

外場中の非断熱系の振動ダイナミクスによる発光の理論研究

(東大院総合¹, Goethe Univ. Frankfurt²)新崎康樹¹, 水野雄太¹, Simona Scheit², 高塚和夫¹

A Theoretical Study of Photoemission from Vibrational Dynamics in a Nonadiabatic System under an External Field

(Univ. of Tokyo¹, Goethe Univ. Frankfurt²)Yasuki Arasaki¹, Yuta Mizuno¹, Simona Scheit², Kazuo Takatsuka¹

外場による電荷の加速により発光が生じることは良く知られている。イオン結合性、共有結合性の2状態が相互作用する電子状態を持つ典型的な非断熱系としてハロゲン化アルカリがあるが、そのような系では励起された分子振動にともなって電気双極子モーメント $\mu(t)$ が時間変化することになる。

$$\mu(t) = \int dR \begin{pmatrix} \chi_1^*(R, t) & \chi_2^*(R, t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで $\mu_{ij}(R)$ は (透熱表示での) 各電子状態の永久双極子モーメント ($i = j$) および遷移双極子モーメント ($i \neq j$)、 $\chi_j(R, t)$ は各電子状態のポテンシャル曲線上を時間発展する振動波束である。この双極子モーメントの時間変化を外場の影響下で変化させたときには、その変化のさせかたに応じた発光が生じると期待され [1]、その発光スペクトル $S(\omega)$ は双極子モーメントのフーリエ変換で見積もることができる。

$$S(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (2)$$

本研究では1次元系の量子波束動力学計算により、外場と発光との関係を明らかにするとともにその観測の可能性、利用方法を探る。

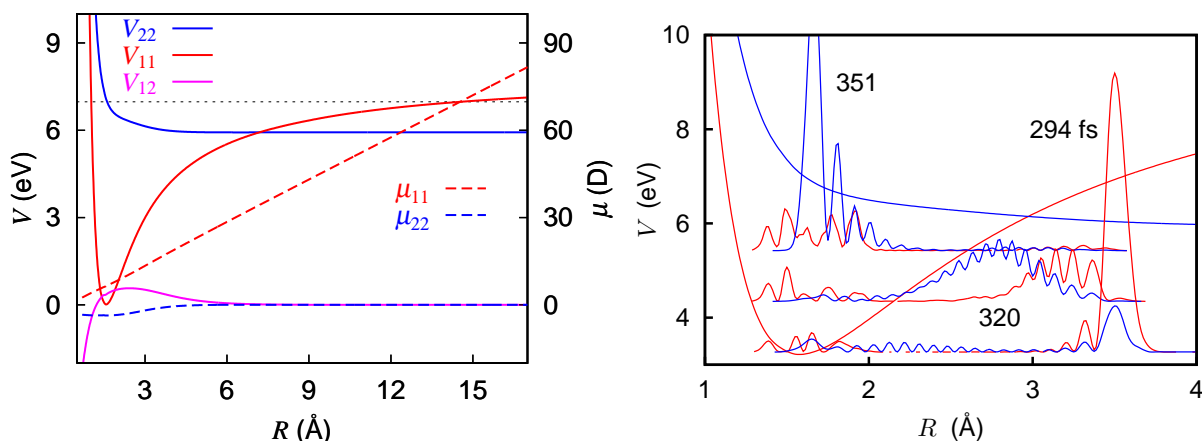


図 1: (左) LiF 分子の透熱ポテンシャル関数と透熱双極子モーメント関数。黒の水平破線はポンプ励起エネルギーを示す。(右) 3.2 eV 連続外場中の励起波束空間密度の時間発展。波束の色は背景に描かれたポテンシャル曲線 (連続外場により変形している) の色と対応している。数値はポンプ光の中心からの時刻。

図 1(左) に LiF 分子の透熱表示でのポテンシャル曲線および双極子モーメント曲線を示す。イオン結合性の状態を透熱状態 1、共有結合性の状態を透熱状態 2 とする。ここでは量子化学計算で得られた断熱曲線について、各核間距離 R での断熱双極子モーメント行列が対角になるように選ん

