

時間分解光電子分光による 基底状態プロトン移動の実時間観測

(東大院総合・東大院理) ○新崎康樹・山崎健太郎・高塚和夫

【序】 水素結合を持つ系におけるプロトン移動反応はもっとも基礎的な化学反応の一つであり、近年ポンプ・プローブ分光などによる励起状態ダイナミクスの研究がさかんに行われている。本研究では、生体分子系などでより重要な意義を持つ電子基底状態でのプロトン移動ダイナミクスに着目する。電子基底状態と励起状態とでプロトン位置が異なる構造がより安定であることがしばしばある。この場合2つのポテンシャル面の差がプロトン位置により異なるために、電子励起状態に用意した振動波束から、電子基底状態のプロトン移動障壁に対してより高い振動エネルギーまたはより低いエネルギーに選択的にダンプすることができると期待できる。そのようなダンプにより得られた振動波束を、遅延時間をフェムト秒のオーダーでコントロールしてイオン化するダンプ・プローブ光電子分光を用いることによって、プロトン移動ダイナミクスを実時間で観測できる可能性がある。前回までの発表で電子移動反応の実時間ダイナミクス [1] を探るのに用いた量子波束動力学計算 [2] と同様の手法で、クロロマロンアルデヒドを例にしたモデルポテンシャルを使ってこのような観測の可能性を調べた。

【モデル】 ダンプ・プローブ光電子分光に関連する電子基底状態・励起状態・イオン基底状態のそれぞれについて、移動するプロトンの (x,y) 座標を座標系として選び、2つの安定構造の近傍に合わせた調和振動子ポテンシャル $V_{11}(x,y)$ 、 $V_{22}(x,y)$ をおき、その間のエネルギー差に依存するカップリング

$$V_{12}(x,y) = f e^{-a(V_{11}(x,y)-V_{22}(x,y))^2} \quad (1)$$

を設定し、これらを要素とする行列 $\mathbf{V}(x,y)$ を対角化することでモデルポテンシャルとした (図1(a), (b))。安定構造のまわりの調和振動子のパラメタは *ab initio* 計算によりもとめ、カップリングのパラメタ f と a は得られたモデルポテンシャルの遷移状態が *ab initio* 計算で得られる遷移状態構造にできるだけ合うように選んだ。このようにポテンシャルを取ることで、プロトン移動の前後におけるイオン化遷移確率の変化を安定構造のまわりでの値と関連付けた形でとりいれることができる。

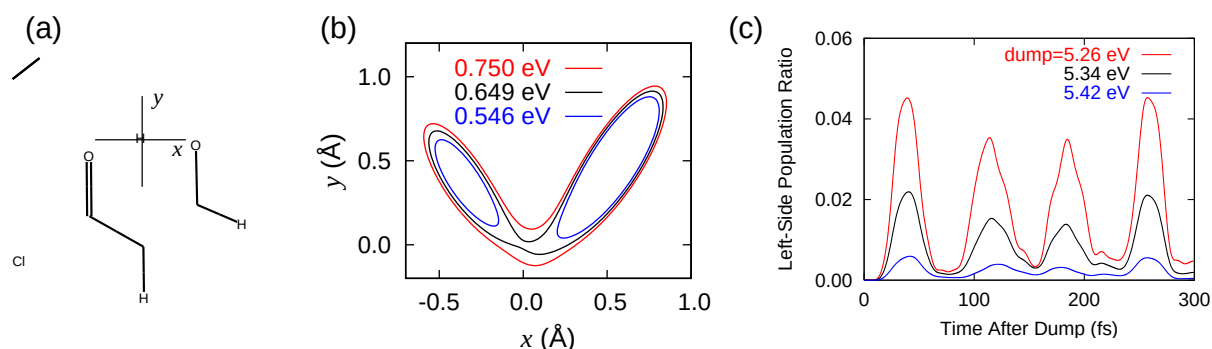


図 1: (a) 2次元座標の選び方。プロトン移動の遷移状態を原点に取っていて、プロトン移動前では $x > 0$ 、移動後は $x < 0$ となる。(b) 基底状態モデルポテンシャル曲面の等高線図。(c) 3つの初期条件 (ダンプ光エネルギー) での、 $x < 0$ となる (つまり、プロトン移動した) ポピュレーションの割合の時間変化。

【量子波束計算】 全系を関連する3つの電子状態で展開すると、ダンプ光 V_{ge} ・プローブ光 V_{gk} によってカップルされた、振動の波動関数 $\chi(x,y,t)$ についての連立運動方程式を得る (フェムト秒

