

XFELの時間構造測定の実現に向けた多重内殻イオン化状態の理論的研究
 (早大先進理工¹, 理研播磨研究所²) ○今村 穰¹, 初井 宇記²

【緒言】

X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた新しいレーザー科学が始まりつつある。例えば、XFELでは、従来の光源では観測されなかった多重内殻イオン化が起こる[1]。多光子過程であり複雑な振る舞いを示す多重内殻イオン化過程を理解・制御するためには、理論的なアプローチからの知見は必要不可欠である。これまで、発表者らは、窒素分子の3価のイオン状態の安定性に関して理論的研究を行い、これまで発見されていない準安定な励起状態を報告[2]した。去年の本学会においてもアニリン、ピリジン分子の多重イオン化状態の価電子励起に関して報告[3]を行ない、内殻軌道 N1s から2電子がイオン化すると、ピリジン分子の価電子励起エネルギーは変化が極めて少ないが、アニリン分子では可視光吸収帯まで大幅に長波長シフトすることを理論的に示した。しかし、アニリン分子で起こりうる C1s 電子のイオン化等の過程に関しては十分に検討を行っておらず、XFEL の時間構造測定の実現には体系的な検討が必要であった。そこで、本研究では、XFEL による多重内殻イオン化の経路に関して理論的に検討を行う。具体的には、C1s の多重内殻イオン化に関して調べ、時間構造測定の実現可能性を検討する。

【アニリン分子の多重内殻イオン化状態】

密度汎関数理論(DFT)に基づく Δ SCF 法を用いて多重内殻イオン化状態の計算を行った。基底関数としてすべての原子に対し cc-pVDZ および六員環の中心に aug-cc-pVDZ の分散関数を用いた。分極状態およびリドベルグ状態を精度良く記述するため汎関数として LC-BLYP を用いた。対象はアニリン分子とし、O1s および C1s の内殻軌道から電子がイオン化した場合を検討する。ただし、C1s は、アミノ基と結合している炭素 1s 軌道を指す。表 1 に Δ SCF 法で得られたアニリン分子の軌道エネルギーを示した。比較のため中性状態の軌道エネルギーも示した。表中の Ry はリドベルグ軌道を表す。

中性分子の場合は、24, 25 番目は、 π 軌道であり、26 番目の軌道は π^* 軌道である。一方、27, 28 番目の軌道は、Rydberg 軌道となる。次に、イオン化した状態に関して考える。C1s⁻¹ 状態では、中性状態と比較すると全体的に軌道エネルギーが安定化することがわかる。また、 π^* 軌道が 27 番目になり、より局在している軌道のイオン化による安定化が大きいたことが示唆される。N1s⁻¹ 状態でも、全軌道において中性の場合と比較し安定化が確認できる。しかし、C1s⁻¹ 状態の場合と比較すると π および π^* 軌道の安定化が少ないことがわかる。また、28 番目の軌道は、 σ^* 軌道となる。C1s⁻² 状態では、C1s⁻¹ 状態よりも安定化が大きくなり、Rydberg

Table 1 Orbital energies (OEs) and their types of neutral and cationic states of aniline molecule in eV.

Orbital No.	Neutral		C1s ⁻¹		N1s ⁻¹		C1s ⁻²		N1s ⁻²	
	Type	OE	Type	OE	Type	OE	Type	OE	Type	OE
1	N1s	-386.03	N1s	-392.38	N1s	-448.68	N1s	-497.76	N1s	-398.82
2	C1s	-275.48	C1s	-328.23	C1s	-281.84	C1s	-288.02	C1s	-366.66
24	π	-9.25	π	-15.25	π	-14.07	π	-19.37	π	-21.55
25(HOMO)	π	-7.87	π	-14.28	π	-14.06	π	-19.01	π	-20.78
26(LUMO)	π^*	2.20	π^*	-4.79	π^*	-3.63	π^*	-11.69	σ^*	-12.12
27	Ry	2.56	π^*	-3.60	π^*	-2.73	π^*	-11.09	σ^*	-9.55
28	Ry	2.78	Ry	-1.80	σ^*	-2.72	σ^*	-8.17	π^*	-7.04

