

課題名 (タイトル) :

ピラジン励起状態の光イオン化微分断面積の計算

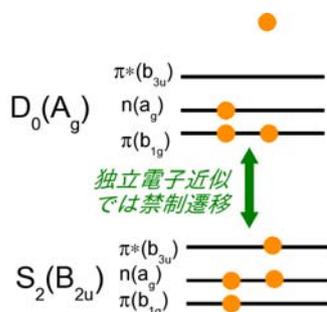
利用者氏名 : 鈴木 喜一

理研での所属研究室名 : 和光研究所 基幹研究所 先端光科学研究領域

エクストリームフォトンクス研究グループ 分子反応ダイナミクス研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

分子の励起状態ダイナミクスの研究方法として、理研の鈴木グループで行われている時間分解光電子画像法では、分子軸を整列させた上で光イオン化微分断面積 (光電子角度分布) を測定できる強力な手法である。これまでに、ピラジン[1, 2]、フラン[3]、ベンゼンおよびトルエン[4]、二硫化炭素[5]に適用されてきた。ピラジン分子の研究により光電子角度分布の解釈には、電子相関が重要であることが、明らかにされた[1]。論文[1]で観測された光電子の内、運動エネルギーが 0.9eV 以上のものは、エネルギー的に陽イオンの基底状態 (D_0) へのイオン化でなければならない。一方、第二励起状態 (S_2) と D_0 はの電子配置は、それぞれ、



$B_{2u}[a_g^2, b_{1g}, b_{3u}]$, $A_g[a_g, b_{1g}^2]$ と表される (下図)。

この電子配置で考えると、遷移には、二電子以上の移動が必要であり、光学禁性遷移である (non-Koopmans 型遷移)。よって、この過程を記述するには電子相関を考慮し、複数の電子配置を考慮する必要がある。 S_2 と D_0 の対称性の違いから、イオン化に関与する軌道は D_{2h} 点群での b_{2u} 型の軌道である。本研究では、実験結果[1]と比較するために、 S_1, S_2, S_3 状態がイオン化した時の光電子角度分布を計算した。

[1] T. Horio, et. al *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392 (2009), [2] Y.-I. Suzuki et. al, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010), [3] T. Fujii, et. al, *J. Chem. Phys.*, **133**, 234303 (2010), [4] Y.-I. Suzuki, et. al, *J. Chem. Phys.* **134**, 184313 (2011). [5] T. Fujii, et. al, *Chem. Asian J.*

6, 3028 (2011).

2. 具体的な利用内容、計算方法

束縛状態について電子相関を考慮した計算を行った。イオンコアの ($N - 1$) 電子波動関数 (Φ_f)、中性状態の N 電子波動関数 (Ψ_i) をそれぞれ、配置間相互作用法で計算した。計算には、GAMESS パッケージを使った。一方、連続状態は光電子を一電子波動関数 (ψ) で近似し、多重散乱法で求めた[6]。そこから、遷移双極子行列要素を次の式で求める。

$$\int (\hat{A} \Phi_f \psi) z \Psi_i d\tau$$

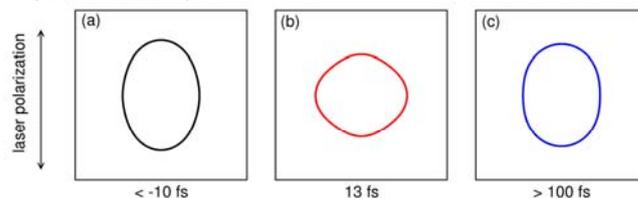
\hat{A} と z は反対称化演算子と双極子演算子である。この積分は、最終的に 3 次元の数値積分に帰着される。その値を利用して光イオン化微分断面積が得られる。

[6] Y. Suzuki et al. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 402 (2008).