ダンプ・プローブ分光の短い期間内での回転は無視した)。

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_g(x, y, t) = [\hat{T}_N + V_g(x, y)]\chi_g(x, y, t) + V_{ge}(x, y, t)\chi_e(x, y, t) + \int dk k^2 V_{gk}(x, y, t)\chi_k(x, y, t) \quad (2)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_e(x, y, t) = [\hat{T}_N + V_e(x, y)]\chi_e(x, y, t) + V_{ge}^*(x, y, t)\chi_g(x, y, t) \quad (3)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_k(x, y, t) = [\hat{T}_N + V_{ion}(x, y)]\chi_k(x, y, t) + V_{gk}^*(x, y, t)\chi_g(x, y, t) \quad (4)$$

ここで $\hat{T}_N$ は運動エネルギー演算子、添え字の g、e、ion はそれぞれ電子基底状態、励起状態、イオン状態を、 k は光電子の波数を表わす。イオンの連続状態を k での積分で表現した。これを離散化した k_j ($j = 1, 2, \dots, N_k$) での求積で置き換え、 k_{N_k} と N_k を積分が収束するのに十分な大きさにとると、上記の式中のハミルトニアンは $(N_k + 2) \times (N_k + 2)$ の行列 ($N_k \approx 30$) となる。これを演算子分割法 (運動エネルギー演算子は FFT、ポテンシャル非対角項は解析的な対角化) により細かい時間ステップごとに対角化しながら時間発展をさせる。

【結果と考察】 ダンプ光を3通りに選んだときの、 $x < 0$ における振動波束のポピュレーションの時間変化を図 1(c) に示す。この3通りのダンプ光により、図 1(b) に等高線のある3つのエネルギーの波束を生じる。ダンプ光のエネルギーが 5.26 eV の場合はプロトン移動の障壁よりも高エネルギーの波束、5.42 eV では障壁よりも低い波束が生じるように設定してある。高エネルギー波束ではダンプされた後に、プロトンが左右の安定状態間を振動している。この運動をイオン化によりプローブする。

例として、プロトンが左側に移動した場合のイオン化遷移確率が右側にいる場合よりも十分に大きい場合を示す。図 2(a) に、プロトン移動をおこす高エネルギーの振動波束の場合に得られた光電子エネルギー分布を示す。ポテンシャル曲面の左側へと広い領域を通過する波束の運動に合わせて光電子エネルギー分布に時間変化が見られる。図 2(b) はプロトン移動をあまりおこさない低エネルギーの振動波束の場合で、こちらでは光電子エネルギー分布には大きな時間変化は見られず、ポテンシャル曲面の右側に留まっている波束から来るシグナルが見られる。

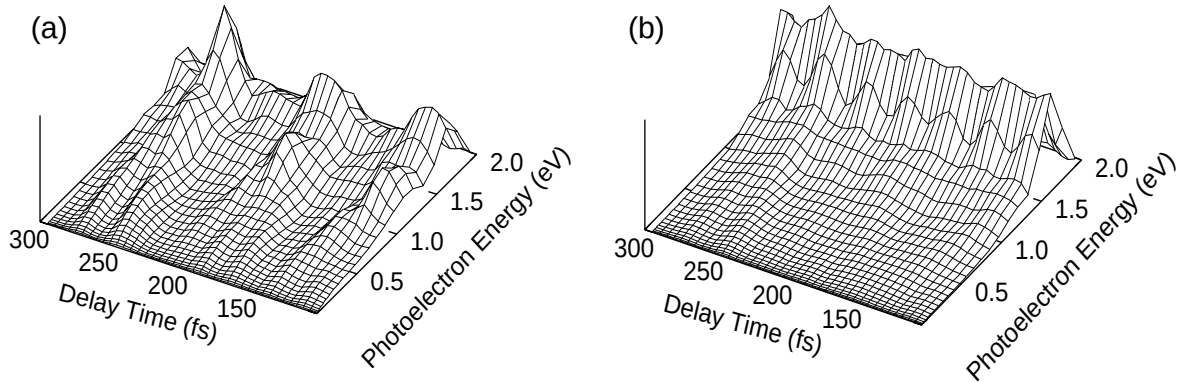


図 2: 光電子エネルギー分布。(a) 高エネルギー波束、(b) 低エネルギー波束。

本発表ではプロトン移動反応の簡単なモデルを使って、ダンプ・プローブ光電子分光による基底状態プロトン移動の実時間観測の可能性を探った。プロトン移動の前後でイオン化遷移確率が大きく変化するなど良い条件が揃えば観測を十分期待できる。

- [1] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **90**, 248303 (2003).
- [2] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, J. Chem. Phys. **112**, 8871 (2000).