

(理研) ○鈴木喜一, 鈴木俊法

【序】

光イオン化ダイナミクスは光イオン化の遷移双極子行列要素(複素数)で完全に記述される. ここでは, 光電子角度分布から, それらを決定すること(完全実験)を目的とした. これまで時間依存光電子画像観測法¹による完全実験²では, イオン化する軌道の対称性は分かっているとし, かつ Underwood-Reid の定式化³が使われ, 分子軸周りの整列は考えられていなかった. また光イオン化動力学因子としては, a_{KLQ} 係数が定義されていたが, それらの間には線形従属性が複数あり, 冗長な情報が含まれている. そこで, 本研究では光の強度が十分弱い摂動論的な領域において, 任意の偏光, 任意の分子配向を考慮して光電子角度分布の一般式を導き⁴, 独立な観測量の個数, 軌道対称性および量子欠損理論との関係を明らかにした.

【理論】

分子の向きをオイラー角 ($\hat{R} \equiv \{\phi, \theta, \chi\}$) で指定すると, 三次元の分子軸分布は次の様に展開できる.

$$P(\hat{R}) = \sum_{KQ\Lambda p} \tilde{A}_{KQ\Lambda p} S_{KQ\Lambda p}(\hat{R}) \quad (1)$$

$\tilde{A}_{KQ\Lambda p}$ は分子軸の有効整列因子, $S_{KQ\Lambda p}(\hat{R})$ は対称化された回転行列である. そこからの, 光電子角度分布は, 実験室系での光電子の方向を (θ_k, φ_k) として, 球面調和関数 $Y_{LM_L}(\theta_k, \varphi_k)$ で展開される. 具体的に, 次の公式が得られた.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{LM_L} \sum_{KQ} \sum_{k, q, \gamma} \sum_{\Lambda p} (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} K & L & k_\gamma \\ Q & -M_L & q_\gamma \end{pmatrix} \rho_{k, q, \gamma}^\gamma \tilde{A}_{KQ\Lambda p} b_{KLk, \Lambda p}(E) Y_{LM_L}(\theta_k, \varphi_k) \quad (2)$$

(:::)は 3j 記号, $\rho_{k, q, \gamma}^\gamma$ はプローブ光の state multipole である. E は光電子の運動エネルギーで, 係数 $b_{KLk, \Lambda p}(E)$ はイオン化の遷移双極子行列要素 (J_{lks}) のエルミート二次形式で与えられる. l, k は連続状態の波動関数の角運動量と, その分子軸への射影成分, s は双極子演算子の成分 $s = 0, \pm 1$ である.

分子整列が等方的な場合, いわゆる光電子異方性パラメーターが(2)から, 次のように得られる.

$$\beta(E) = -\sqrt{2} \frac{b_{02200}(E)}{b_{00000}(E)} \quad (3)$$

a_{KLQ} 係数なども $b_{KLk, \Lambda p}(E)$ で表現できる. また, 極限的な場合として, (1)式が δ 関数的な分布を表す時, 対応する(2)は, 分子を空間に固定したときの光電子角度分布を表現している.

【結果】

ここで, 光電子散乱波を部分波で展開したとき, その角運動量の最大値が l_{\max} である場合を考える. 対称性のない(点群 C_1)分子では, $b_{KLk, \Lambda p}(E)$ はすべて一次独立であることを, $l_{\max} = 0, 1, 2$ の場合について確かめた. 分子に対称性がある場合, 例えば, C_s 点群分子の場合, 選択則から,

$$L + \Lambda = \text{奇数} \Rightarrow b_{KLk\Lambda p} = 0 \quad (4)$$

が導かれる. これは, イオン化する軌道の軌道対称性 (a' か a'') によらない. さらに, (4)とは別に, a' 軌道, a'' 軌道それぞれに, 次のような, $b_{KLk, \Lambda p}(E)$ 係数の一次結合が零になることが分かった.

$$z'(E) = \sum_{K=\text{even}} \sum_{L=\text{even}}^{K+2} [t_{KL} b_{KL000}(E) + u_{KL} b_{KL200}(E)] = 0 \quad (a') \quad (5)$$

$$z''(E) = \sum_{K=\text{even}} \sum_{L=\text{even}}^{K+2} [v_{KL} b_{KL000}(E) + w_{KL} b_{KL200}(E)] = 0 \quad (a'') \quad (6)$$

t_{KL} , u_{KL} , v_{KL} , w_{KL} は 3j 記号などで与えられるエネルギーによらない実の定数である.

