

NO₂ 分子円錐交差での波束動力学的の実時間観測

(東大院総合) 新崎康樹, 高塚和夫

【序】フェムト秒時間分解光電子分光は分子振動動力学的の詳細を実時間で観測する手法として有効であり、特に非断熱相互作用のある系への適用は有望である。本研究では詳細な理論計算が可能な3原子分子系 (²A₁ 基底状態、²B₂ 励起状態間の円錐交差により複雑な振動スペクトルを示すことが知られている NO₂ 分子系) を例にとった量子波束動力学的計算によって、多原子分子の動力学的に重要な影響のある円錐交差付近での振動動力学的がフェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光でどのように実時間観測されるかを示す。

【理論】全系を注目する電子基底状態および励起状態 (その間の非断熱相互作用をもつ。ここでは動力学的計算の利便のため擬透熱表現を用いる) の電子波動関数 (ϕ_1 、 ϕ_2)、そして観測に用いる (波数ベクトル \mathbf{k} の光電子を含めた) イオン状態 (ϕ_k) とで展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{i=1}^2 \chi_i(\mathbf{R}, t) \phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \int d\mathbf{k} \chi_k(\mathbf{R}, t) \phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1)$$

(ここで電子座標 \mathbf{r} 、核座標 \mathbf{R})。各電子状態に対応する振動波束 (χ_1 、 χ_2 、 χ_k) に対する時間依存 Schrödinger 方程式は以下ようになる (χ_2 の時間変化は式 (2) と同様)。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_1(\mathbf{R}, t) = [\hat{T}_{\mathbf{R}} + V_1(\mathbf{R})] \chi_1(\mathbf{R}, t) + [V_{12}(\mathbf{R}) + V_{\text{pu}}(\mathbf{R}, t)] \chi_2(\mathbf{R}, t) + \int d\mathbf{k} V_{\text{pr}}^{(1)}(\mathbf{R}, t, \Delta T) \chi_k(\mathbf{R}, t) \quad (2)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(\mathbf{R}, t) = [\hat{T}_{\mathbf{R}} + V_{\text{ion}}(\mathbf{R}) + \varepsilon_k] \chi_k(\mathbf{R}, t) + \sum_{i=1}^2 V_{\text{pr}}^{(i)}(\mathbf{R}, t, \Delta T) \chi_i(\mathbf{R}, t) \quad (3)$$

ここで $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ が核座標に関する運動エネルギー演算子、 V_1 、 V_2 および V_{12} が透熱表示での電子基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面および相互作用関数、 V_{ion} はイオン状態のポテンシャル曲面である。ポンプ光による相互作用 V_{pu} および遅延時間 ΔT に依存するプローブ光による相互作用 $V_{\text{pr}}^{(i)}$ (それぞれ周波数は ω_{pu} 、 ω_{pr}) は

$$V_{\text{pu}} = -E_{\text{pu}} f_{\text{pu}}(t) \cos(\omega_{\text{pu}} t) \mu_{12}(\mathbf{R}), \quad V_{\text{pr}}^{(i)} = -E_{\text{pr}} f_{\text{pr}}(t) \cos(\omega_{\text{pr}} t) \mu_{i,\text{ion}} \quad (4)$$

と与える。 $f_{\text{pu}}(t)$ 、 $f_{\text{pr}}(t)$ はパルス形 (以下計算ではガウス型)、 $\mu_{12}(\mathbf{R})$ は基底状態・励起状態間の遷移双極子モーメント行列要素である。 $\mu_{i,\text{ion}}$ は本来、核配置、光電子エネルギー依存のイオン化遷移振幅であるが、以下では定数値とする。これら時間発展方程式を、グリッド上に表現された3次元の振動波動関数についてフーリエ変換によって運動エネルギー演算子を対角化する split-operator 法によって時間発展させる。光電子の連続状態については角度依存は無視して光電子エネルギー ε_k を離散化して扱う。ここでは χ_k を最大 $\varepsilon_k = 5.0$ eV まで 20 点に離散化した χ_{k_j} のベクトルで表現する。電子基底状態、励起状態については断熱ポテンシャル曲面を双極子モーメント行列を使って擬透熱化したものを用いる (動力学的計算の後断熱表示に戻すこともできる)。