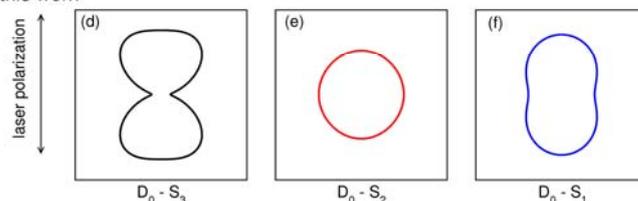
3. 結果

下図は、実験で得られた光電子角度分布の時間依存性 (a, b, c) を計算結果 (d, e, f) と比べたものである。光電子のエネルギーは 0.9 eV である。時間は励起光パルス (260nm) とイオン化光パルス (200nm) との時間間隔である。負の時間領域 (a) は、200 nm での励起、260 nm でのイオン化に対応している。

obs. (Horio et al. 2009)



this work



時間の原点付近 (b) は S_2 状態からのイオン化であり、角度分布の異方性が小さい。一方、時間が経つとレーザ

一偏光方向に光電子が偏るようになる[図(c)]. 図の(b)から(c)への変化は、それぞれ、 S_2 状態、 S_1 状態と仮定した計算結果でよく再現されている(e, f)。時間が負の領域でも、 S_3 から D_0 へのイオン化の計算結果(d)は、光電子の方向がレーザー偏光方向に偏るという実験結果(a)を再現している。

今回の計算では、分子の振動運動は無視し、基底状態(S_0)の平衡構造で電子状態の計算を行った。分子の構造変化の影響を調べるために、 S_1 状態の平衡構造でも計算を行ったところ、角度分布に大きな変化はないことがわかった(異方性因子 β_2 で、0.05 ~ 0.1 程度の変化)。

S_2 (および S_3)から、 D_0 へのイオン化は電子相関を考慮しないと起こりえない。一方、 S_1 から D_0 あるいは S_2 から D_1 へは電子相関を考慮しなくとも π^* の軌道さえ与えられれば、光電子角度分布が計算できる。そこで、 S_1 状態を単一の電子配置で近似し軌道を最適化し、光電子角度分布を計算した。しかし、得られた異方性因子 β_2 は、電子相関を考慮した場合と比べて約 0.5 も大きい。このことは、励起状態の光電子角度分布の計算には、Koopmans 型の遷移であっても、電子相関が不可欠であることを示唆している。基底状態からのイオン化については、電子相関の寄与は小さいことを計算で確かめてある。分散(diffuse)型基底関数および、連続状態の高い角運動量成分($l > 3$)も、励起状態には重要であった。

4. まとめ

ピラジン励起状態、 S_1, S_2, S_3 の光電子角度分布を考慮した方法で計算した。得られた結果は、定性的に実験結果を再現するものであった。

5. 今後の計画・展望

現在、今回の結果をまとめた論文を準備している。本研究で、ピラジン励起状態のイオン化過程の計算には、Koopmans 型のイオン化であっても、電子相関および diffuse 基底関数が重要であることがわかった。この結果をふまえて、ベンゼンなどその他の分子の励起状態のイオン化過程の計算を行い、実験[3, 4, 5]と比較することを考えている。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用

した状況(どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか)や、継続して利用する際に行う具体的な内容

実験結果[1]との対応から、これまでは光電子の運動エネルギーが 1.5 eV 以下の低い領域のみを計算してきた。次年度は、より高いエネルギーを計算する。以前の計算から、ピラジンは 3 eV 付近に形状共鳴状態が存在すると予想されている[6]。 S_2, S_1 からのイオン化過程は、この形状共鳴の影響を受けると予想される。また、対応する実験は、現在鈴木グループで開発中の真空紫外のフェムト秒レーザーを使えば、到達可能なエネルギーおよび時間領域である。

7. 利用研究成果が無かった場合の理由

電子励起状態の光電子角度分布の計算は、これまでにほとんど行われていない。特に、電子相関を考慮した計算は本研究が初めてである。そのため、計算方法の確立に時間がかかった。