

円錐交差における波束動力学と フェムト秒光電子分光による実時間観測

(東大院総合) 新崎康樹, 高塚和夫

分子系における核と電子の運動の分離は多くの場合に有効な近似ではあるが、円錐交差を始めとする非断熱相互作用が多原子分子系の励起状態動力学などさまざまな系で極めて重要な役割りを果たすことも近年認識されてきている。本研究では円錐交差が分子振動動力学に及ぼす基本的な影響を、詳細な数値計算が可能な3原子分子系を例に量子波束動力学計算で調べるとともに、分子動力学の詳細の実時間観測手法として有効なフェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光にそれがどのように反映されるかを理論計算で検討する。

図1左に基底状態/励起状態間で円錐交差を持つことにより複雑なスペクトルを持つことが知られている代表的な3原子分子系であるNO₂分子の円錐交差付近のポテンシャル曲面を示す。図は変角振動に着目して、N-Oをある核間距離で図のx軸に固定したときの、それに対するもう1つのO原子核の2次元平面内での位置によるポテンシャル等高線図となっている。赤の線が断熱描像での基底状態を、青の線が励起状態を示す。ピンクの線に囲まれた領域で非断熱相互作用があり、この系では励起状態の平衡核配置付近で最も強い。その左右で赤と青の線が急角度で交わるが、これが円錐交差のシームである。透熱描像でのポテンシャル曲面は、およそシームで赤と青を入れ替えて滑らかに繋いだものと考えることができる。電子基底状態の平衡核配置は(-1.5, 0.9) (結合角で133°)、励起状態では(-0.9, 1.2) (102°) 付近にあり、円錐交差点も後者付近にある。

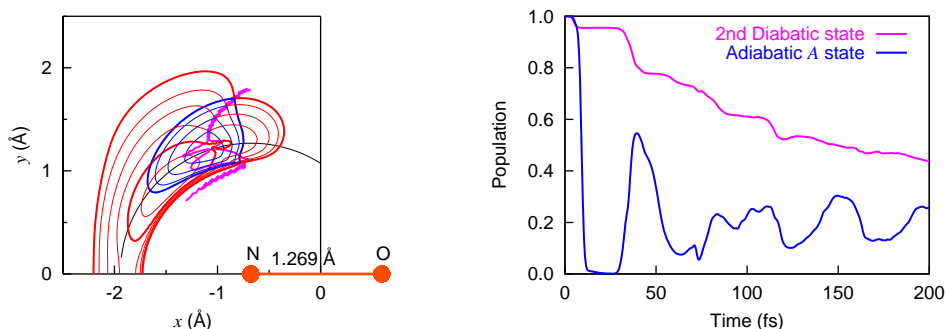


図1: (左) X/A 円錐交差付近のNO₂ポテンシャル曲面。(右) フランク・コンドン励起波束のポピュレーション時間変化。

電子基底状態の振動基底波動関数を、仮想的に垂直に励起状態面に置いて得られる波束のポピュレーションの時間発展を図1右に示す。この場合では主として変角振動が励起され、波束は円錐交差上を行ったり来たりする。その様子が断熱表示では励起状態ポピュレーションの周期的な増減となってみられる。この透熱的な運動に加えて、非断熱相互作用の大きい領域を波束が通過するたびに透熱状態間にもポピュレーションの移動があり、これは透熱表示での(初期時刻に断熱表示の励起状態と対応する)2番目の透熱状態のポピュレーションの段階的な減少としてみられる。

非断熱相互作用の影響を調べるために、透熱表示の非対角項を仮想的に0と置いた系(ここでは透熱系と呼ぶ)の時間発展と、元の系(非断熱系)とを比較した。波束が円錐交差近傍を通過するときの存在確率の、図1左と同様な2次元平面内での空間分布の時間変化を図2左(a)-(d)に示す。図2(a)は透熱系で始めて円錐交差上を通過するときの波束の時間変化を3つの時刻でのスナップショットによって表わしている。波束の色は振動波束の属する断熱電子状態を示している

(青・水色は励起状態、ピンク・赤は基底状態) 運動が透熱的に進んでいることがみてとれる。それと比較すると非断熱系では非断熱相互作用により波束の一部が透熱的に運動せず、元の断熱状態に残る(図2(b))。これを繰り返すうちに図2(c)と(d)に見られるように、主となる透熱的運動の他に、非断熱系では波束の一部がひろがっていくことで波束の形が複雑化する。

