

## 時間分解光電子分光による 円錐交差付近の波束動力学の実時間観測

(東大院総合) 新崎康樹, 高塚和夫

フェムト秒時間分解光電子分光は分子振動動力学の詳細を実時間で観測する手法として有効であり、核と電子の運動を分離する近似がなりたたなくなる非断熱系に対しても応用がなされてきている。多原子分子系における非断熱相互作用の典型例として円錐交差がある。本研究では詳細な理論計算が可能な3原子分子系(基底状態・第1励起状態間の円錐交差により複雑な振動スペクトルを示すことが知られているNO<sub>2</sub>分子系)を例にとった量子波束動力学計算によって、円錐交差が付近の振動動力学におよぼす基本的な影響を調べるとともに、フェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光にそれがどのように反映されるかを理論計算によって検討する。量子振動波束は、グリッド上に表現された擬透熱表現の3次元波動関数を、フーリエ変換によって運動エネルギー演算子を対角化する split-operator 法によって時間発展させる。

図1に波束が円錐交差を最初に通る瞬間( $t = 9$  fs)、円錐交差を抜けた後( $t = 20$  fs)、ふたたび円錐交差に到達した時点( $t = 35$  fs)の波束のスナップショットを示す。太い点はN-O結合長 $R_1$ 、 $R_2$ および結合角 $\beta$ を軸に波動関数の存在確率に応じた密度で波動関数の空間分布を示している。より細かい点は波束のエネルギー期待値でのポテンシャルの等高面を示す。図は見易さのために $R_1 \geq R_2$ 部分のみをプロットしている。赤が電子基底状態の、青が電子励起状態に関するものである。手前の基底状態と励起状態に渡って分子が振動する円錐交差を含む領域の他に、奥には基底状態面で分子が線型に開く領域、左には分子が解離していくチャンネルが見える。Franck-Condon領域である、励起状態のターニングポイント付近(青いポテンシャル等高線の $\beta$ が最大となる頂点付近)を $t = 0$ として波束の運動を開始させると、 $t = 9$  fsでは波束は円錐交差に到達し、励起状態面から基底状態面に遷移する(図1左)。遷移した波束は角度方向に比べて結合長方向により分散しながら $t = 20$  fsには結合角の小さい部分のターニングポイントに到達する。また、円錐交差を通った波動関数の一部は解離チャンネルに抜けていく(図1中)。再度円錐交差付近に戻る $t = 35$  fsでは波束の主要な部分は励起状態面に戻るものの、基底状態面に残った部分は $\beta$ 方向に急速に広がる(図1右)。そのような過程を繰返して、円錐交差付近に励起された波束が電子基底状態の高振動励起状態に遷移していく。

この運動のフェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光での実時間観測の特長を見るために、NO核間距離 $r$ と、その重心からもう一方のOへの角度と距離 $\theta$ 、 $R$ をとるヤコビ座標のうち、 $\theta$ のみを考慮し、イオン化の遷移振幅は座標・プローブパルスのエネルギーについて一定とする1次元モデルによって計算した光電子エネルギー分布を図2に示す(計算方法は[1]と同様)。

図2(a)には透熱表示でのポテンシャル $V_1$ 、 $V_2$ (細い曲線)およびポンプパルスで電子励起してから50 fs後の波動関数の存在確率分布(太い曲線)を示す。円錐交差付近よりも $\theta$ の大きいところでは $V_1$ が電子基底状態に一致し、 $\theta$ の小さいところでは $V_2$ が電子基底状態に一致するようにとっている。振動波束の全エネルギー期待値は3.8 eV(上方の水平な線)となるようにポンプパルスを適用している。この時刻では振動波束は数回円錐交