【計算結果と考察】図1(左)にcc-pVTZ基底、full valence CASSCFで求めたNO₂(断熱)ポテンシャル面を示す。電子基底状態の再安定構造からの垂直励起は3.1 eVほどであり、ポンプ光により電子励起状態に生成される振動波束が結合角 β が小さくなる方向に向う(結合長 r_1 、 r_2 も少し伸びる)ことで円錐交差に到達する。図1(右)にポンプ光のエネルギーを3.1 eV、パルス幅(full width half maximum、以下FWHM)を8 fsとして計算した電子励起状態のポピュレーション変化を示す。ポンプ光の中心を時刻0とする。極めて短時間のうちに効率良く円錐交差を通過することが断熱表示の曲線からわかる。

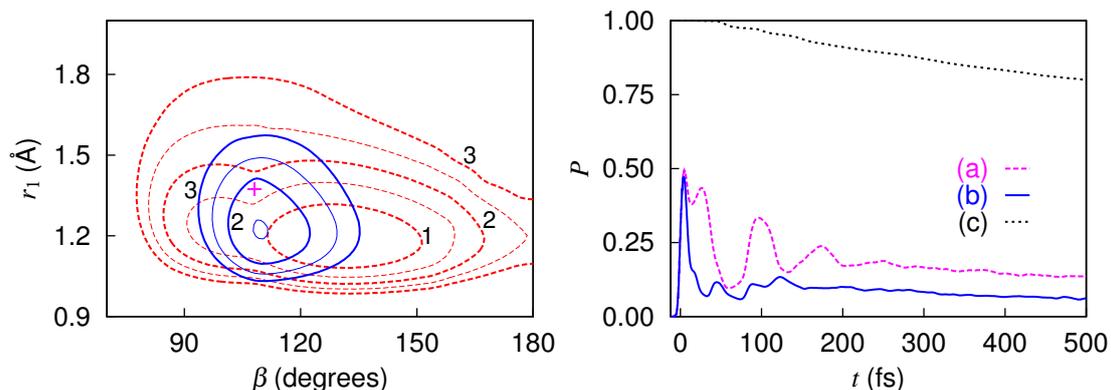


図1: (左) NO₂ ポテンシャル面等高線図(断熱表示、 $r_2 = 1.73 \text{ \AA}$)。赤破線が電子基底状態、青実線が励起状態を示す。数字是最安定配置からのeV単位。十字は円錐交差を示す。(右) 透熱 V_2 面上(a、破線)、断熱励起状態面上(b、実線)のポピュレーションの時間変化(点線cは分子解離による全ポピュレーションの減少)。

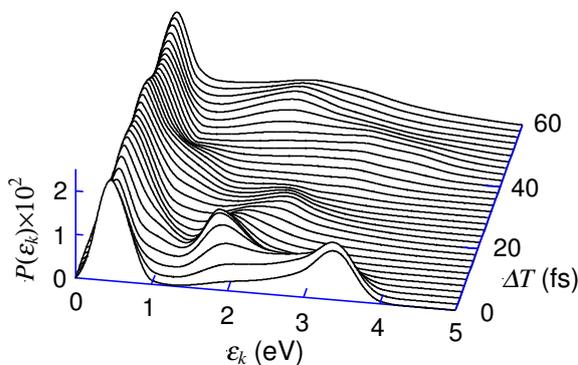


図2: 光電子分布の時間依存。

図2にプローブ光のエネルギーを13.5 eV、パルス幅FWHMを8 fsとして三重項イオン状態をプローブに用いて計算したフェムト秒光電子スペクトルを示す。時刻0においては、初期位置直上の励起状態面からのイオン化に対応する $\epsilon_k = 3 \text{ eV}$ 以上にピークを観測する。形成された励起状態波束がすぐさま円錐交差に向けて移動するのに対応して6 fs程でピークは2 eV以下までシフトする。波束は円錐交差を通り電子基底状態面に抜けるものと、励起状態面に残る

一部とに分かれ、ピークもさらにエネルギーの低いものと、 $\Delta T = 20 \text{ fs}$ には再度2.5 eVほどまでエネルギーが高くなる成分の2つに分裂する。その後も振動波束の円錐交差まわりでの運動および分子の解離が光電子分布の変化となって見られる(なお、0.5 eVを中心とする大きなピークはポンプ光により励起されなかった電子基底状態上の初期振動状態に由来するものである)。

【結語】本研究では基本的な非断熱相互作用系である3原子分子における円錐交差付近での振動動力学がフェムト秒光電子分光でどのように観測されるかを示した。発表当日には本要旨で省略した、1重項イオン状態の影響、散乱理論計算によるイオン化遷移振幅による核配置、光電子角度およびエネルギーへの依存性の効果についても言及する。