

論文内容の要旨

論文題目 A Theoretical Study of Energy- and Angle-Resolved Femtosecond Pump-Probe Photoelectron Spectroscopy
(エネルギーおよび角度分解フェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光の理論研究)

氏名 新崎康樹

近年、化学反応や分子の振動回転の様子を実時間で観測するフェムト秒分光の実験技術が発達してきた。この手法は、ごく短いパルスレーザーによって観測したい状態を作り出し(ポンプ)、時間遅延した二つ目のパルスレーザーによって系を測定可能な終状態へと励起(プローブ)するものである。さまざまな終状態測定法が利用されているが、分子振動波束の研究に特に有効性が期待されるのがイオン化を利用するものである。この場合、イオンそのものの測定のほか、光電子も測定可能である。光電子のエネルギー分布が簡単な系で分子振動波束の様子をよく反映するだろうことが理論的に提唱され、これまでにいくつかの系で実験がなされている。

これまで行われてきたフェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光の理論研究は簡単な系にのみ適用できる近似によるものであった。光イオン化の遷移双極子モーメントの空間依存性・エネルギー依存性を詳細に計算することが難しく、さらにそれを量子力学的運動方程式に取り入れた場合の実現可能な計算方法がなかったからである。大振幅振動、特に非断熱的效果により振動波束が振動の過程で性質の変化する電子状態の影響を受けるような場合には空間依存性・エネルギー依存性を取り入れることは必須である。

この論文では、そのような系への適用を念頭に、近似やモデル化によらない現実的な光イオン化の記述を取り入れたフェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光の定式化をし、例として Na_2 ダブルウェルポテンシャルでの振動の観測に適用し、フェムト秒ポンプ・プローブ光電子分光が分子振動動力学にどのような知見をもたらし得るか、そして光電子角度分布が振動・回転動力学をどのように反映するかを検討する。

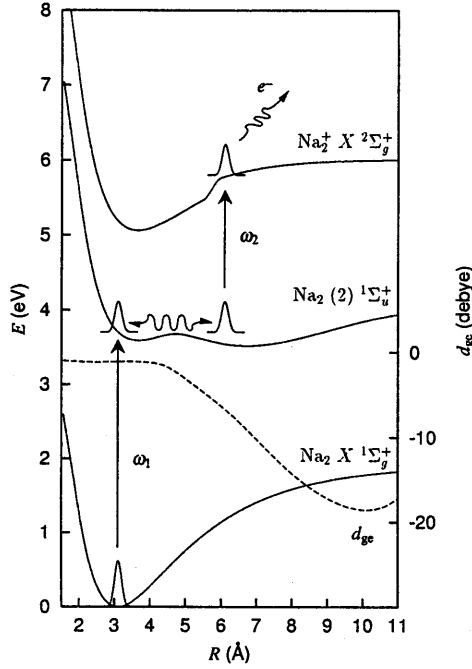


図 1: $\text{Na}_2 \cdot \text{Na}_2^+$ のポテンシャル曲線。

非断熱的効果によりダブルウェルを形成する Na_2 励起状態 $(2) 1\Sigma_u^+$ における振動力学のフェムト秒光電子分光にかかわるポテンシャル曲線と、ポンプ (ω_1)・プローブ (ω_2) の役割りを図 1 に示す。

まず全系の状態 Ψ を基底状態 V_g 、励起状態 V_e 、イオン基底状態 V_{ion} のそれぞれの電子波動関数 $\{\phi_g, \phi_e, \phi_{\vec{k}}^{(-)}\}$ とそれぞれに対応する核の波動関数 $\{\chi_g, \chi_e, \chi_{\vec{k}}\}$ とで展開する

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \chi_g(\vec{R}, t)\Phi_g(\vec{r}; R) + \chi_e(\vec{R}, t)\Phi_e(\vec{r}; R) + \int d\vec{k} \chi_{\vec{k}}(\vec{R}, t)\Phi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}; R). \quad (1)$$

