

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：30110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410010

研究課題名(和文)光電子角度分布に対する、電子相関の影響の理論的解明

研究課題名(英文)Theoretical study of effects of electron correlations on photoelectron angular distributions

研究代表者

鈴木 喜一 (Suzuki, Yoshi-Ichi)

北海道医療大学・薬学部・講師

研究者番号：10415200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子状態が縮重している分子の二光子イオン化過程を理論的に検討した。電子相関の影響で光電子角度分布の対称性が低下する可能性があることを明かにした。光照射前に、分子が固定されている場合と、ランダムに整列している場合を調べた。後者の方が実験は容易であり、円偏光とハイブリッド遷移を利用すれば、光電子角度分布の対称性の低下が観測できる。対称性の低下は、異なる電子配置間の干渉の結果である。干渉パターンの解析は、分子軌道の可視化を越え、多電子波動関数の可視化の第一歩になると期待できる。

研究成果の概要(英文)：We showed theoretically that electron correlation can break the symmetry of photoelectron angular distributions upon a two-step ionization to doubly degenerate ion via doubly degenerate intermediate states of molecules in isotropic ensemble. The symmetry breaking is ascribed to the interference effects of different types of electronic configurations. These effects would be useful for experimental characterization of many-electron wave functions.

研究分野：理論化学

キーワード：光電子角度分布 円二色性 電子相関 配置間相互作用 可視化 多電子波動関数 多光子イオン化
ハイブリッド遷移

1. 研究開始当初の背景

(1) 多電子系の原子・分子では、電子間の相互作用の影響のために、個々の電子の軌道対称性には不定性がある。原子の場合は、各電子の軌道角運動量は良い量子数ではない。これは古典力学において、ある惑星の運動が別の惑星の引力の影響で、厳密にはケプラーの法則には従わないのに対応している。例えば、海王星の発見(1846年)は、天王星の軌道における摂動の観測に端を発している。では、量子力学の場合、電子間の相互作用は対称性にどのような影響を与えているのか?この疑問が、本研究の動機の一つである。

(2) 原子・分子の理論計算においても、定量的予測を目指すなら、平均場近似を超えた取り扱いが必要となる。それらは、配置換相互作用または電子相関を考慮した取り扱いと呼ばれる。一方で、電子相関が実験で観測されることは稀である。例えば、計算上は「相関エネルギー」という量があり、平均場近似で計算したエネルギーと正確なエネルギーの差として定義されている。この場合、前者のエネルギーを実験で測定できないので、その差である相関エネルギーは測定できる量ではない。

(3) 原子・分子のイオン化では、衛星線(サテライトバンド)と呼ばれる、弱い遷移が観測される。あるいは、非クーブマンス型と呼ばれる、平均場近似では説明できない遷移も観測されている。その一部は、電子相関が原因だと理解されている。しかし、この場合、電子相関の寄与は独立しており、量子力学に特有の干渉効果がない。そのため、信号強度は弱く情報量も限られている。このことは、軌道の可視化を超えて、多電子波動関数を可視化しようとした場合に大変不利である。

(4) 近年、レーザー光の最高強度が強くなるにつれて、多光子遷移などの非線形過程が観測されている。また、多光子遷移を利用した新しい物理量の探索も盛んに行われている。1970年代以降、二光子遷移と分子の対称性の関係の研究はされてきた(文献)。一方で、終状態がイオン化連続状態である、二光子イオン化過程と分子の対称性の関係の研究は、1980年代頃から現在にいたるまで研究が続いている(文献、など)。一般に、光電子分光は遷移の選択性が低いため解釈が難しい場合が多い。そのため、レーザー偏光の対称性を利用して情報を増やすことは重要な課題の一つである。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、電子相関を考慮してはじめてゼロでなくなる新しい物理量を発見し、それをできる限り容易に観測できる実験方法を提案することである。

(2) 光イオン化過程については、イオン化の始状態、終状態のいずれかが縮退していなければ、光電子角度分布の対称性には影響を与えない。よって、縮重電子状態をもつような、比較的対称性の高い分子が研究対象となる。

(3) 単純に考えると、研究対象としては、原子が最適だと思われる。しかし、原子の場合は、「電子相関を考慮して初めてゼロでなくなる物理量」というのを、うまく定義できないことが分かった。これは、原子(あるいは対称性の高い分子)の場合、三重以上の縮重電子状態を持つことが原因である。そこで、研究対象性は二重縮重電子状態をもつ分子に限定する。

