

**散逸環境下での円錐交差を通る
非断熱波束ダイナミクスの理論的解析**

京大院理

○池田龍志, 谷村吉隆

**Theoretical Analysis of Non-Adiabatic Wavepacket Dynamics
via Conical Intersection in Dissipative Environment**

○Tatsushi Ikeda and Yoshitaka Tanimura

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We theoretically investigate internal conversion processes of a photoexcited molecule in a condensed phase. The molecular system is described by two-dimensional adiabatic ground and excited potential energy surfaces that are coupled to heat baths. We quantify the role of conical intersection (CI) and avoided crossing (AC) in the PESs in dissipative environments by simulating the time evolution of wavepackets to compute the lifetime of the excited wavepacket, yield of the product, and adiabatic electronic coherence. For this purpose, we employ the multi-state quantum Fokker-Planck equation (MSQFPE) for a two-dimensional Wigner space utilizing the Wigner-Moyal expansion for the potential term and the Brinkman hierarchy expression for the momentum. We find that the calculated results are significantly different between the CI and AC cases due to the transition in the tuning mode and vibrational motion in the coupling mode.

【序】 ポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface; PES)の円錐交差(Conical Intersection; CI)を通る内部転換は電子・振動の超高速失活ダイナミクスの原理として幅広く用いられる概念であり、実験の解釈において頻繁に言及され、また CI の特異性から理論的興味の対象として研究されている [1]。しかしながら、CI あるいは疑交差(Avoided Crossing; AC)としてそれぞれ捉える必要のある本質的なものは何かということについて、特に散逸下での検討はあまり行われていない。我々は環境の高温極限近似領域において量子波束の差分方程式を数値的に解くことで励起された波束の失活ダイナミクスを計算し、CI と AC のモデルについて励起寿命や非断熱遷移による失活エネルギーの振動への分配、電子コヒーレンスなどを比較した。この結果から円錐交差の役割を議論する。

【方法 (理論)】 非摂動的な散逸強度領域での量子波束を取り扱うために、多準位量子 Fokker-Planck 方程式(MSQFPE) [2] の多自由度への拡張を行った。その結果として多準位位相空間上の量子波束の運動は以下の方程式で記述されることになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) = & - \sum_s \omega_s p_s \frac{\partial}{\partial q_s} \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) - \frac{i}{\hbar} [\mathbf{U}(\vec{q}) \star \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) - \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) \star \mathbf{U}(\vec{q})] \\ & + \sum_s \zeta_s \frac{\partial}{\partial p_s} \left(p_s + \frac{1}{\beta \hbar \omega_s} \frac{\partial}{\partial p_s} \right) \mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{W}(\vec{p}, \vec{q}, t)$ は透熱基底上の多準位 Wigner 分布関数、 $\mathbf{U}(\vec{q})$ は透熱ポテンシャル、 q_s 、 p_s 、 ω_s 、 ζ_s はそれぞれ s 番目の自由度の無次元化座標、共役運動量、振動周波数、散逸強度である。また、 $\star \equiv \exp[i(\sum_s \hat{\partial}_{q_s} \hat{\partial}_{p_s} - \hat{\partial}_{q_s} \hat{\partial}_{p_s})/2]$ は Moyal 積であり、 $\beta \equiv 1/k_B T$ は逆温度である。この多自由度分布関数をそのまま数値的に解くことは困

難であるため、運動量方向の分布の Hermite 級数展開(Brinkman 表示)や Moyal 積の有限次数での打ち切りなどを導入して時間積分を行い、各々の時刻で断熱表示に変換することで断熱基底上の量子波束の時間発展をシミュレーションすることが可能である。この方法論を図 1 のような内部転換の典型的な状況を表した CI モデル・AC モデルに適用し、透熱結合のパラメータを変化させながら波束ダイナミクス・励起状態の寿命・異性化率・運動エネルギーなどを計算して交差の差異による変化を議論する。

