

光駆動分子モーターにおける二次元電子分光： 非断熱遷移とCondon近似の破れ

¹京大院理, ²リーズ大数物科

○池田龍志¹, Arend Dijkstra², 谷村吉隆¹

Two-dimensional electronic spectroscopy of a light-driven molecular rotary motor: Non-adiabatic transition and non-Condon effect

○Tatsushi Ikeda¹, Arend Dijkstra², Yoshitaka Tanimura¹

¹ Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

² Faculty of Mathematics and Physical Sciences, The University of Leeds, UK

【Abstract】 We construct a simple model to mimic photo-isomerization dynamics of a light-driven molecular rotary motor. This schematic model consists of the potential curves that photo-excited molecules in a typical reaction pathway obey and a dissipative environment that represents energy repartition processes to other degrees of freedom. The relation between some linear/nonlinear optical spectra and the dynamics of photo-excited wavepackets is investigated using the model. Although it is well known that the Condon approximation breaks in such molecules, the effects of non-Condon dipole moments on optical observations have not been thoroughly studied. Therefore, we also investigated the effects of non-Condon dipole moments on transient absorption and 2-dimensional electronic spectra.

【序】 光異性化問題は非断熱遷移過程を含む化学反応のモデルとして古くから研究されている。近年はそのダイナミクスを応用した光駆動分子モーターに注目が集まっており、異性化ダイナミクスの観測・関与する自由度の解析や新しい分子モーター系のデザインなど、実験・理論ともに様々な議論がなされている。

このような光異性化過程において、初期状態とプローブ時の状態の相関を議論できる二次元電子分光スペクトルの観測を行えば、励起波束が感じるポテンシャルの構造や環境の効果などのより詳細な情報が得られると期待できるが、その種の実験・理論的研究は未だに十分ではない。また、現在よく研究されている分子モーター系の光異性化は Fig 1. の分子のような炭素間の二重結合のひねりを伴うものであり、この異性化過程において双極子モーメントが大きく反応座標に依存することが示唆されている[1]。しかし、このような Condon 近似の破れが分光的観測にどのような影響を及ぼすかも十分に議論されてはいない。

【方法】 本研究では Fig. 1 の分子のポテンシャルエネルギー面に関する第一原理計算・ダイナミクスの計算の研究[1,2]を元に、光異性化プロセスを模す簡単なモデルを構築した。このモデルは光励起された分子が異性化の経路の中で受けるポテンシャル曲線(Fig. 2)と、光励起により系が得たエネルギーを

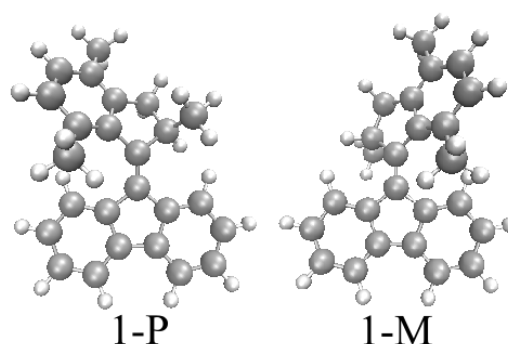


Fig. 1. Photochemical isomers of a typical molecular rotary motor. (9-(2,4,7-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)-9H-fluorene)

