

フェムト秒ポンプ-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

(東大院理¹・東大院総合²)○新崎康樹¹, 山崎健太郎¹, 高塚和夫^{1,2}

【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動力学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動力学に着目し、ポンプ・ダンプ・プローブ過程を用いた実時間観測の可能性を探る。昨年の発表ではプロトンが2つの安定構造間を移動する2次元モデルでの量子波束動力学計算で、運動する波束の情報が、プローブとして光電子過程を用いたフェムト秒ダンプ・プローブ分光におけるシグナルにどのように反映されるかを示した。本発表では、そのような動的状態を用意するためのポンプ・ダンプ過程と、ポンプ・ダンプにより作られた波束から必要な情報を取り出す操作を考える。

【モデル】ポンプ・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(図1(a)), 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 $V_{12}(x,y)$ 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(b))。安定構造のまわりの調和振動子のパラメータは量子化学計算によりもとめ、カップリング関数のパラメータは得られたモデルポテンシャルの遷移状態が量子化学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いて変化するイオン化遷移確率を、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(V_{11} から、 V_{22} からのイオン化遷移確率の2つの定数で、座標によって変化するイオン化遷移確率を特徴付けている)。

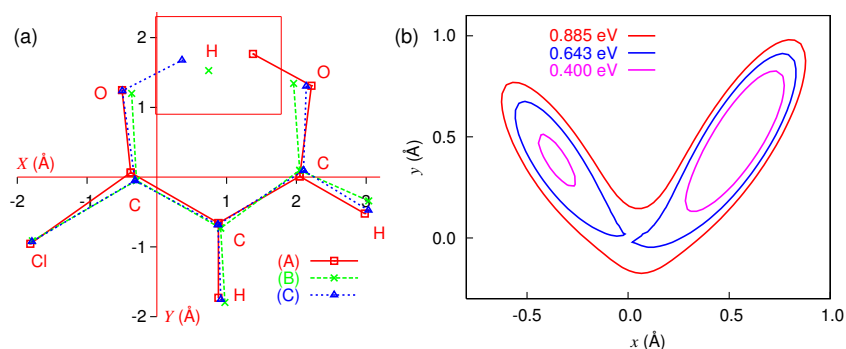


図1: (a) クロロマロンアルデヒド基底状態構造(重心・回転固定座標系): (A) 最安定状態、(B) プロトン移動遷移状態、(C) 異性体安定状態。(b) 2次元モデルポテンシャル(電子基底状態のみ)。(a)の長方形の範囲が(b)に対応。励起状態、イオン状態についても同様なモデルポテンシャルがある。

【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、ポンプ・ダンプパルス V_{ge} 、プローブパルス 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(フェムト秒ポンプ・ダンプ・プローブ分光の短い時間内での回転は無視した)。

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_g(x,y,t) = \left[\hat{T}_N + V_g(x,y)\right]\chi_g(x,y,t) + V_{ge}(x,y,t)\chi_e(x,y,t) + \int dk k^2 V_{gk}(x,y,t)\chi_k(x,y,t) \quad (1)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_e(x,y,t) = \left[\hat{T}_N + V_e(x,y)\right]\chi_e(x,y,t) + V_{ge}^*(x,y,t)\chi_g(x,y,t) \quad (2)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_k(x, y, t) = \left[\hat{T}_N + V_{\text{ion}}(x, y) + \frac{k^2}{2} \right] \chi_k(x, y, t) + V_{gk}^*(x, y, t)\chi_g(x, y, t) \quad (3)$$