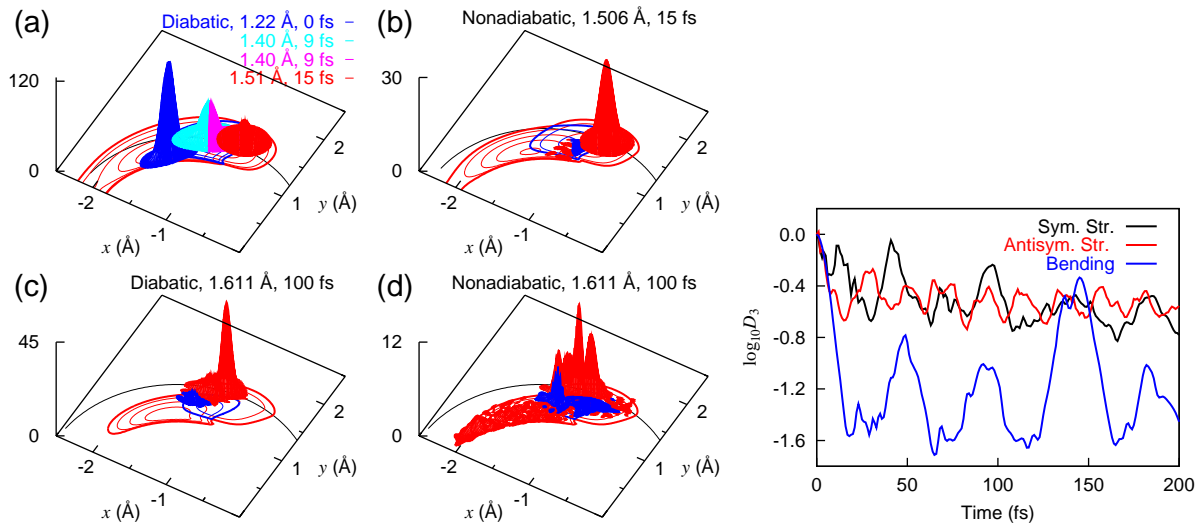


図 2: (左) 円錐交差付近の波束スナップショット。(右) 運動の種類ごとの D_3 による解析。

各種の運動への円錐交差の影響を調べるために、仮想的に対称伸縮振動、反対称伸縮振動、変角振動に対応した電子基底状態の振動励起波束を時間発展させ、[1]で提唱されたカオスの測度である $D_3(t) = \sum S_i^{-2} |\langle \psi_\mu(t) - \psi_{\mu'}(t) | P_i | \psi_\mu(t) - \psi_{\mu'}(t) \rangle|^2$ を見る(図2右)。(ここで ψ_μ と $\psi_{\mu'}$ は少しだけ初期値をずらした波束、 $P_i = \int_{A_i} d\mathbf{R} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|$ は配位空間を M 個の領域 A_i に分割した射影演算子、 $S_i = \text{Tr } P_i$ は規格化のための因子。また、図ではさらに初期時刻での値を1に規格化してある) 変角振動にのみ D_3 の大きな変化がみられ、これによりこの系での非断熱相互作用が主に変角振動によっていることがみてとれる。

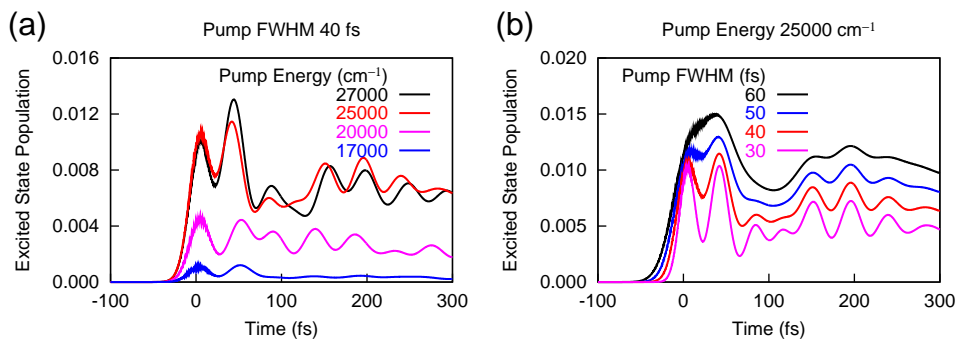


図 3: 励起ポピュレーション時間変化の (a) 励起波長依存性、(b) パルス幅依存性。

図3には電子基底状態の振動基底状態を初期状態としてフェムト秒パルス光で励起したときの励起状態ポピュレーションの時間変化について、波長依存性、パルス幅依存性を示す。

本研究では3原子分子系における円錐交差付近での振動力学の詳細を調べ、円錐交差がおよぼす影響を考察した。さらにこれらの現象がフェムト秒光電子分光でどう観測されるかについて[2]と同様な手法での計算を進めており、当日にはその予備的な結果の発表を予定している。

[1] H. Higuchi and K. Takatsuka, Phys. Rev. E **66**, 035203 (2002).

[2] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, J. Chem. Phys. **119**, 7913 (2003).