

2次元紫外・可視分光法の3次応答への拡張

平塚暁裕¹、○赤間知子¹、矢ヶ崎琢磨²、斉藤真司²、中井浩巳^{1,3,4}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)²分子科学研究所理論・計算分子科学研究領域(〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38)³早稲田大学理工学研究所(〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)⁴JST-CREST(〒102-0075 東京都千代田区三番町5)

分子の振動状態間の相関を観測する分光法として2次元赤外・ラマン分光法が理論の面から提案され^[1]、理論・実験の両面から研究が行われてきた^[2]。2次元赤外・ラマン分光法では、振動モード間のカップリングや、緩和の過程におけるモード間カップリングの時間変化を解析することができる。電子状態についても励起後の複雑な状態の解析のためには、電子励起スペクトルを2次元で表し、状態間の相関を観測することが有用であると考えられる。これまでに我々は、系に2度の外部電場を印加する、2次応答に基づく2次元紫外・可視分光法の提案を行った^[3]。この手法により、電子励起状態間の遷移を観測できることが明らかとなったが、励起の緩和や励起子の移動等、超高速で時間変化する現象を観測することはできない。そこで本研究では、2次元紫外・可視分光法を2次応答から3次応答へと拡張し、励起子移動の解析に適用した。

3次応答に基づく2次元分光法では、時刻0, t_1 , $t_1 + t_2$ に外部電場を印加し、時刻 $t_1 + t_2 + t_3$ に応答を観測する。3次応答関数 $R^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$ は次式で表される。

$$R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = P_{0, t_1, t_1+t_2}^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) - P_{t_1, t_1+t_2}^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) - P_{0, t_1+t_2}^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) - P_{0, t_1}^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) \\ + P_{t_1+t_2}^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) + P_{t_1}^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) + P_0^{(3)}(t_1 + t_2 + t_3) \quad (1)$$

$P^{(3)}(t)$ は3次の誘起分極ベクトルであり、下付きの添え字は外部電場が印加された時刻を表す。2次元赤外・ラマン分光法では分子振動を扱うため、分子動力学シミュレーションを用いて誘起分極ベクトルを計算するが、本研究では電子状態を扱うため、実時間発展形式のTDHF計算^[4]を用いて誘起分極ベクトルの計算を行った。3次の誘起分極ベクトル $P^{(3)}(t)$ の計算には、3次の誘起密度行列 $\delta\mathbf{D}^{(3)}(t)$ が必要であり、 $\delta\mathbf{D}^{(3)}(t)$ の運動方程式は次式で表される。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \delta\mathbf{D}^{(3)} = [\mathbf{F}^{(0)}, \delta\mathbf{D}^{(3)}] + [\delta\mathbf{F}^{(3)}, \mathbf{D}^{(0)}] + [\delta\mathbf{F}^{(2)}, \delta\mathbf{D}^{(1)}] + [\delta\mathbf{F}^{(1)}, \delta\mathbf{D}^{(2)}] + [\mathbf{V}, \delta\mathbf{D}^{(2)}] \quad (2)$$

$\mathbf{D}^{(0)}$ 、 $\mathbf{F}^{(0)}$ は外部電場が無い場合の密度行列及びFock行列を表し、 $\delta\mathbf{D}^{(n)}(t)$ 、 $\delta\mathbf{F}^{(n)}(t)$ は n 次の誘起された密度行列とFock行列を表す。 \mathbf{V} は外部電場と電子の相互作用を表す。 $R^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$ の t_1, t_3 に対し、2次元フーリエ変換することで、各 t_2 に対する周波数領域の応答関数 $R^{(3)}(\omega_1, t_2, \omega_3)$ が得られる。異なる t_2 について、 $|R^{(3)}(\omega_1, t_2, \omega_3)|^2$ の2次元スペクトルを比較して解析を行った。

水素結合した水二量体について3次応答に基づく2次元紫外・可視分光法の計算を行った(基底関数: 6-31G)。図に、 $t_2 = 0$ 及び0.5 fsの第2象限の2次元スペクトルを示す。楕円で囲んだ非対角ピークの強度が t_2 によって変化しており、特にピーク①(ω_1, ω_3) = (-12.2 eV, 15.6 eV)の強度が大きく変化する。ここで、ピーク①は水二量体の2つの $n\text{-}\sigma_{\text{OH}}^*$ 励起(12.2及び15.6 eV)のカップリングに対応している。この擬縮退した2つの励起状態から励起子が生じ、状態間のエネルギー差(3.4 eV)の周期で伝播するため、ピーク①の強度が時間変化したと考えられる。このように、3次応答に基づく2次元紫外・可視分光法により得られる2次元スペクトルの時間変化を解析することで、励起子の伝播を観測できることがわかった。

[1] Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993). [2] T. Yagasaki and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **128**, 154521 (2008). [3] 平塚, 赤間, 渥美, 斉藤, 中井, 日本コンピュータ化学会 2009 春季年会, 2011, 東京 (2009年5月). [4] T. Akama and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **132**, 054104 (2010).

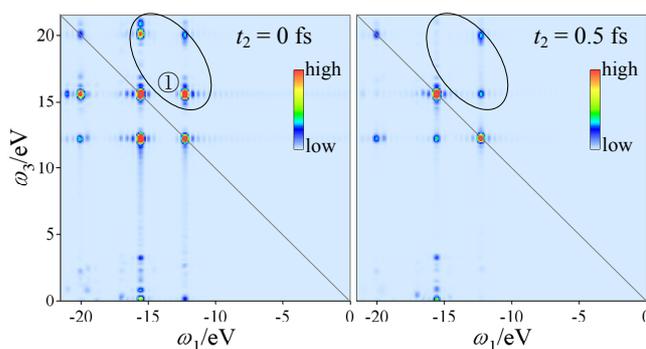


図. 水二量体の2次元スペクトル(第2象限)