軌道の代わりに分子全体に分布する σ^* 軌道が 28 番目の軌道となる。N1s² 状態でも、基本的な振る舞いは N1s¹ 状態の場合と類似している。-NH₂ 基に局在する σ^* 軌道が安定化し 26, 27 番目の軌道となることがわかる。以上から、局所的な内殻イオン化により価電子軌道の選択的緩和が確認できる。

【アニリン分子の多重内殻イオン化状態からの価電子励起】

Δ SCF 法を用いて得られたアニリン分子の 2 価のカチオン状態(O1s², C1s²)から Tamm-Dancoff 近似に基づく時間依存密度汎関数理論(TDDFT/TDA)計算を行った。 Δ SCF 法で用いた基底関数・交換相関汎関数をここでも採用した。表 2 にアニリン分子の一重項価電子励起状態の励起エネルギーおよび振動子強度を示した。参考のため中性の価電子励起状態の結果も載せた。まず、中性分子での価電子励起状態を検討する。 π 軌道から π^* 軌道への励起エネルギーは 5.15 eV であり、Rydberg タイプの軌道への励起はそれより高い 5.82, 6.13, 6.67eV となる。すべての遷移が許容遷移であり、3 番目の遷移は特に大きな強度をもつ。これは、励起に関わる軌道が主に 6 員環に広がる軌道であり、対応する双極子積分が大きくなるためと考えられる。

次に多重イオン化した状態からの価電子励起を検討する。C1s 軌道から二重イオン化した場合には、全体的に中性分子よりも励起エネルギーが長波長シフトの傾向を示す。これは、表 1 からわかるように占有軌道の方が非占有軌道より内殻空孔の影響により安定化するためと考えられる。しかし、 π 軌道から π^* 軌道への最低励起においても、励起エネルギーは、4.27, 5.12 eV であり、可視光領域までは長波長シフトしないことがわかる。また、低励起状態には、Rydberg タイプ軌道、 σ^* 軌道への励起は現れなかった。これは、生成された内殻正孔は、6 員環に分布が少ない Rydberg 軌道、 σ^* 軌道を大きく安定化しないためと考えられる。

N1s 軌道から二重イオン化した場合は、中性のみならず C1s からのイオン化と比較しても全般的に励起エネルギーが小さいことがわかる。また、すべての励起が σ^* 軌道への遷移である。これは N1s 軌道に形成された空孔により σ^* 軌道が安定化されるためと考えられる。特に、第 1, 2 励起では、可視光領域の励起エネルギーになっていることがわかる。振動子強度は全般的に小さいことがわかる。これは、 π 軌道と σ^* 軌道とが主に分布する空間が異なるためと考えられる。

以上の検討から、XFEL で C1s から二重イオン化が起きた場合でも長波長シフトするが N1s の場合の異なり可視光吸収帯まではシフトしないことがわかった。これは、C1s の正孔が占有・非占有軌道を比較的同等程度安定化させたためと考えられる。この正孔と軌道との相互作用の関係は一般的と考えられることから、多様な物質における新奇多重イオン化状態に関し、価電子励起エネルギーの予測を今後可能とする。更に、当日の発表では、XFEL の時間構造測定の実現可能性についても議論する。

Table 2 Excitation energies (eV) and oscillator strengths of neutral and cationic states of aniline molecule.

Neutral			C1s ²			N1s ²		
Main transition	$\Delta\epsilon$	f	Main transition	$\Delta\epsilon$	f	Main transition	$\Delta\epsilon$	f
25(π)-26(π^*)	5.15	0.0442	25(π)-26(π^*)	4.27	0.1425	25(π)-26(σ^*)	3.30	0.0011
25(π)-28(Ry), 25(π)-27(Ry)	5.82	0.0099	24(π)-26(π^*)	5.12	0.1894	24(π)-26(σ^*)	3.58	0.0016
25(π)-27(Ry), 25(π)-28(Ry)	6.13	0.1403	22-26(π^*)	6.02	0.0000	25(π)-27(σ^*)	3.81	0.0082
25(π)-29(Ry)	6.67	0.0069	21-26(π^*)	6.12	0.0017	24(π)-27(σ^*)	4.04	0.0002

[1] L. Young *et al.*, Nature, 466, 56 (2010).

[2] 今村穰, 初井宇記, 第 13 回理論化学討論会(札幌), 1P08 (2010).

[3] 今村穰, 初井宇記, 第 4 回分子科学討論会(豊中), 2P118 (2010).