

## 複数の直接イオン化経路を使った時間分解光電子分光による NO<sub>2</sub> 分子円錐交差波束動力学の実時間観測

(東大院総合<sup>1</sup>、Caltech<sup>2</sup>) 新崎康樹<sup>1</sup>、高塚和夫<sup>1</sup>、Kwanghsi Wang<sup>2</sup>、Vincent McKoy<sup>2</sup>

【序】フェムト秒時間分解光電子分光は分子振動動力学の詳細を実時間で観測する手法として近年用いられている。特に光電子角度分布は非断熱領域における電子状態の変化を反映すると期待され、実験技術の進歩とともに理論計算による意味付けが有用となっているところである。本研究では詳細な理論計算が可能な3原子分子系(基底状態、第1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NO<sub>2</sub>分子)について *ab initio* ポテンシャル面および散乱理論計算により得られた光イオン化遷移行列要素を含めた量子波束動力学計算により、励起状態波束の時間発展にともなって複数の直接イオン化経路が順次利用可能となることによる光電子角度分布の時間変化に着目して、それがどのように動力学を反映するかを明らかにする。

【理論】全系を注目する電子基底状態および励起状態の電子波動関数 ( $\Phi_1$ 、 $\Phi_2$ )、そして観測に用いる(波数ベクトル  $k$  の光電子を含めた)イオン状態 ( $\Phi_k$ ) とで展開する。

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

(ここで電子座標  $r$ 、核座標  $\mathbf{R}$ )。各電子状態に対応する振動波束 ( $\chi_1$ 、 $\chi_2$ 、 $\chi_k$ ) に対する時間依存 Schrödinger 方程式は以下ようになる ( $\chi_2$  の時間変化は式 (2) と同様)。

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

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

ここで  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  は核座標に関する運動エネルギー演算子、 $V_1$ 、 $V_2$  および  $V_{12}$  はそれぞれ透熱表現での電子基底状態、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、 $V_{\text{ion}}$  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は  $V_{\text{pu}}(\mathbf{R}, t) = -E_{\text{pu}} f_{\text{pu}}(t) \cos(\omega_{\text{pu}} t) \mu_{12}(\mathbf{R})$  とし(ここで  $E_{\text{pu}} f_{\text{pu}}$  はパルス形、 $\omega_{\text{pu}}$  は振動数、 $\mu_{12}$  は遷移双極子モーメント)、電子状態  $i$  から波数ベクトル  $k$  の光電子の生成をともなうイオン化を表現する  $V_{\text{pr}}^{(i,k)}(\mathbf{R}, t, \Delta T)$  については

$$V_{\text{pr}}^{(i,k)}(\mathbf{R}, t, \Delta T) = -E_{\text{pr}} f_{\text{pr}}(t - \Delta T) \cos(\omega_{\text{pr}} t) \sum_{l\lambda} C_{l\lambda}^i(k, \mathbf{R}) Y_{l\lambda}(\hat{k}) \quad (4)$$

とする。ただし  $l, \lambda$  はイオン化振幅を球面調和関数で中心展開した際の量子数であり、部分波のイオン化遷移行列要素  $C_{l\lambda}^i(k, \mathbf{R})$  についてはイオン化の現実的な記述のために Lippmann-Schwinger 方程式を解くことで求めた光電子の波動関数を使って空間配置、光電子角度および運動エネルギー依存のものを求めて用いた。

(回転を無視した)3次元の振動波動関数についてこれら連立時間発展方程式を演算子分割法によって数値的に時間発展させる。運動エネルギーによる時間発展はグリッド上に表現された波動関数についてフーリエ変換によって対角化することで行う。円錐交差による相互作用については、

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。ポンプ光およびプローブ光による電子状態間の相互作用はポテンシャル関数による時間発展演算子の非対角項としてあらわに扱うが、 $\chi_{k_e}$  についてはさらに運動エネルギーに関して  $\varepsilon_k = 5.0$  eV までを 50 点に離散化し、 $\chi_{k_j l \lambda}$  のベクトルで表現し、各時間刻みごとにポテンシャルエネルギーの行列表現を対角化することで時間発展させた。