【固有値解析】

観測量である $b_{KLk, \Lambda p}(E)$ 係数は J_{lks} に関してのエルミート二次形式で与えられることから、固有値展開することができる。ここで、固有値の分布が重要である。全ての固有値が縮重していれば、観測値から自明な情報しか得られない。逆に最大(最小)固有値が縮退せず、かつ観測値が最大(最小)固有値に一致すれば、対応する固有ベクトルが求める遷移双極子モーメントを完全に決定する。分子が等方的に分布しているときに測定できる観測量は $\beta(E)$ のみであるが、対応する最大(最小)は縮重している(図 1a)。一方、分子が整列した場合は b_{24200} などが得られ、対応する最大(最小)固有値は縮退していない(図 1b)。このことから、分子整列の効果が観測量の個数を増やすだけではないことが分かる。また、

J_{lks} の位相部分が既知の場合にも固有値の縮重が解ける(図 1c)。位相部分は、量子欠損理論から事前に知る事が可能である。

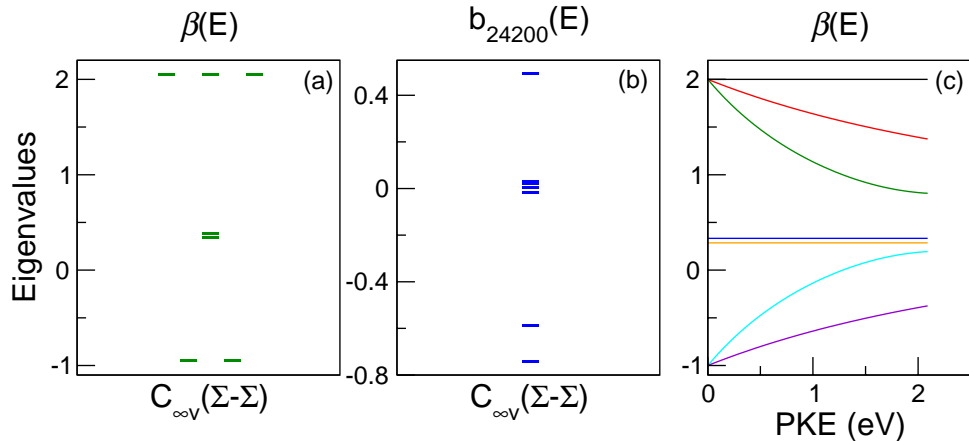


図1: 線形分子の Σ 状態から Σ 状態への光イオン化の場合の固有値の分布($l_{\max}=3$).

【軌道対称性】

式(5)または(6)によれば、光電子角度分布から軌道対称性を判定することが可能であることがわかる。

ただ、(5)と(6)には、無限和が含まれているが、実験的には、例えば $(n+1)$ REMPI 過程では、 $K \leq 2n$ に限定される。そこで、アデニン分子を例に取り、CMSX α 法で J_{lks} を計算し、(5)式の $K_{\max} = 2n$ 依存性を調べた(図 2)。 $n \geq 1$ のとき、 $E = 2 \sim 3$ eV では、 $z'(E)$ が零から大きくずれているので、軌道対称性が a' ではない、つまり π 軌道であると判定できる。この数値計算は RSCC システム (RIKEN Super Combined Cluster) を使って行われた。

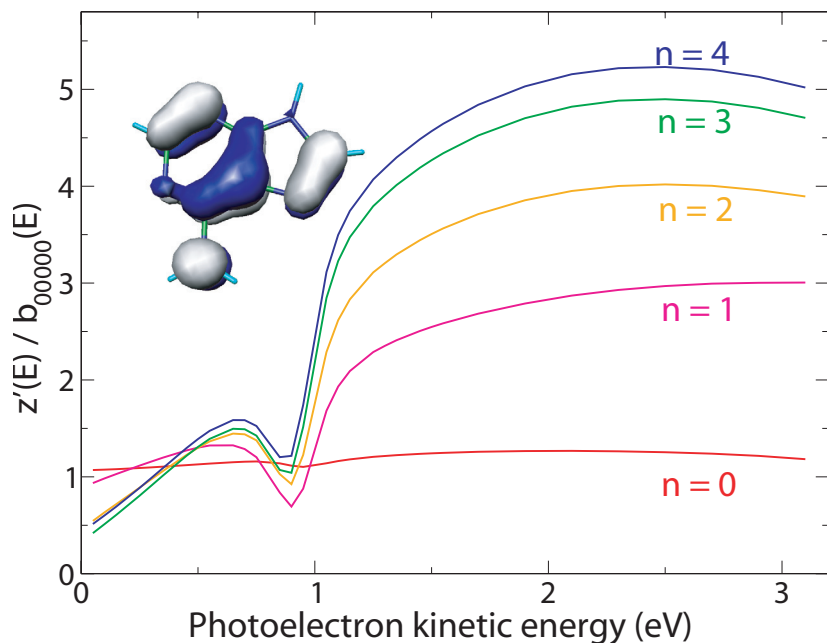


図2: アデニン, HOMO の $z'(E)$ の部分和のエネルギー依存性. $b_{00000}=1$ で規格化.

参考文献

- ¹ Toshinori Suzuki, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, 57, 555-592
- ² M. Tsubouchi and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 8846
- ³ (a) K.L. Reid and J.G. Underwood, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 3643, (b) J.G. Underwood, K.L. Reid, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 1067,
- ⁴ Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, *Mol. Phys.*, **2007**, accepted.