ただし、イオン連続状態の添え字 \vec{k} は光電子の運動量、 \vec{r} 、 \vec{R} 、 t はそれぞれ電子座標、核座標、時刻である。これを全系のシュレディンガー方程式に代入し、さらにイオンの波動関数を球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta_k, \phi_k)$ で展開し、核についての連立運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_g(R, t) = [T_N + V_g]\chi_g(R, t) + V_{eg}^*(t, R, \theta_R)\chi_e(R, t) \quad (2)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_e(R, t) = [T_N + V_e]\chi_e(R, t) + V_{eg}(t, R, \theta_R)\chi_g(R, t) + \int dk k^2 V_{k\ell m, e}^*(t, \Delta T, R, \theta_R, \phi_R, \theta_P)\chi_{k\ell m}(R, t) \quad (3)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{k\ell m}(R, t) = [T_N + V_{\text{ion}} + \varepsilon_k]\chi_{k\ell m}(R, t) + V_{k\ell m, e}(t, \Delta T, R, \theta_R, \phi_R, \theta_P)\chi_e(R, t) \quad (4)$$

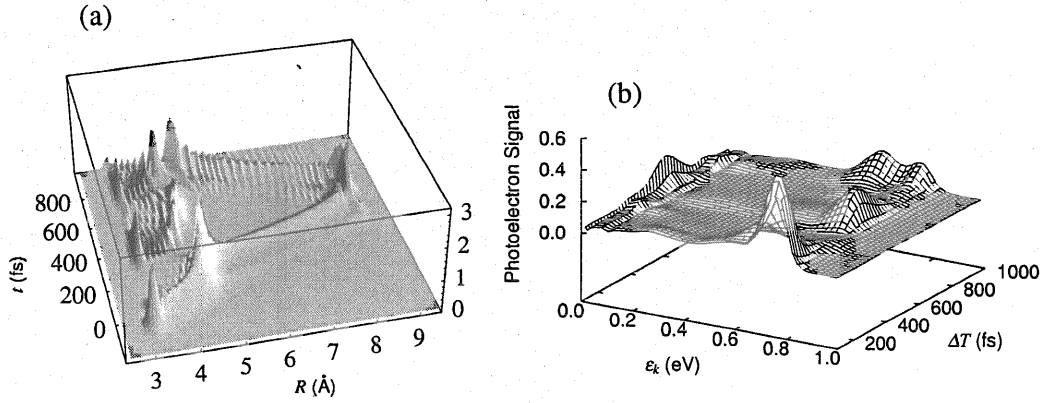


図 2: (a) 励起状態波束 $|\chi_e|^2$ と (b) 光電子エネルギー分布。

を得る。ここで T_N は核についての運動エネルギー演算子、 R は核間距離、 (θ_R, ϕ_R) が分子の向き、 ϵ_k が光電子の運動エネルギーである。ポンプによる、基底状態と励起状態との間の相互作用が

$$V_{eg}(R) = -E_{01} f_1(t) \sin(\omega_1 t) d_{eg}(R) \cos(\theta_R) \quad (5)$$

となり、プローブによる励起状態とイオンとの間の相互作用が

$$V_{k\ell m, e}(t, \Delta T, R, \theta_R, \phi_R, \theta_P) = \frac{1}{2} E_{02} f_2(t - \Delta T) \exp(-i\omega_2(t - \Delta T)) C_{\ell m}(k, R, \theta_R, \phi_R, \theta_P) \quad (6)$$

となる。 θ_P はポンプとプローブの偏光のなす角、 ΔT は遅延時間、 E_{01} 、 E_{02} はポンプ・プローブのそれぞれの強度、 f_1 、 f_2 はそれぞれのエンベロープ関数、 d_{eg} は V_g から V_e への遷移双極子モーメントである。イオン化の過程の核間距離・エネルギー依存性をあらかず $C_{\ell m}$ は散乱理論計算により求められる。この量を運動方程式に取り入れることが本研究の大きな特徴の一つである。

この連立運動方程式を数値的に解くために、イオン連続状態の積分 $\int dk$ をガウス求積法で求める。この離散化により連立方程式の数は数百～数千となり、対角化による時間発展計算が極めて困難になるが、我々は計算上の工夫によりこれを実現している。波束の時間発展はこのような問題にしばしば使われる split-operator 法による。計算されたプローブ後の振動波束から、光電子分布などが求まる。

