G. S. Engel, et al, Nature, **446**,782 (2007)
2. M. Kanno, et al., Angew. Chem. Int. Ed., **45**, 7995 (2006).
3. M. Kanno, et al., Phys. Rev. Lett., **104**, 108302 (2010).