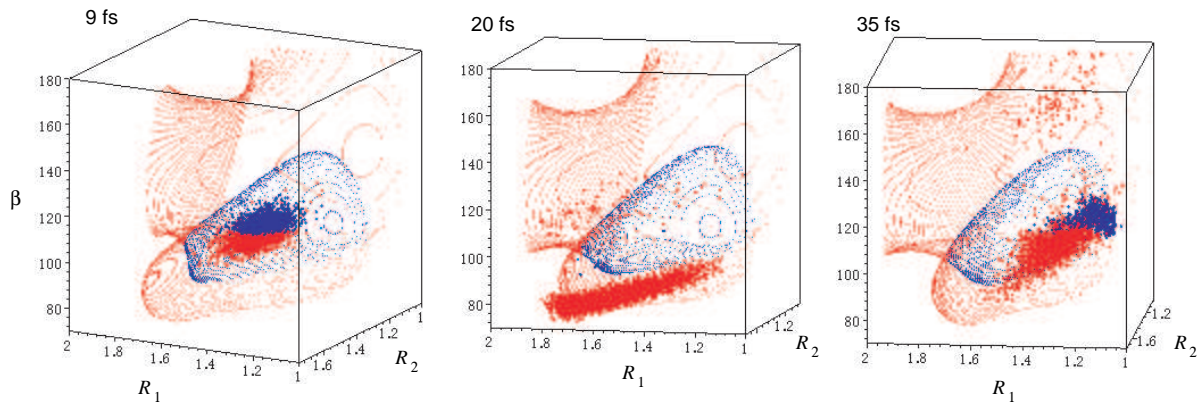


図 1: NO<sub>2</sub> X/A 円錐交差付近の波束スナップショット。

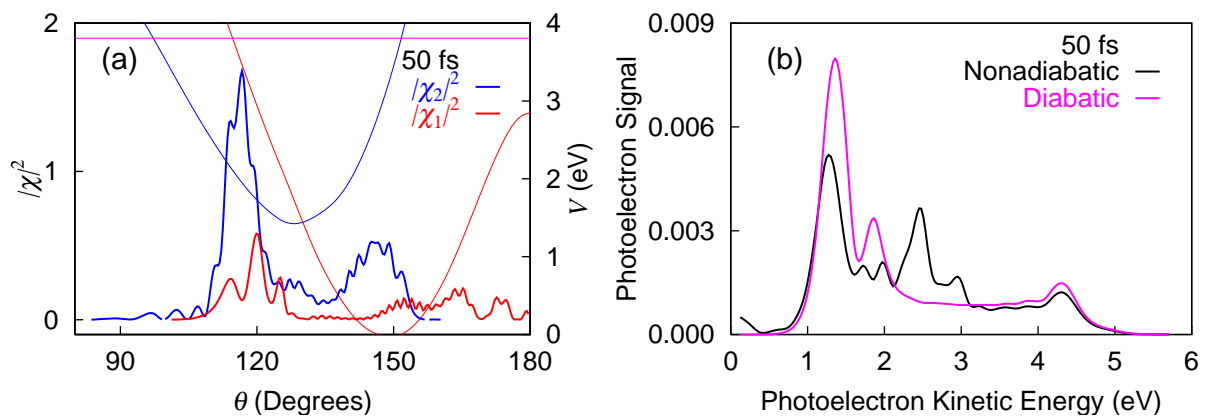


図 2: 1次元モデルでの (a) 波束のスナップショット、(b) 光電子運動エネルギー分布。

差付近を通過し、はじめに  $V_2$  面に励起された波束の一部が  $V_1$  面に遷移して、 $V_2$  面で振動運動を続ける波束とは別に  $V_1$  面に広がっている。この遅延時間において、NO<sub>2</sub><sup>+</sup>  $^3B_2$  状態へのイオン化による光電子運動エネルギー分布を図 2(b) に「Nonadiabatic」として示す。 $V_2$  上の波動関数  $\chi_2$  は右のターニングポイント付近 (150°) および 120° 付近にピークを持つが、これがそれぞれ光電子分布では高エネルギー側、低エネルギー側のピークとなっている。一方で  $V_1$  上の波動関数は左のターニングポイント付近の存在確率がこの時刻では大きくなっていて、これが光電子では 2~3 eV 付近のピークとなってあらわれている。円錐交差による非断熱効果を見るために、透熱ポテンシャル間の相互作用を人工的に 0 と置いた波束の時間発展計算による光電子分布 (図 2(b) 「Diabatic」) と比較する。透熱ポテンシャル間の相互作用を無視した場合、 $V_1$  上の振動波動関数は存在確率がないので、 $V_1$  からのイオン化による光電子シグナルはあらわれない。図 2 ではそれが 2~3 eV におけるピークの違いに見られる。

本研究では 3 原子分子系における円錐交差付近での振動力学の詳細を調べ、円錐交差によって起る電子状態間の振動波動関数の遷移を可視化して考察した。さらにそのような現象がフェムト秒光電子分光でどのように観測されるかについて簡単なモデルにより検討した。より現実的なモデルによる光電子スペクトルの計算を現在進めている。

[1] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **90**, 248303 (2003).