【計算結果と考察】図 1 (左) に  $\text{NO}_2$  分子  $\tilde{X}/\tilde{A}$  円錐交差での振動波束動力学的観測スキームを示す。ポンプ光により生成される電子励起状態 ( ${}^2B_2$  面) のボトムおよび電子基底状態 ( ${}^2A_1$  面) との円錐交差は基底状態のボトム ( $133^\circ$ ) よりも小さい結合角 ( $110^\circ$ ) にあり、生成された振動波束はすぐに結合角を狭めて行き大部分は透熱的に円錐交差を通過する。これを 2 つのイオン状態 ( ${}^1A_1$ ,  ${}^3B_2$ ) へのイオン化による時間分解光電子分光によって観測する。関係するイオン化チャンネルは、ポンプ光以前に用意される初期状態 (電子基底状態の振動基底状態) からの  ${}^1A_1 \leftarrow {}^2A_1$  (1S)、ポンプ光により生成される励起状態波束からの  ${}^3B_2 \leftarrow {}^2B_2$  (2T)、初期波動関数および円錐交差付近で断熱的に生成される電子励起状態成分を反映する  ${}^3B_2 \leftarrow {}^2A_1$  (1T)、 $100^\circ$  以下の小さい結合角にのみ関係する  ${}^1A_1 \leftarrow {}^2B_2$  (2S) の 4 つがある。波束の運動とともに利用されるイオン化チャンネルが移り変わることによって光電子分布に時間変化が現れ、動力学を追跡できる。ポンプ (3.1 eV) およびプローブ (13.5 eV) には半値幅 8 fs のガウス形パルスを用いる。

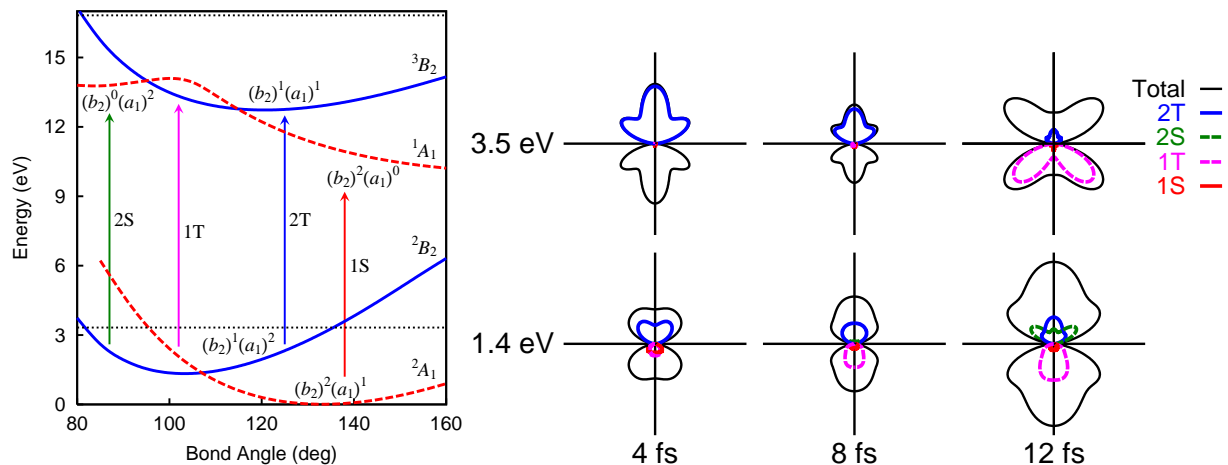


図 1: (左)  $\text{NO}_2$  円錐交差動力学観測スキーム。(右) 理論計算による光電子角度分布の時間発展。

図 1 (右) に計算された分子フレームでの光電子角度分布の時間発展を 2 つの光電子運動エネルギー (1.4、3.5 eV) について示す。縦軸は偏光方向としている  $O-O$  に並行な方向で、分子はこの方向に配列してあるとして軸まわりでは平均化した角度分布と、各チャンネルの寄与を图示する。励起状態波束が円錐交差を通過する、ポンプ光による励起から 8 fs の前後で 3.5 eV では 2T から 1T へのチャンネルの移り変わりによる角度分布の変化が見られる。また、円錐交差通過時の振動波束のポテンシャルエネルギーに近い領域である 1.4 eV では円錐交差の前後で同じ 2T チャンネルからの角度分布の形状が変化することが見られた。

【結論】本研究では  $\text{NO}_2$  分子を具体例に、複数のイオン化チャンネル間の移りわりを利用したフェムト秒光電子分光によって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どのように観測されるかを理論計算により示した。円錐交差通過前後での電子状態の特性の変化による角度分布の変化とともに、同じ透熱状態内でも円錐交差の前後で角度分布が変化する可能性を示した。