【結果・考察】 結果の一部を図 2 に示す。図 2(i.a) は対称/非対称な CI モデル(CI0/CI1)において、CI 点と励起 PES の安定点との距離を変化させながら励起状態の寿命と異性化率をプロットしたものである。これに対し、図 2(i.b)は対称/非対称 AC モデル(AC0/AC1)において断熱結合強度を変化させながらプロットしたものである。意外なことに CI0 モデルでの結果は AC0/AC1 モデルとほぼ同様の挙動が見られる。これは、CI を通した内部転換と断熱結合が弱い AC による内部転換では同じような挙動となっており、CI という PES の特異性がポピュレーションダイナミクスにほぼ反映されていないことを示している。それに対し CI1 のような非対称な PES 構造のモデルでは、PES の歪みから生じた波束の運動と CI 点付近の構造により波束がどのタイミングで CI を通れるかが左右されるため、他とは異なった挙動を見せている。これは CI の「点」という性質が強く現れた結果であり、そのような波束の運動の詳細に依存する選択性を議論する場合には AC に基づいたモデルではなく CI を考える必要があることを示す。他に図 2(ii)、2(iii)のように波束ダイナミクス・コヒーレンスの時間発展を計算することで、上記の CI0 モデルのように AC と異性化の結果で区別できないような場合でも、各モードの運動エネルギーへの分配や断熱電子コヒーレンスの構造では明らかな差異が見られることを確認した [3]。

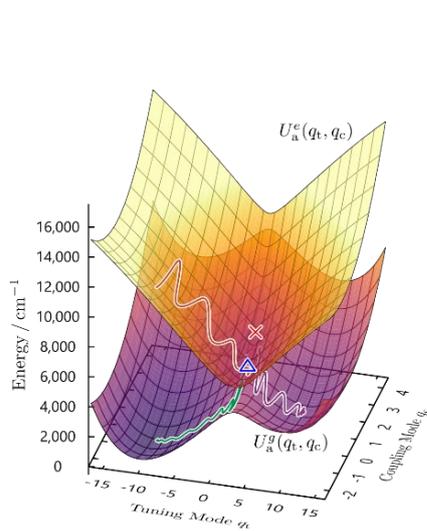


Fig. 1. A model PES for CI.

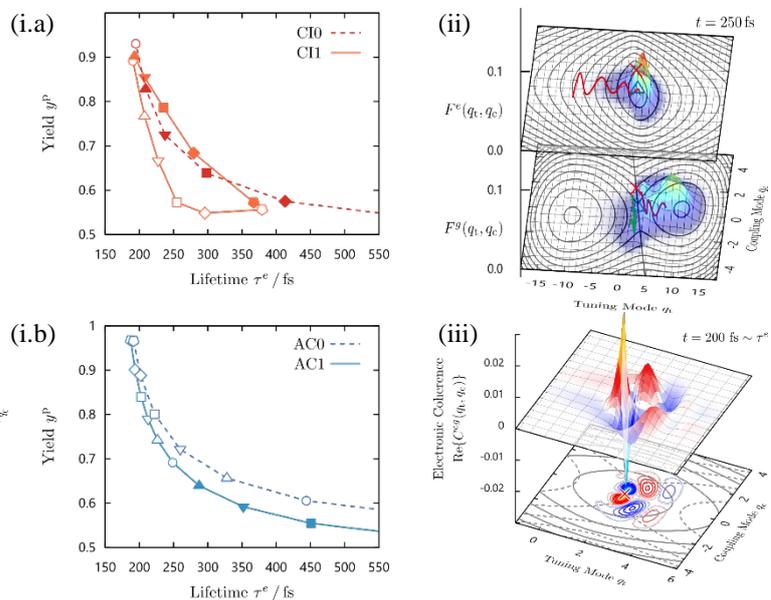


Fig. 2. Results of simulations.

【参考文献】

- [1] W. Domcke et al., “Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy”, (Vol. 15, World Scientific, 2004).
- [2] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **101** (1994), pp. 3049-3061.
- [3] T. Ikeda and Y. Tanimura, Chem. Phys., doi: 10.1016/j.chemphys.2018.07.013.