

課題名 (タイトル) :

水分子クラスター負イオンの光脱離積分断面面積の計算

利用者氏名 : ○鈴木 喜一

所属 : 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

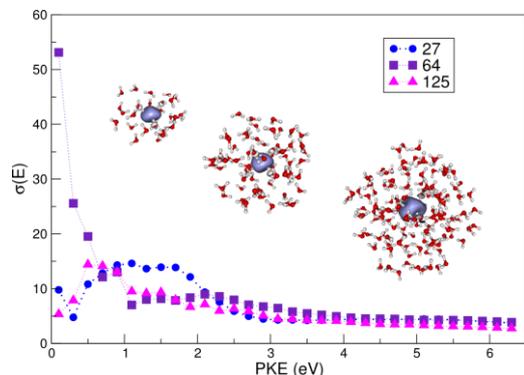
現在、液体試料の光イオン化 (光脱離) による時間分解測定が可能である。一方で、凝集系から電子が飛び出す現象は不明な点が多い。ここでは、液体の水に溶けている水和電子を水分子クラスター負イオンでモデル化し、光脱離積分断面面積の計算を行う。積分断面面積は、時間分解光電子分光の解釈に必要であるだけでなく、光電子が溶液から脱出できる深さにも関係している。それらの現象の理解が深まると期待している。

2. 具体的な利用内容、計算方法

計算方法は、まず電子状態計算で軌道関数を求める。次に連続状態の波動関数は多重散乱法 (CMSX α 法) で計算する。それらの関数の積を数値積分することで、遷移双極子および積分断面面積、微分断面面積が得られる。今回は、連続状態の計算として Stieltjes moment 法も採用し RICC で並列計算できるようにした。

3. 結果

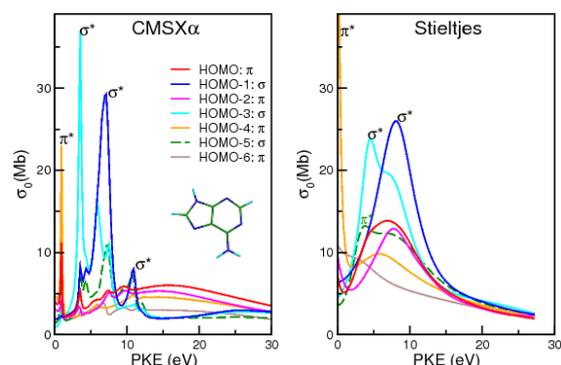
数は水分子の数が 27, 64, 125 の場合について、多重散乱法による積分断面面積 (Mb) を示したのが下図である。横軸が電子の運動エネルギー



である。高エネルギー側 (> 2 eV) では積分断面面積の影響が小さいことが見てわかる。一方で、微分断面面積はサイズが多くなるにつれて、等方的になるという結果が得られている。これは、弾性散乱の回数が多くなることを考えると自然な結果

である。電子の運動エネルギーが低い領域 (< 1 eV) で、大きな積分断面面積が得られた。水和電子については、電子の結合エネルギーよりも低いエネルギーでの光吸収が知られている (s-p 遷移と呼ばれている)。今回の計算では、結合エネルギーが過小評価されており、光脱離の積分断面面積には、s-p 遷移の寄与が含まれている可能性が高い。

Stieltjes moment 法に関しては、核酸塩基 (アデニン) の光イオン化に適用した。下図は、積分断面面積を多重散乱法による結果と比較したものである。Stieltjes moment 法はエネルギーの分



解能が低いことが知られている。その点を除くとスペクトルの形状および絶対値は両方法で良く一致している。

4. まとめ

水負イオンクラスターについて積分断面面積および微分断面面積を計算した。結果の一部は、現在投稿中の論文に含まれている。

5. 今後の計画・展望

Hare[1]らは、水和電子の s-p 吸収の振動子強度が 1 を超えるとの実験結果を報告している。これは局所ポテンシャルを使った一電子近似では説明できない。今後、Stieltjes moment 法を使って水和電子の光吸収および光脱離の断面面積を計算し、多電子効果を議論することを考えている。

[1]Hare *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1766(2010)

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1. Toshinori Suzuki and Yoshi-Ichi Suzuki, "Ultrafast Internal Conversion of Pyrazine via Conical Intersection" in *Advances in multiphoton processes*, S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura, eds., Vol. 21, Chap. 4 (World Scientific, Singapore, 2014).

【その他】

1. 鈴木喜一, 鈴木俊法, 「Stieltjes モーメント法による核酸塩基の光イオン化立体ダイナミクスの研究」分子科学討論会, 2013年9月, 京都.
2. 鈴木喜一, 鈴木俊法, 「ピラジン分子の光電子角度分布における配置間相互作用の影響」光量子工学研究領域シンポジウム (理化学研究所), 2013年10月, 和光.
3. 鈴木喜一, 鈴木俊法, 「光電子角度分布における配置間相互作用の影響」原子衝突学会第38回年会, 2013年11月, 和光.
4. Yoshi-ichi Suzuki, "Symmetry breaking of photoelectron angular distribution by electron correlation", Workshop for chemical dynamics studied using advanced light source, January 2014, Kyoto.
5. Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, "Symmetry breaking of molecular frame photoelectron angular distributions by electron correlation", Gordon Research Conference Photoionization and Photodetachment, February 2014, Galveston Texas.