(4) 平均場近似では、電子の軌道を分子の対称性にもとづく記号で分類できる。例えばある電子は a_1 軌道に収まっていると表現できる。電子相関を考慮すると、 a_1 軌道に存在すると同時に、 e 軌道にも存在するという状況が生じる。このような状況では、その二つの軌道の間での干渉効果を観測できる可能性がある。図1には、3回対称軸を持った分子のリードベリ状態のイオン化過程を示した。 $3s(a_1')$ リードベリ状態と $3p(e')$ リードベリ状態は、全体としては同じ対称性(E')に属している場合、互いに混ざり合う。二つの電子配置は、自然な状態でコーヒーレントであり、干渉効果が期待できる。この干渉効果が存在する条件を探すことも目的とした。

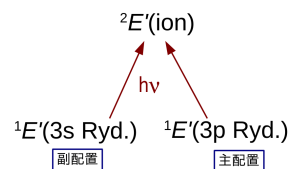


図1 イオン化における電子配置間の干渉

3. 研究の方法

(1) 縮重系の光電子角度分布では、複数の対称軌道が関与し、それらの寄与が量子力学的に干渉する。干渉は、数式上では交差項で表現される。本研究ではまず、交差項がどのような条件(光の偏光など)で存在するのかを、群論にもとづいて明かにする。次に、交差項が存在する場合に、その大きさを電子状態計算で見積り、観測可能性を判断する。シクロプロパン(点群 D_{3h})を計算対象とする。連続状態における電子相関(自動イオン化)無視した。また、イオン化過程では、分子の対称性は変わらないと仮定した。

(2) 光電子角度分布は、三次元極座標表示で表現できる。また、それを球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ で展開したときの展開係数 B_{lm} は異方性因子と呼ばれる。電子相関を考慮しないと

きにはゼロになる異方性因子を探し、干渉効果の有無を調べる。

(3) 電子相関の影響が観測できる程度のものかどうかを調べるために、光電子角度分布および異方性因子の計算を行う。束縛状態の電子状態は、多参照配置換相互作用法で計算する。イオン化連続状態は、多重散乱法で計算し、イオンの波動関数と合わせて多電子波動関数を構成する。

4. 研究成果

(1) 【一光子イオン化】

図1にあるように、電子相関を考慮したイオン化では、複数の電子配置間の干渉があり得る。しかし実際にイオン化の行列要素を調べると、空間に固定された分子の1光子イオン化では、干渉効果が存在しないことが分かった。図2は、シクロプロパンの3p リュドベリ状態の光電子角度分布の計算例である。三回軸方向での強度は、電子相関を考慮するとゼロでなくなる物理量の一つである。これは3s リュドベリ状態が混じったことによる効果ではあるが、衛星線と同じインコヒーレントな効果である。図2では、光電子角度分布の全体を表示していないが、全体では三回の対称性は保持されている。対称性の保持に関しては、光の偏光方向から考えると当然の結果といえる。

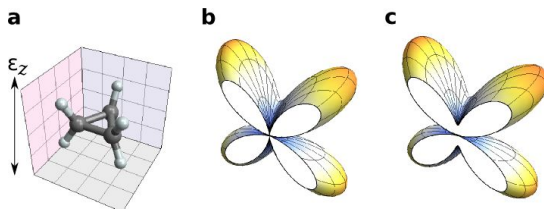


図2 分子固定系、一光子イオン化での光電子角度分布。(a) 電子相関なし (b) と電子相関あり (c) の場合の光電子角度分布の三次元極座標表示。

(2) 【二光子イオン化と干渉効果】

以下の ~ では、電子配置間の干渉効果が存在することを確かめることができた。干渉効果の観測は、二つの電子配置間の相対位相を観測したことになっている。そのため、多電子波動関数の可視化に向けた第一歩となると期待できる。

分子固定系における直線偏光二色性

二光子イオン化で、偏光の方向を分子の対称性を崩すように選ぶと、電子配置間の干渉効果を光電子角度分布においてみる事ができることが分かった。図3は、シクロプロパンの3p リュドベリ状態の、二光子共鳴イオン化における、光電子角度分布である。電子相関を考慮した場合に明らかに、三回軸対称性が消失している。三回軸対称性が消失すること自体は、光の偏光を考えるとむしろ自

然である。電子相関を考慮しない場合に、三回軸対称性が保持していることには、説明が必要である。数学的には、 D_{3h} 点群のクレブシュ-ゴルダン係数を使って証明することができた。物理的には、イオン化光の偏光の情報はすべて、残されたイオンの電子状態の偏りとして保存されていることが原因である。

