

4P118

光電子角度分布への配置間相互作用の影響

(京大院理¹, CREST JST², 理研³) 鈴木 喜一^{1,2,3}, 鈴木 俊法^{1,2,3}

Electron correlation effects in photoelectron angular distributions

(Kyoto Univ.¹, CREST JST², RIKEN³) Y.-I. Suzuki^{1,2,3}, T. Suzuki^{1,2,3}

電子相関は、物理と化学の様々な現象の中で重要な役割を果たしている。しかし、電子相関が引き起こす現象を明確に研究する手段は限られている。これまで、二重イオン化で発生する二個の電子を「同時に」観測する方法などが試みられてきた。¹しかし、分子の対称性によっては、一電子放出過程でも研究が可能である。このことを明らかにするため、本研究ではピラジン(点群 D_{2h}) およびシクロプロパン(D_{3h})について電子相関を考慮した光電子角度分布の計算を行なった。

ピラジンの $S_2 \rightarrow S_1$ 非断熱遷移は、円錐交差を介した内部転換のベンチマークシステムである。この反応は、時間分解光電子画像観測法により、実時間で観測されている(時定数は 22 ± 3 fs)。^{2,3} 実験では、光電子の運動エネルギー(PKE)ごとに、光電子角度分布を pump(264 nm)-probe(198 nm)の遅延時間の関数として測定した。光電子角度分布の変化は、電子状態が変化していることの証拠である。特に、PKE = 0.9 eV では $S_2 \rightarrow S_1$ の反応に伴う角度分布の変化がはっきりと観測された(図1a と 1b)。この PKE では、エネルギー的にイオンの電子基底状態(D_0)のみが関与している。しかし、 $D_0(n^{-1}) \leftarrow S_2(\pi\pi^*)$ のイオン化過程は、独立電子近似では禁制であり、電子相関を考慮しなければ説明できない(図 2)。図1cと1dに電子相関を考慮した計算結果を示す。⁴ 計算結果は実験を良く再現し、遅延時間13 fsで観測された $D_0 \leftarrow S_2$ のほぼ等方的な光電子角度分布が良く説明できた。また、得られた波動関数を精査した所、電子相関は S_2 と D_0 のどちらの状態でも重要であることがわかった。

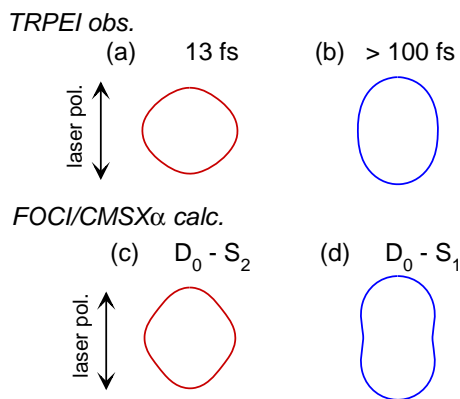


図 1: PKE=0.9 eV における、観測(a,b)および計算(c,d)された光電子角度分布

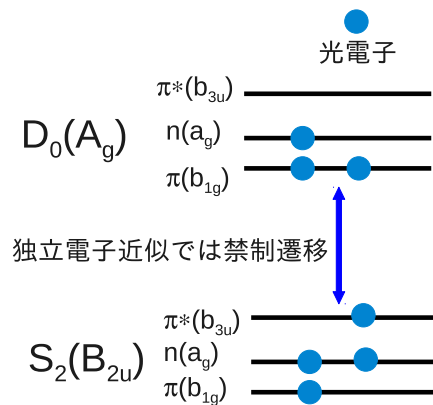


図 2: ピラジン S_2 および D_0 の電子配置

シクロプロパンは、160 nm 付近に強い吸収をもち、3p Rydberg ($2^1E'$) 状態に帰属されている。近接する一重項状態で、 $^1E'$, $^1A_1'$, $^1A_2'$ (3p Rydberg) 状態は双極子遷移禁制である。3s Rydberg ($1^1E'$) 状態は 180~190 nm 付近の弱い吸収に対応すると、考えられている。独立電子近似では、3p Rydberg ($2^1E'$) 状態の Rydberg 軌道は e' 、3s Rydberg ($1^1E'$) 状態の Rydberg 軌道は a_1' 対称性を持っており、それらの軌道の対称性が光電子角度分布に反映する。⁵ 一方、その二つの電子配置は同じ対称性 $^1E'$ であり、電子相関を考慮した場合の固有状態の波動関数は、それらの一次結合である。そのため、シクロプロパンの $^1E'$ 状態の光電子角度分布は、電子相関の影響を受け、 a_1' (3s) および e' (3p) 軌道、両方の性質を反映すると予想できる。ここでは、3p Rydberg ($2^1E'$) 状態に選択的に励起した場合の、共鳴二光子イオン化について計算を行なった。

