

二次元電子分光を用いた非断熱遷移ダイナミクスの観測に関する理論的研究

(京大理) ○池田龍志, 谷村吉隆

Theoretical study for observation of nonadiabatic transitions using 2-dimensional spectroscopy

(Kyoto Univ.) ○ T. Ikeda and Y. Tanimura

【序】 多次元分光法を用いることで従来より詳細に踏み込んだ系・環境のダイナミクスの情報を観測することができる。近年では光合成系の励起エネルギー移動や反応中心などの研究において、二次元電子分光が中心的な役割を果たしている。しかし、詳細な情報が得られる代償としてそのスペクトルは複雑であり、理論、特にモデル計算による結果と照らし合わせて実験の解析を行うことが必要である。非断熱遷移過程や前期光解離過程などのポテンシャル面で定義される系において二次元電子分光を行えばその振る舞いを実験的に議論でき、反応経路の妥当性の検証などに応用できると期待される。しかし、モデル計算は多次元分光法の解析に必要な不可欠であるにも関わらず、二次元電子分光の非断熱遷移過程を含む系に対する計算手法は確立されていない。我々は凝縮層中での光学異性化反応を簡略化し、図1のようなポテンシャル上で運動するシステムが調和振動子熱浴と線形に結合しているというモデルを構成した。このモデルに対する位相空間における分布の運動方程式を数値的に解くことで遷移ダイナミクスとその二次元電子分光スペクトルを用いた検出について検証を行った。

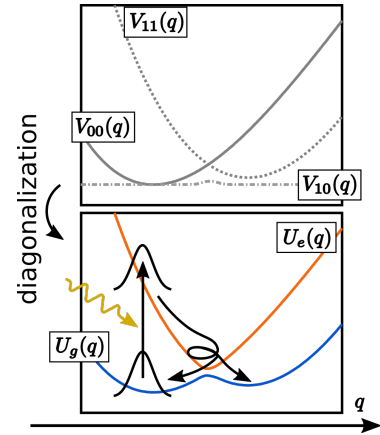


図1 モデル系のポテンシャル

【方法】 上記のモデルは以下のハミルトニアンで表現される。

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \sum_{a,b} |a\rangle V_{ab}(\hat{q}) \langle b| + \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2}{2} \left(\hat{x}_j - \frac{c_j}{m \omega_j^2} \hat{q} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

ここで、 m , \hat{p} , \hat{q} はそれぞれ系の質量、運動量、座標、 m_j , ω_j , \hat{p}_j , \hat{q}_j はそれぞれ j 番目の熱浴粒子の質量、周波数、運動量、座標であり、 c_j は結合強度を表す。数値計算は座標に依存しない透熱基底上で行い、その透熱ポテンシャルを $V_{ab}(q)$ とする。熱浴の性質はスペクトル分布関数 $J(\omega) \equiv \sum_j (c_j^2 / 2m_j \omega_j) \delta(\omega - \omega_j)$ によって規定され、 $J(\omega) = (m\zeta / 2\pi) \omega \gamma^2 / (\gamma^2 + \omega^2)$ とすることでノイズが強度 ζ 、相関時間 $\tau = 1/\gamma$ のガウス-マルコフノイズとなり、凝縮層中の系が受けるブラウン運動的な系-熱浴相互作用を表現できる。この系の縮約分布関数の

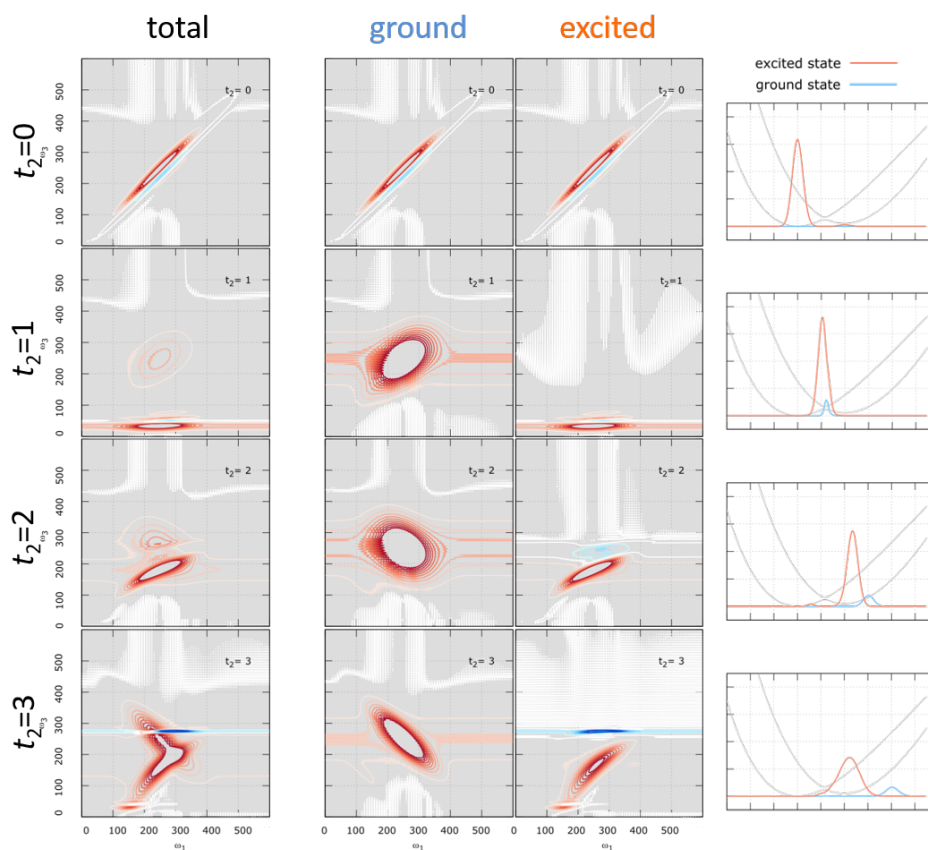


図2 二次元電子分光スペクトルとその寄与の分離

従う運動は階層型運動方程式 [1] で与えられ、これを数値的に積分することでダイナミクスの計算を行った。

この系においては断熱基底 $|a\rangle_{\text{ad}}$ 上の遷移を分光観測できると仮定し、双極子モーメント演算子を $\hat{\mu} = |g\rangle\langle e|_{\text{ad}} + |e\rangle\langle g|_{\text{ad}}$ とした。この観測量に対して二次元スペクトルを計算し、スペクトルに関与する Liouville パスを選んで電子基底・励起状態にある核のダイナミクスの寄与の分離した。また、対応する励起分布ダイナミクスを計算し、非断熱遷移の様相を追跡した。

【結果】 得られたスペクトルの一部を図2に示す。各々の計算と Liouville パスを用いた解析を照らし合せた結果、二次元電子分光において非断熱遷移の結果が3次の吸収を表わす負のピークとして検出でき、全体のプロファイルをそれぞれの電子状態上で運動する核が電子状態に及ぼす周波数変調の相関と対応させて説明できることが分かった。当日は上記の結果の詳細に加え、熱浴の散逸強度・相関時間が非断熱遷移ダイナミクスとスペクトルに与える影響を報告する。

[1] Y. Tanimura, J. Chem. Phys., **142**, 144110 (2015)