

フェノール光解離分岐比制御における幾何位相効果

(東北大院理¹, JST-CREST², ミュンヘン工科大³)安部真由美¹, 大槻幸義^{1,2}, 藤村勇一¹, Zhenggang Lan³, Wolfgang Domcke³

[序] Born-Oppenheimer ポテンシャル面は円錐交差(点または線・面)で交差する。円錐交差においては、核の運動エネルギー演算子による微分結合が発散し、その回りでは極めて強い非断熱遷移領域を形成する。そのため超高速の光化学過程において、しばしば円錐交差の関与が指摘されている。コヒーレント制御の観点からは従来、円錐交差による非断熱遷移の抑制や利用などが報告されている [1]。しかし、円錐交差のもう一つの特徴である幾何位相効果に関しては殆ど報告されていない。本研究ではフェノールの光解離における分岐比制御を例に、コヒーレント制御機構と幾何位相効果の関連を最適制御シミュレーションにより解析する [2]。

フェノールは生体系の基本構成を表すモデル分子としてまた、クラスター形成による酸解離のモデル系などとしても興味をもたれている。気相中でフェノールは、S1 励起により OH 結合が切断される。Tseng 等の実験によると、この光解離は高効率で起きかつ、解離生成物である H 原子の運動エネルギーは非常に大きく、すべての余剰エネルギーに等しい成分さえ観測されている [3]。この実験結果は、光解離に関与する振動自由度が非常に少ないことを強く示唆している。実際、Sobolewski と Domcke 等は OH 結合と CCOH2 面角からなる 2 次元 3 電子状態 (基底状態 + $\pi\pi^*$ + $\pi\sigma^*$) モデルを提案し、円錐交差が超高速の解離過程の原因であることを指摘している [4]。このモデルポテンシャル面 (PES) には 2 つの解離チャンネルが存在し、異なった電子状態のフェノキシラジカルが生成する。本研究ではこの 2 つの解離チャンネルの分岐比制御をターゲットに最適制御シミュレーションを行った。その結果、幾何位相効果がコヒーレント制御機構に本質的な役割を果たすのを見出したので報告する [2]。

[理論・計算]

超高速の光解離では分子回転運動は無視できる。また、最も強くレーザーパルスと相互作用するのは、遷移モーメントがパルス偏光方向に平行な分子であることから、配向した分子を想定して最適制御シミュレーションを行う。制御ターゲットを表す演算子を W と表すと、最適パルスはパルスエネルギーを最小にしつつ、目的の時刻 t_f に W の期待値を最大にするパルスとして定義される。変分法を使うと、以下のパルス設計方程式が求められる。最適パルスの表式は

$$E(t) = -A \text{Im} \langle \xi(t) | W | \psi(t) \rangle \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $|\psi(t)\rangle$ は波動関数であり、シュレーディンガー方程式

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H - \mu E(t)] |\psi(t)\rangle \quad |\psi(t=0)\rangle = |\psi_0\rangle \quad (2)$$

に従う。 H は分子ハミルトニアン、 μ は電気双極子モーメント演算子である。一方、 $|\xi(t)\rangle$ はラグランジュ未定乗数であり、系がシュレーディンガー方程式に従うという拘束条件を表す。

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\xi(t)\rangle = [H - \mu E(t)] |\xi(t)\rangle \quad |\xi(t_f)\rangle = W |\psi(t_f)\rangle \quad (3)$$

(3)式では、系の終時刻条件が与えられている。これは最適化問題が逆問題であることに由来する。

解離を取り扱う場合、空間的に非局在化した波束を有限のグリッド空間で取り扱わなければなら

ない。光学ポテンシャルを導入すれば、(2)式で与えられる通常の時間発展は計算できる。一方、(3)式においては、逆向きの時間発展を計算しなければならない。一般には困難であるが、ターゲット演算子 w が空間的に局在化している場合や準射影演算子で表される場合は計算可能である [5]。

[結果]