図3に、計算で仮定したイオン化のスキームと、分子固定系での光電子角度分布を示した。⁴ 励起、イオン化光の偏光は分子の三回軸(Z軸)に、それぞれ垂直および平行とした。図3cと3dをくらべると、電子相関の影響が明らかである。電子相関を無視した場合の光電子角度分布は、三回軸対称性を保持している(励起光の偏光方向には依存しない)。一方、電子相関を考慮することで、三回軸対称性が崩れている。この計算では、イオンは単一電子配置で良く記述されていて、対称性の崩壊は、電子相関による $3e' \rightarrow 3s$ Ryd. (14 %) と $3e' \rightarrow 3p$ Ryd. (86 %) 電子配置の混合が主な原因である。

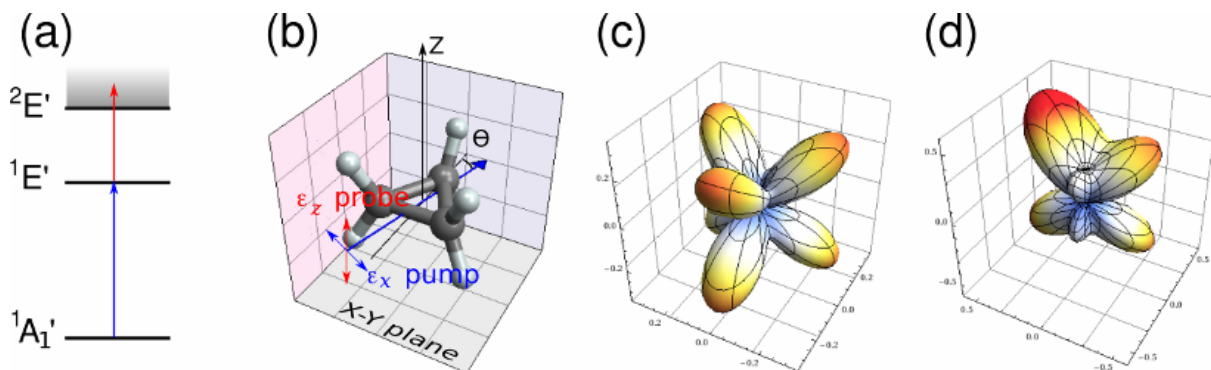


図3: (a)シクロプロパン分子についての、共鳴二光子イオン化のエネルギーダイアグラム。(b)空間に固定された分子に対する光の進行方向(青矢印)と偏光方向(両端矢印)。 Θ は分子の二回軸と光の進行方向のなす角。(c)単一電子配置($3e' \rightarrow 3p_{x,y}$)で計算された、分子固定系での光電子角度分布。(d)電子相関を考慮した場合の光電子角度分布。 $\Theta = 110^\circ$, PKE = 0.1 eV。

- 1 例えば、T. Weber, H. Giessen, M. Weckenbrock, G. Urbasch, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Vollmer, and R. Dornier, *Nature* **405**, 658 (2000).
- 2 T. Horio, T. Fuji, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392 (2009).
- 3 Y.-I. Suzuki, T. Fuji, T. Horio, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).
- 4 計算方法: 中性(Φ_0)およびイオン(Φ_+)の電子波動関数は、配置間相互作用法(ピラジンはFOCI, シクロプロパンは CASSCF)で計算した。連続状態の一電子軌道(ψ)は、多重散乱法(CMSX α)で計算した。終状態の波動関数は、 ψ と Φ_+ の積を反対称化したもので定義した。分子構造は電子基底状態の平衡構造とした。
- 5 例えば、R. J. Smith, J. Anderson, and G. J. Lapeyre, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1081 (1976).