図 2(a) に Na_2 ダブルウェル励起状態の振動波束の例を示す。このポンプレーザーのエネルギーでは、電子基底状態からポンプパルスによって励起された振動波束が、 $t = 100$ fs ほどで $R = 4.7$ Å 付近のポテンシャルバリアに達し、内側のポテンシャルウェルで振動する低エネルギー成分と、ポテンシャルバリアを越えて $R = 8.5$ Å まで達する大振幅振動成分とに別れる様子が見られる。これをプローブすることで得られる光電子運動エネルギー分布が図 2(b) である。 $\Delta T = 600$ fs 付近では $R = 8.5$ Å からのイオン化により低エネルギーの光電子が、 $\Delta T = 200$ と 1000 fs ではポテンシャルバリアをゆっくりと越える波束から $\epsilon_k = 0.7$ eV 付近の大きなピークが生じ、波束の運動の様子が光電子分布によく見てとれる。また、より低いエネルギーのポンプパルスを使用した場合に、 $C_{\ell m}$ の特異な核間距離依存性によってイオンシグナルが振動する新たな現象が見られた。

図 3 には図 2 と同じ条件での光電子角度分布を示す。ここで (a) は分子軸に並行な偏光のプローブによるもの、(b) は直角なプローブによるものである。偏光によって (a) では d_{22} 型、(b) では

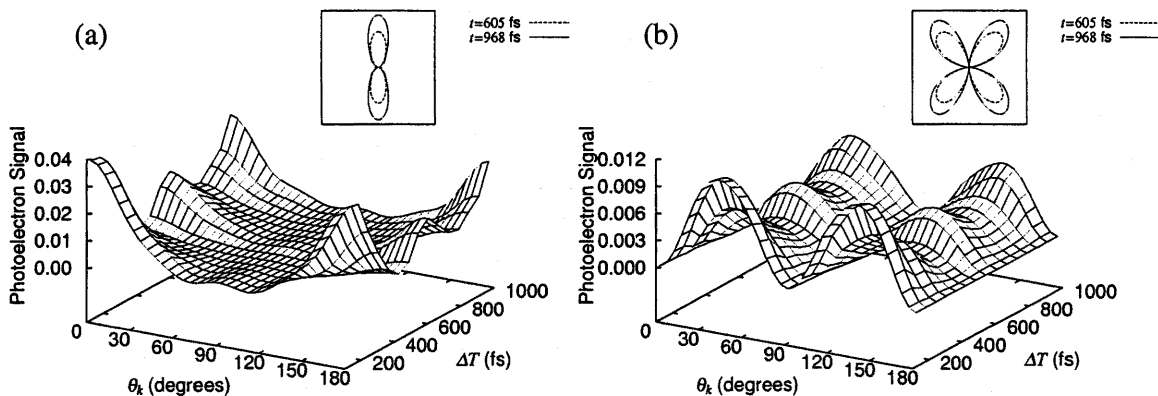


図 3: 光電子角度分布。(a) プローブ偏光は分子軸に並行。(b) プローブ偏光は分子軸に直角。

d_{zz} 型に光電子が分布しているのが見られ、この依存性を分子の回転を追跡することに応用できる。なお、角度分布の信号の ΔT 依存性は分子振動の影響を大きく受けている。

分子の回転が光電子分布に与える影響を見るために、古典モデルによる回転を取り入れて光電子分布を計算した。分子振動を反映する光電子エネルギー分布は回転の影響を大きくは受けないが、光電子角度分布は回転を反映して分布の形が時間にそって変化する。特に角度分布への振動の影響を除去した場合(図 4) にその様子が良く見てとれる。

これらの結果から、空間依存性・エネルギー依存性を正しく取り入れた光電子分布計算が、従来のモデル計算では予見できない、特に非断熱的效果を感じる大振幅振動系での振動・回転動力学の観測にさまざまな可能性を見せてくれることが示された。今後、非断熱系により直接的な観測に応用していきたい。

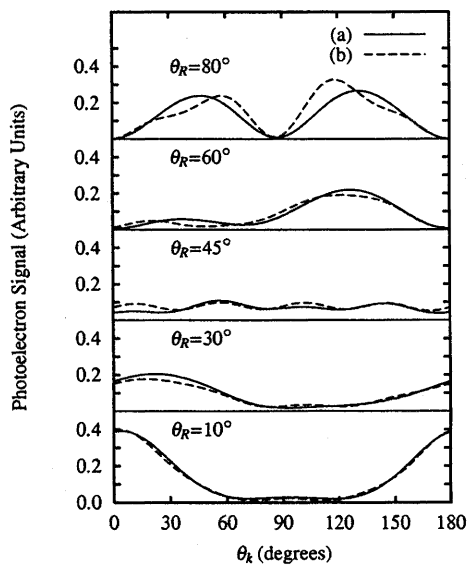


図 4: 回転する分子からの光電子角度分布。