今回用いたモデルポテンシャルの断面を図1に示す。エネルギーの低い準に S_0, S_1, S_2 と表している。OH 結合長に依存する電子状態の特性は()内に示す。2つの解離チャンネル(S_0, S_1 チャンネルとよぶ)は、それぞれ ${}^2\pi + H(1s)$ と ${}^2\sigma + H(1s)$ を生成する [4]。

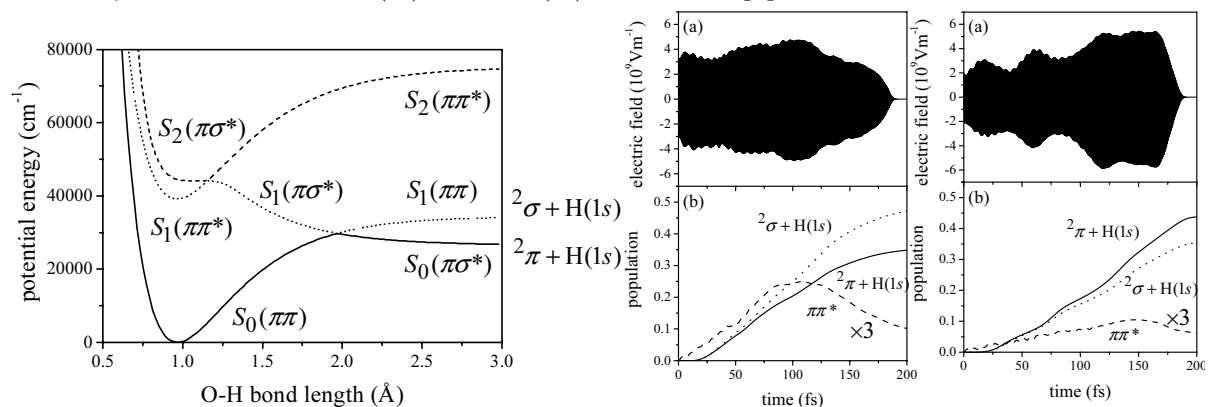


図1 ポテンシャルエネルギーの断面図
二面角 = 0

(上)最適パルスと(下)解離確率の時間発展
図2 S1 解離促進 図3 S0 解離促進

図2および3に、S1 解離・S0 解離の促進をターゲットに選んだ場合の、最適電場と解離確率の時間変化をそれぞれ示す。この数値計算結果をまとめると、分岐比を $[{}^2\pi + H(1s)]/[{}^2\sigma + H(1s)]$ を 0.81 から 1.35 に変えることができた。最適パルスは単純な形をしており、若干の変調成分が見られるものの、基本的には単一振動成分からなる。これらのことから、制御機構は主に PES の形状で決められていることが示唆される。

エネルギー準位構造や波束の時間発展の様子から、次のような制御機構が導ける [2]。S1 解離パルスは、S1 上に波束を生成する。最初の円錐交差により波束は2成分に分けられる。この2成分は幾何位相効果により、逆の位相をもち、そのため $\theta = 0$ に節が現れる。PES は $\theta = 0$ を中心になだらかな尾根を形成しており、2つ目の円錐交差付近での分布を減少させる。そのため多くの分布は非断熱遷移せずに、そのまま S1 チャンネルから解離する(断熱経路)。S0 解離パルスは、 $\pi\pi^* - \pi\sigma^*$ 振電相互作用(強度借用)により S2 上に波束を生成する。この波束は振電相互作用のために $\theta = 0$ に節をもつ。波束は最初の円錐交差で非断熱遷移により S1 へ遷移するが、ポテンシャルの円錐形状のために $\theta = 0$ 方向に圧縮される力を受ける。そのため、2つ目の円錐交差付近での分布が増加し、それらが非断熱遷移により S0 チャンネルから解離する(透熱経路)。

[参考文献]

- [1] M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **123**, 144508 (2005).
- [2] M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, Z. Lan, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **124**, 224316 (2006).
- [3] C.-M. Tseng, Y. T. Lee, and C.-K. Ni, *J. Chem. Phys.* **121**, 2459 (2004).
- [4] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouver, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [5] K. Nakagami, Y. Ohtsuki, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **117**, 6429 (2002);