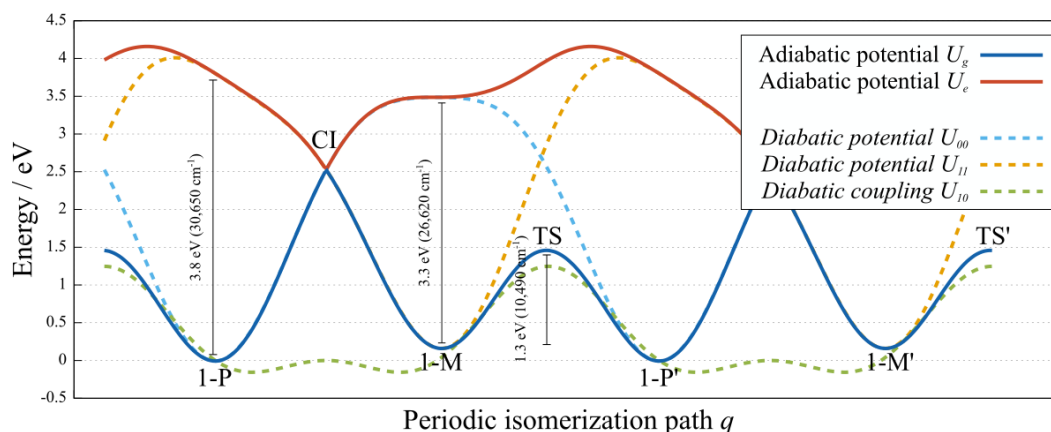


Fig. 2. Potential curves of our model.

無輻射失活させる散逸環境からなる。

この散逸環境は調和振動子熱浴モデルにより記述される。この散逸モデルは高温(古典)マルコフ極限では単純な古典的な摩擦と見なせるが、元の分子の実験が行われる温度である室温は電子励起のエネルギーに比べて非常に低温であり、高温近似を採用すると存在確率が負となるなどの非物理的現象を生むことがある。このような現象を含まず、かつなるべく単純な記述ができるように、多準位量子 Fokker-Planck 方程式・低温補正付き多準位量子階層 Fokker-Planck 方程式[3]などを用いて時間発展の計算を行い、散逸モデルの妥当性について検証を行った。

このようにして得られたモデルを用い、二次元電子スペクトルを含む種々の線形/非線形応答関数を計算し、励起された波束のダイナミクスと分光的観測量がどのような対応を持つべきかについて議論を行った。

【結果・考察】 Fig.3 に最も単純な、双極子モーメントが透熱基底間の遷移双極子モーメントとなる場合の線形吸収スペクトル(a)・ポンププローブスペクトル(b)の計算を示す。反応物の 1-P 状態に相当する吸収のブリーチングと、異性化ダイナミクスに伴う誘導放出ピークの速い Stokes シフトが見られ、その後生成物 1-M 状態による吸収が、異性化の方向の運動エネルギーの再分配により減衰振動していく様が見て取れる。

当日は対応する二次元電子スペクトルと、これらの観測に関する Condon 近似の破れの影響について報告する。

【参考文献】

- [1] M. Filatov, et al., J. Comput. Chem. **37**, 2588 (2016).
- [2] M. Filatov, et al., J. Phys. Chem. A **114**, 5058 (2010).
- [3] T. Ikeda and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **147**, 014102 (2017).

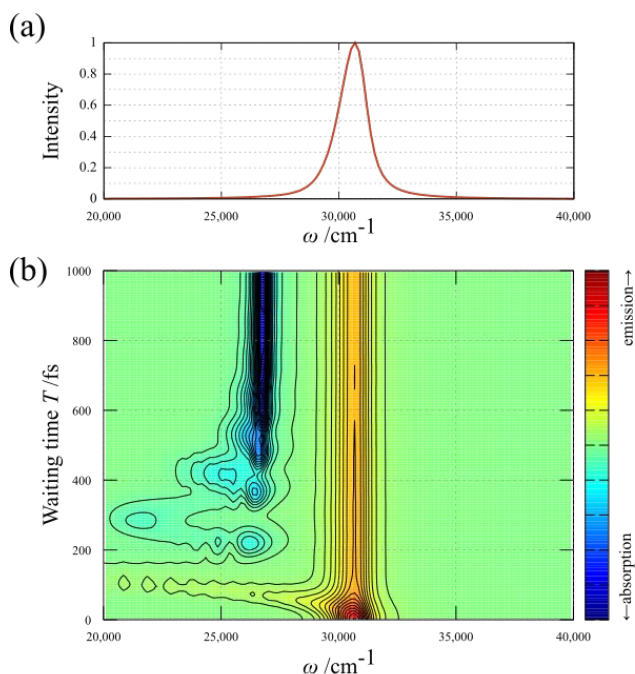


Fig. 3. The linear absorption spectrum and the transient absorption spectrum of our model.