

4Pp030

Ab initio MD 計算による分子の内殻励起ダイナミクスに関する理論的研究

(早大理工) ○大塚教雄・山内佑介・中井浩巳

【序】

近年の放射光分光の技術向上は、分子の内殻励起直後の原子運動とその緩和過程に新しい概念をもたらした。波長可変の放射光を用いて分子内の特定原子の内殻電子を共鳴励起させる事で、内殻正孔状態での超高速な分子構造変化や内殻励起による選択的な化学結合解離などの新しい現象が多数報告され、その可能性と応用性到大変興味を持たれている。このような分子の内殻励起や内殻イオン化の電子状態変化は、それに伴う分子内原子の運動と密接に関連し、脱励起過程に大きな影響を及ぼしていることが予想される。そのため、内殻励起から電子緩和前までの時間スケールに対する分子運動の変化は、電子緩和後の機構を理解する上で重要であると考えられる。これまで、内殻励起から電子緩和までの理論的な取り扱い、内殻電子のイオン化または励起した正孔状態からの定式化から行われており、分子の運動を無視してきた。本研究では、基底状態から内殻励起状態への電子状態変化が分子運動にどのような影響を与えるのか、ab initio MD 計算から分子の内殻励起ダイナミクスの検討を行う。

【計算方法】

MD 計算部分は速度 verlet 法に基づいたアルゴリズムを用い、time step を 0.1fs とした。ab initio MD 計算は、本研究室で独自に開発された MD プログラムを電子状態計算プログラム Gaussian98 とリンクすることで行った。

【計算結果】

1. 内殻励起エネルギーと基底関数依存性

まず、内殻励起エネルギーと基底関数の依存性について考察する。表 1 に、BF₃ 分子の内殻励起エネルギーと主な配置を示した

表 1. CIS 計算による内殻励起エネルギーの基底依存性

(CIS/cc-pVDZ 基底と更に augment、Rydberg 関数の組み合わせ)。ここで、BF₃ 分子は D_{3h} 対称性を持つ平面分子であり、B-F 結合距離を 1.313Å、角 FBF を 120°とした。cc-pVDZ 基底関数を用いた CIS 計算では、BF₃ 分子の B1s→2a₂^{''}に対応する内殻励起状態 ¹A₂^{''}への内殻励起エネルギーの計算値は 200.5eV となり、約 5eV の誤差があった。また、B1s→3a₁[']に対

Basis set	Exc.energy	State	Main Configurations ($ C_{ia} > 0.3$)
cc-pVDZ	200.53	¹ A ₂ ^{''}	0.54245(B1s ⁻¹ 2a ₂ ^{''}) + 0.45335(B1s ⁻¹ 3a ₂ ^{''})
	207.03	¹ A ₁ [']	0.65960(B1s ⁻¹ 3a ₁ ['])
cc-pVDZ+Ryd	200.54	¹ A ₂ ^{''}	0.61662(B1s ⁻¹ 5a ₂ ^{''})
	206.71	¹ A ₁ [']	0.34442(B1s ⁻¹ 3a ₁ [']) - 0.41659(B1s ⁻¹ 7a ₁ [']) + 0.40158(B1s ⁻¹ 9a ₁ ['])
aug-cc-pVDZ	200.54	¹ A ₂ ^{''}	0.61126(B1s ⁻¹ 3a ₂ ^{''})
	206.58	¹ A ₁ [']	0.47721(B1s ⁻¹ 3a ₁ [']) - 0.37917(B1s ⁻¹ 4a ₁ ['])
aug-cc-pVDZ+Ryd	200.53	¹ A ₂ ^{''}	0.62007(B1s ⁻¹ 6a ₂ ^{''})
	206.56	¹ A ₁ [']	0.30433(B1s ⁻¹ 3a ₁ [']) - 0.38779(B1s ⁻¹ 7a ₁ [']) + 0.35336(B1s ⁻¹ 10a ₁ ['])
Exp.	195.5	B1s → 2a ₂ ^{''}	
	198.2	B1s → 3a ₁ [']	

応する内殻励起状態 1A_1 との相対的なエネルギーについてもその差が見られた。これは、augment、Rydberg 関数を加えても内殻励起エネルギーの大きな改善は見られなかった。