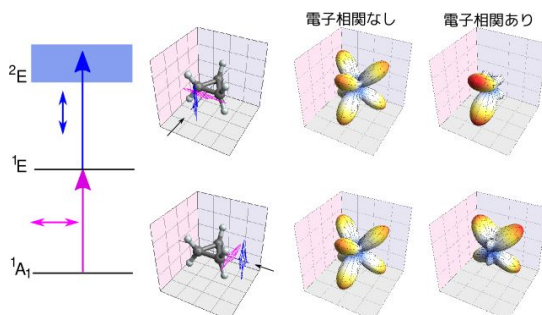


図3 分子固定系、二光子イオン化による光電子角度分布。直線偏光のみを使った場合。

分子固定系における円偏光二色性

図4も、シクロプロパンの3p リュドベリ状態の、二光子共鳴イオン化における、光電子角度分布であるが、励起光の偏光は円偏光とした。この場合は、電子相関を考慮することで、左右の対称性が崩れている。これまでに円偏光を使ったイオン化スキームは一段階イオン化と二段階イオン化の二つがあり、どちらの場合も、光電子角度分布における左右の円偏光での違いが観測される(以下、この現象を CDAD と呼ぶ)。ただし、一段階の場合はキラルな分子に限定される。二段階の場合は直線偏光励起で分子軸を整列させ、円偏光でイオン化することで、アキラルな分子に関しても CDAD が観測される。本研究では、励起光に円偏光を利用した新しい共鳴二光子イオン化スキームでも CDAD が発現することを示すことができた。

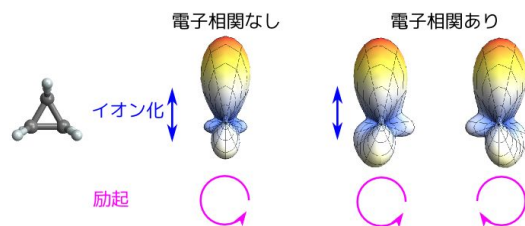


図4 分子固定系での二光子イオン化による光電子角度分布。励起光に円偏光を使った場合。

直線偏光二色性の回転軸平均

分子を完全に固定することは、実験的には容易ではなく実験例も少ない。一方、ある軸のみを固定して、その軸の回りは平均を取るような実験の方が例は多い(文献)。図3に対応する、回転軸平均を取った光電子角度分布が図5である。この場合も、電子相関を考

慮することで、対称性が低下している。電子相関を考慮しない場合は、完全な回転対称であることを、式で証明することができた。

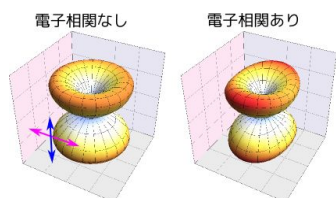


図5 図3の回転軸平均

ただし、直線偏光のみを使った場合、気体分子のように完全にランダムな整列状態に対する光電子角度分布は、電子相関による対称性の低下は存在しないことがわかった。

実験室系における円偏光二色性

シクロプロパン分子の、3s リュードベリ状態経由のイオン化では、分子が完全にランダムな整列状態であったとしても、円偏光を使えば、電子相関の影響が存在する。また、二つの電子配置間のコヒーレントな効果であることも証明できた。実験的には、事前に分子を整列させる必要がないので、分子固定系の実験に比べてはるかに容易であると考えられる。

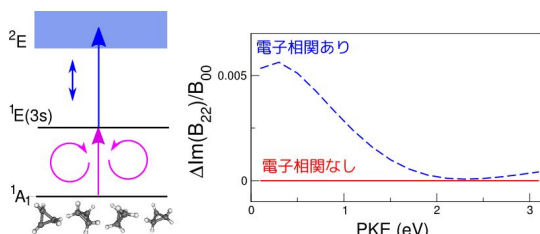


図6 ランダムな整列状態（気相の状態）の分子についての、円偏光を利用したイオン化スキーム。図4で完全に回転平均を取ったものに相当する。右はシクロプロパンのCDAD 異方性因子のエネルギー依存性