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、 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 ($j = 1, 2, \dots, N_k$) での求積で置きかえ、 k_{N_k} と N_k を積分が収束するのに十分な大きさとすると、上記の式中のハミルトニアンは $(N_k + 2) \times (N_k + 2)$ の行列 ($N_k \approx 70$) 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】 例えば、電子基底状態の振動基底状態から出発して、エネルギー 5.83 eV、full width at half maximum (FWHM) 40 fs のガウス型パルスでポンプすると、電子励起状態の振動励起固有状態 ($v = 2$) を作ることができる(元の 17.5% が励起される)。これを 5.26 eV、FWHM 40 fs でダンプすると、電子基底状態におよそ 75 fs 周期でプロトン移動を繰り返す振動励起波束 ($E = 0.885$ eV) を作ることができる(ポンプで励起されたうち、3% 程度がダンプされる)。この振動励起波束は、ポンプにより励起されなかった元々の波動関数成分と比較するとポピュレーションはごくわずかではあるが、エネルギー的に元の振動基底状態から十分に離れているため、動力学は「残っている」初期波動関数の影響を受けない。図 2(a) に、この系を FWHM 40 fs、10.20 eV パルスでプローブした場合の、イオンシグナルの遅延時間依存性を示す。点線で描画されているのがイオンシグ

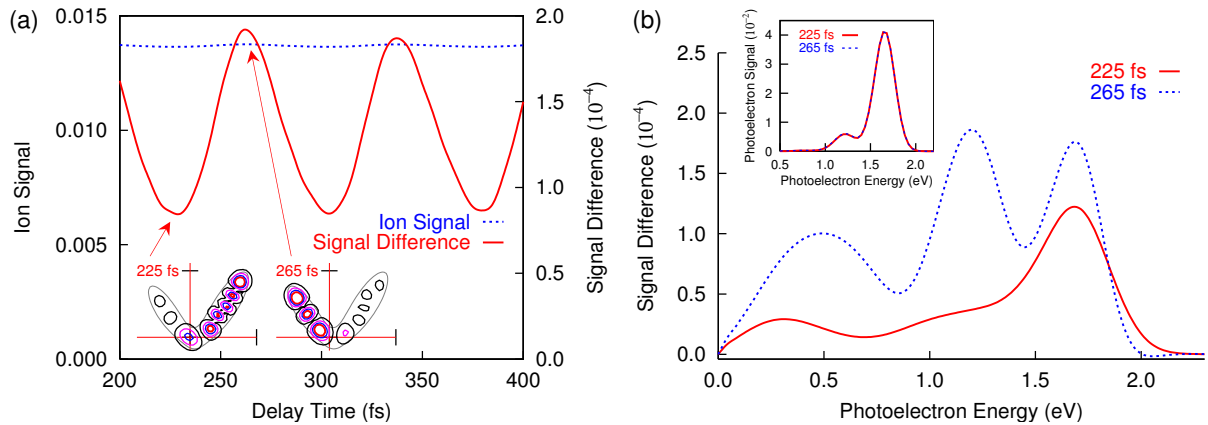


図 2: プロトン移動を反映したシグナル。(a) イオンシグナル、(b) 光電子エネルギー分布。

ナルであるが、波動関数成分の大部分は振動基底状態(つまり、初期状態のまま)であるため、シグナルには時間変化がほとんど見られない。その一方で、「ダンプ後のイオンシグナル」から「ダンプせず、ポンプだけした系からのイオンシグナル」を引いた差(実線)を見ると、プロトン移動をしている振動励起波束成分からのシグナルを取り出すことができる。図に 0.885 eV ポテンシャル等高線に重ねて描いた 225 fs、265 fs での ($v = 0$ 成分を除いた) 波動関数存在確率等高線で示したように、この「差」シグナルの極小・極大は、移動するプロトンが異なる安定点に局在していることを示す。また、このとき光電子運動エネルギー分布の「差」シグナル(図 2(b)) は波動関数の空間的な広がりを反映している(挿入図に見られるように、差をとる前のシグナルはほとんど時間変化がないが、差をとることでプロトン移動成分の時間変化を取り出すことができる)。

本発表ではプロトン移動反応の簡単なモデルを使って、ポンプ・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。ポンプ、ダンプ過程により生成される動的な波束が初期状態にくらべて少量であっても、それが初期状態から十分に離れている場合には観測されるシグナルからその動力学を反映する情報を取り出すことができることが期待できる。