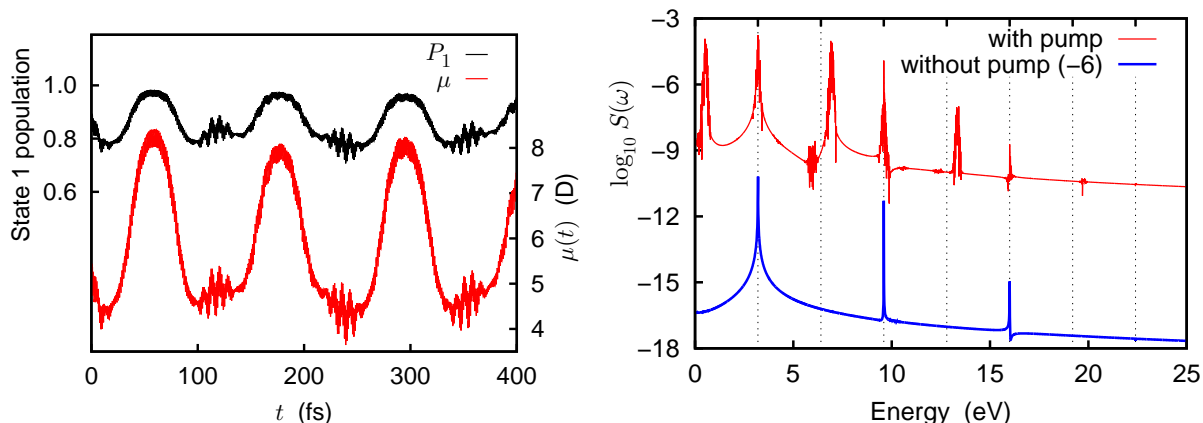


図 2: (左) 透熱電子状態 1 (イオン結合性) のポピュレーションおよび全系の双極子モーメントの時間発展。(右) 双極子モーメント時間変化から計算される発光スペクトル。ポンプ励起のあるなしによる発光の違い。

で透熱曲線を得た ($\mu_{12} = 0$)。この系の電子基底状態の振動基底状態に 6.94 eV、半値全幅 20 fs のポンプ光を作用させると電子励起状態に振動波束が生成し、その一部は 800 fs ほどの周期で電子励起状態で振動運動し、それ以外の大部分は透熱状態 2 から解離していく。

この系に対して、3.2 eV の連続外場を作用させる条件で演算子分割法により数値的に振動波動関数を時間発展させた結果を、振動波束密度の時間発展として図 1(右) に示す。連続外場によるポテンシャルの変形により、励起波束は元の系よりずっと短い核間距離と周期で振動する。核間距離が短いところでは透熱相互作用ポテンシャル $V_{12}(R)$ が大きい (系はより断熱的) であるため、解離も少ない。

前段落の条件下でのイオン結合性透熱状態のポピュレーション $P_1(t)$ と系の双極子モーメント $\mu(t)$ の時間変化を図 2(左) に示す。振動波束の周期 (116 fs) の他に、波束の動きが遅くなる転回点付近では (連続外場がなければ見られない) その場での電子状態間の遷移による短い周期の時間変化が見られる。

図 2(右) には 3.2 eV の連続外場の影響下で時間発展させた系の双極子モーメントの時間変化から得た発光スペクトルを示す。ここで分子は連続外場の偏光方向に平行にあるものとしているが、向きは外場の正の方向に向いているもの、反対向きのを平均している。赤 (上の曲線) がポンプ光で励起した時間発展から得られた結果、青 (下の曲線) がポンプ光での励起をさせずに得られた結果である (両曲線が重ならないように後者は縦に 6 下げてプロットしている)。縦の破線は外場の振動数の整数倍を示す。ポンプ光による励起がない場合には外場の振動数の奇数倍のところに発光があるが、ポンプ光による励起がある場合、各ピークが複数に分裂している他、外場振動数の偶数倍から少しずれた位置に新たなピーク群が発生している。ピークの細かい分裂は振動励起波束の振動周期を、新たなピークの位置のずれは転回点での電子状態間の遷移の周期を反映している。

以上、特に 3.2 eV の連続外場の場合を例としてあげたが、このように、非断熱相互作用をもつ系での外場に応答する双極子モーメントの時間変化からくる発光には系のさまざまな特徴が反映されると期待され、これを検出することができれば、新たに有効な観測手法となる可能性がある。発光の外場の振動数、強度などのパラメータへの依存性、その要因となる振動波束の運動の変化についても当日は言及する。

[1] Y. Arasaki, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **138**, 161103 (2013).