

## 内殻励起ダイナミクスに対する Wavelet 変換を用いた解析

大塚 教雄、中井 浩巳

早稲田大学理工学部化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】1986年、仏国の Morin と Nenner らによる HBr のオージェ崩壊前の内殻励起状態での原子移動という新しい概念の実験報告以降、内殻励起状態の緩和過程を解明する研究が盛んに行われてきた。近年では、光電子またはオージェ電子と生成物の同時計測技術が確立し、固体表面吸着物や有機高分子表面からの解離生成物と共鳴内殻励起依存性が詳細に研究され、内殻励起状態での分子運動との密接な関係が示唆されている。内殻励起・内殻イオン化状態の寿命内で起こる大きな分子構造の変化は、脱励起後の分子の断片化・イオン化反応の理解に重要となってくる。内殻励起から電子緩和までの時間スケールは、一般に数 10 フェムト秒オーダーの超高速緩和であるため、そのダイナミクスを理解することは難しい。本研究では、約 100 フェムト秒内の内殻励起状態にある分子運動に焦点を絞り、*ab initio* 分子動力学法 (*ab initio* MD) による計算とウェーブレット変換を用いた解析から内殻励起分子のダイナミクスに関する知見を報告する。

【方法】ウェーブレット変換は、マザーウェーブレットと呼ばれる基底関数によって、時系列を切り出した時の信号の大きさを示すものである。解析対象となる時系列  $x(t)$  とマザーウェーブレット  $\psi(t)$  によって、

$$W(t', s) = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \psi\left(\frac{t-t'}{s}\right) dt$$

と定義される。 $s$  と  $t'$  によってマザーウェーブレットの伸縮比、シフト量を決定することにより、基底状態 - 内殻励起状態の時間 - 周波数解析を行うことができ、ある周波数成分のエネルギーが特定の時間にどれだけ存在していたかを見ることができる。

【結果】 $\text{BF}_3$  分子の内殻励起ダイナミクスの結果を示す。*ab initio* MD 計算は、速度 Verlet 法に基づいたアルゴリズムを用い、内殻励起状態は CI-singles レベルで計算を行った。図 1 は、ポテンシャルエネルギーの時間発展を示している。 $t=0$  で基底状態から内殻励起状態へ励起される。内殻励起に伴い  $\text{BF}_3$  分子は平面構造からピラミッド構造への構造変化を示した。図 2 に速度自己相関関数のウェーブレット変換の結果を示す。横軸は時間軸、縦軸は振動数である。内殻励起状態におけるウェーブレット解析からは、100 fs 以内に  $500 \text{ cm}^{-1}$  から  $700 \text{ cm}^{-1}$  の振動数幅を見ることが出来る。特に 50 fs 付近で  $600 \text{ cm}^{-1}$  付近の振動ピークが見られ、これは  $A_1$  対称性の変角振動に対応し、内殻励起寿命内の大きな分子構造変化を支持する。また振動エネルギーの分布は、基底状態の  $E'$  対称性振動から内殻励起状態の  $E$  対称性、そして  $A_1$  対称性振動へと移動していることが見られた。発表当日は更に詳細な報告を行う。

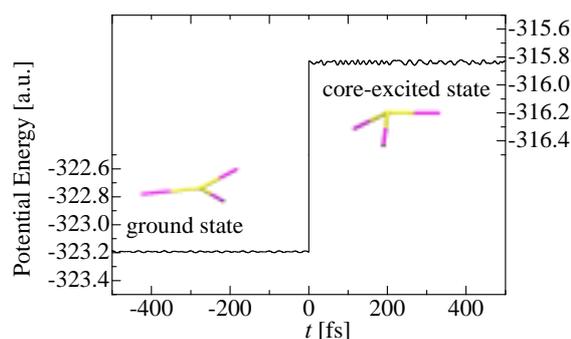


Fig 1. Time development of potential energy.

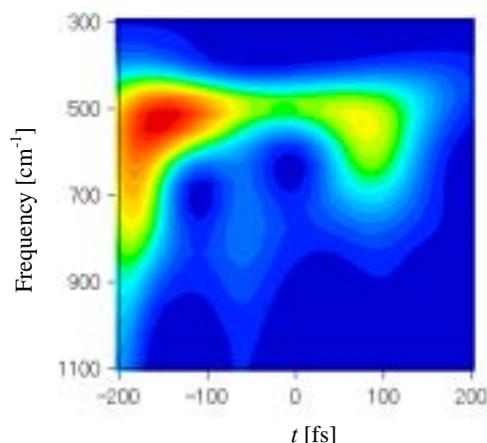


Fig 2. Time-frequency analysis by wavelet transform.