2. CIS 計算による内殻励起 BF_3 分子のポテンシャルエネルギー曲面

内殻励起状態と分子構造に関する考察を行う。図 1 に、 BF_3 分子の B-F 結合距離と B-F3 平面距離（3つの F 原子が作る平面と B 原子間との距離）に関する内殻励起状態 1A_2 のポテンシャル曲面を示す（CIS/cc-pVDZ 基底）。 BF_3 分子は基底状態では、 D_{3h} 対称性の平面構造である。cc-pVDZ 基底関数を用いた CIS 計算では、内殻励起状態 1A_2 での BF_3 分子の構造は、B-F3 平面距離が約 $0.4\text{\AA}$ の C_{3v} 対称性が安定構造であることが分かる。内殻励起による電子状態変化は、分子の構造と運動に大きく影響することが示唆される。

3. Ab initio MD 計算による内殻励起 BF_3 分子のダイナミクス

Ab initio MD 計算による BF_3 分子の計算の結果を示す。図 2(a) に全エネルギーの変化を示す。 $t=300\text{fs}$ の時に基底状態から内殻励起状態 1A_2 に移る。図 2(b) には、各時間における B-F3 平面間距離の変化を示した。基底状態では、B 原子は F3 平面を中心とした面外振幅振動をしている。内殻励起状態 ($t=300\text{fs}$ 以降) になると、B 原子は F3 平面から離れて、新しい運動を示す。図 2(c) に内殻励起 ($t=300\text{fs}$) 前後の 50fs 間の軌跡を示す。内殻励起後約 20fs の間に B 原子は F3 平面から約 $0.5\text{\AA}$ の距離まで移動していることが分かる。このように、内殻励起による電子状態変化と数 10fs 内の高速な分子構造変化の関連性が示された。

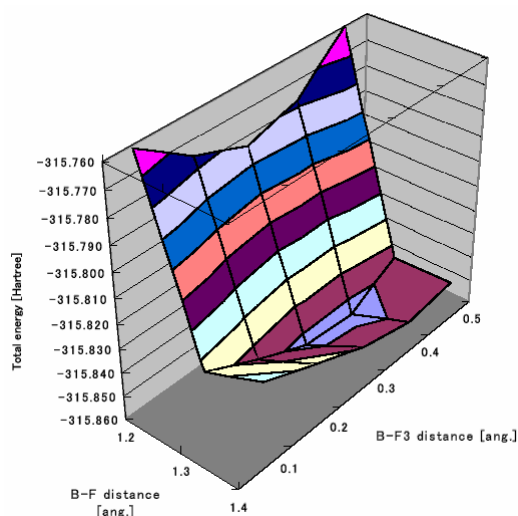


図 1. CIS/cc-pVDZ 計算による内殻励起状態 1A_1 のポテンシャルエネルギー曲面

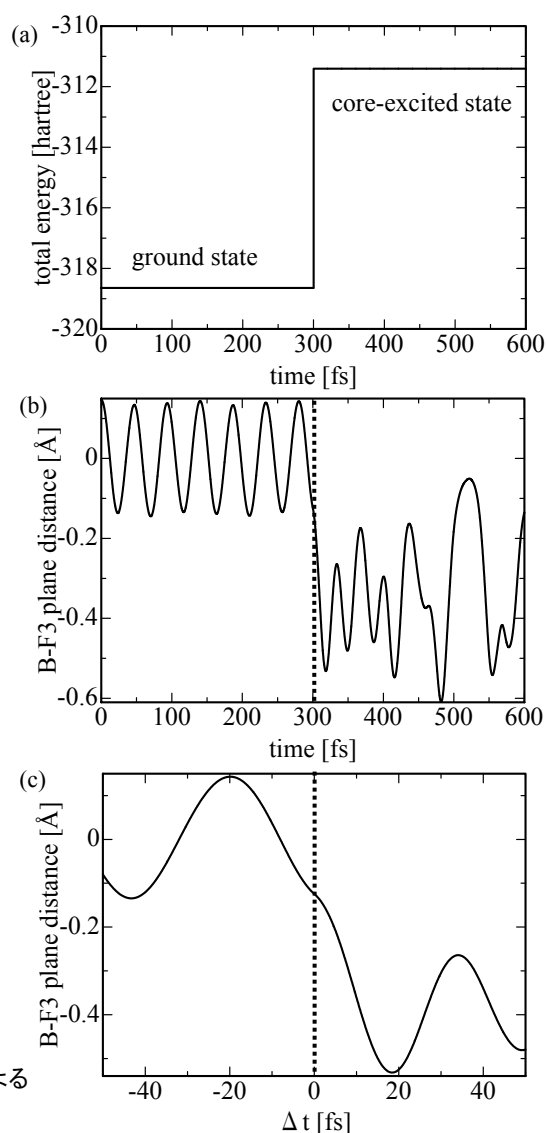


図 2. ab initio MD (CIS/STO-3G) 計算による内殻励起 BF_3 分子のダイナミクス