(3)【円偏光二光子イオン化とキラル分子】

本研究では、電子相関の影響(複数の電子配置間での干渉効果を含む)を光電子角度分布上で確認する実験手法を検討してきた。光電子角度分布は、固定された分子およびランダムな整列状態の分子両方で観測可能である。ただし、後者の実験が容易であり、実現可能性が高い。一方で、円偏光を利用した光電子角度分布の実験例は少なく理論研究も限られている。そこで、円偏光を利用したイオン化過程のメカニズムを検討し、他分野への応用可能性をしらべた。

その結果まず、この励起過程のメカニズムは、ハイブリッド遷移(複数の回転軸に遷移モーメントの成分がある遷移)を利用した分子整列状態を作るところが鍵となっていることが判明した。ハイブリッド遷移の利用というのは、キラルな分子の観測における廣

田の方法と同様である(文献)。廣田の方法ではマイクロ波分光を利用している。キラルな分子の観測は、一般的には円二色性を測定するが、感度を上げて気相への応用可能性が近年複数のグループで検討されている。円偏光による一光子イオン化でも分子のキラリティを区別できるが、実際の信号は弱いことが知られている。

そこで、二光子イオン化を利用してキラルな分子の観測が可能かを計算で確認した。計算の結果、たしかに円偏光を使った二光子過程の光電子角度分布を測定すれば、キラルな分子を区別できることがわかった。さらに、ハイブリッド遷移を使わない、直線偏光励起および円偏光イオン化過程に比べ、ハイブリッド遷移を使う円偏光励起の方が、感度が良いことを示唆する結果が得られた。

分子の左右のキラリティで光電子角度分布が違うということは、方向によってエナンチオマーの一方の組成に偏りが生じることを意味している。このことから、宇宙化学において、円偏光光源によるエナンチオマーの選択的生成という可能性が指摘されている(文献)。可能性としては、多光子過程がそのメカニズムを促進していることも有り得る。

また、実験室の化学において、生体分子を含むキラルな分子の多くは液体中に存在している。キラルな分子の観測の感度が多光子イオン化で上がるのであれば、液体の光電子分光(文献)などにも、適用できる可能性もある。

<引用文献>

- W. M. McClain, Excited State Symmetry Assignment Through Polarized Two-Photon Absorption Studies of Fluids, *J. Chem. Phys.*, Vol. 55, 2789-2796 (1971)
- 繁政 英治, 柳下 明, 新しい軟X線分子分光, *日本物理学会誌*, Vol. 50, 27-32 (1995)
- Yoshi-ichi Suzuki, Tamar Seideman, Mapping rotational coherences onto time-resolved photoelectron imaging observables, *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, 234302 (2005)
- Eizi Hirota, Triple resonance for a three-level system of a chiral molecule, *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, Vol. 88, 120-128 (2012)
- M. Tia, et al., VUV Photodynamics and Chiral Asymmetry in the Photoionization of Gas Phase Alanine Enantiomers, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 118, 2765-2779 (2014)
- Yoshi-ichi Suzuki, et al., Effective attenuation length of an electron in liquid water between 10 and 600 eV,

Phys. Rev. E, Vol. 90, 010320 (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Yoshi-ichi Suzuki, Toshinori Suzuki,
Linear and circular dichroism in
photoelectron angular distributions
caused by electron correlation, Phys.
Rev. A, Vol. 91, 053413 (2015),
DOI: 10.1103/PhysRevA.91.053413,
<http://journals.aps.org/pr/kaleidoscope/pr/91/5/053413>

〔学会発表〕(計 8件)

鈴木喜一, キラル分子の光電子角度分布
円二色性, 原子衝突学会, 2015年9月,
首都大学東京 南大沢キャンパス(東京・八王子)

鈴木喜一, アキラル分子の多光子イオン
化光電子角度分布における円二色性, 分
子科学討論会, 2014年9月, 広島大学 東
広島キャンパス(広島・東広島)

Yoshi-ichi Suzuki, Electronic dynamics
of molecules and solutions studied by
photoelectron spectroscopy,
Stereodynamics, 2014年8月 St.
Petersburg (ロシア)

Yoshi-ichi Suzuki, Symmetry breaking
of molecular frame photoelectron
angular distributions by electron
correlation, Gordon Research
Conference Photoionization and
Photodetachment, 2014年2月, Galveston
(アメリカ)

Yoshi-ichi Suzuki, Symmetry breaking
of photoelectron angular distribution
by electron correlation, Workshop for
Chemical dynamics studied using
advanced light source, 2014年1月,
京都大学 益川ホール(京都府・京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 喜一 (Suzuki, Yoshi-ichi)

北海道医療大学・薬学部・講師

研究者番号: 10415200