

4A11

SF₆の電子運動量分布における干渉効果の研究

(東北大・多元研) ○渡邊 昇、山崎 優一、高橋 正彦

Interference effects in electron momentum density distributions of SF₆

(IMRAM, Tohoku University) ○Noboru Watanabe, Masakazu Yamazaki, and Masahiko Takahashi

【序】 フロンティア軌道理論が端的に示すように、反応性などの分子の性質の多くは特定の分子軌道の形状やその位相によって決まる。このため、分子が有する性質の起源を明らかにすべく、分子軌道そのものを観測しようという試みが以前よりなされてきた。中でも電子コンプトン散乱の発展形である電子運動量分光(EMS)は、40年以上もの歴史をもつ。電子衝撃イオン化で生じた二つの電子を同時計測する本分光によれば、位置空間とフーリエ変換の関係にある運動量空間において分子軌道を可視化できる。フーリエ変換の性質から位置空間でブロードに広がった軌道は運動量空間で局在するため、EMSは、化学反応を支配する、分子の外側に大きく広がった軌道に鋭敏であるという特徴をもつ。運動量空間において波動関数を観測するこうした利点により、EMSは分子の電子状態研究における強力かつユニークなツールとして長く利用されてきた。

運動量空間波動関数 $\psi(\mathbf{p})$ の有する更なる特色として、構成原子の位置情報を含む位相因子の存在が挙げられる。フーリエ変換で導入されたこの位相因子に起因した干渉効果により、電子運動量分布 $|\psi(\mathbf{p})|^2$ にはbond oscillation (BO)と呼ばれる振動構造が現れる。BOは分子の原子配置に加え、波動関数の位相をも反映した特徴的な干渉パターンを示す。このため、その振動構造を解析することで通常的手法では測定が困難な波動関数の位相に対しても実験的なアプローチが可能となり、分子軌道イメージング法としてのEMSの更なる飛躍が期待できる。しかしながら、BOの存在は古くから予測されていたものの、その測定はCF₄を対象とした最近の実験[1]で初めて実現されたものであり、BOの研究例[2, 3]は極めて少ない。そこで本研究では、BOを利用した分子軌道の位相決定法の確立に向けた基盤構築を目的に、SF₆の非結合性軌道を対象としたEMS実験を行った。実験より得られた運動量分布に基づき、分子軌道を構成するF 2p軌道の配向方向と干渉構造の関係について調べたので報告する。

【実験】 EMSは、高速電子衝撃イオン化で生成した散乱電子と電離電子のエネルギー E_1 , E_2 および運動量 \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 の相関を測定する実験手法である。散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、束縛エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 \mathbf{q} をともに決定することができる。

$$E_{\text{bind}}=E_0-E_1-E_2, \quad \mathbf{q}=\mathbf{p}_0-\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2 \quad (1)$$

ここで、 E_0 と \mathbf{p}_0 は入射電子のエネルギーと運動量を表す。大きな運動量移行を伴うコンプトン散乱条件下において、以上の散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突とみなせ生成イオンは傍観者として振舞う。そのため、電離電子がイオン化以前に有していた運動量 \mathbf{p} は、生成イオンの反跳運動量 \mathbf{q} と大きさが等しく向きが反対である($\mathbf{p} = -\mathbf{q}$)。これらの関係を用いることで、特定の電子軌道に対する運動量分布を測定することができる。

実験は、画像観測型EMS装置[4]を用い、入射電子エネルギー1.2 keVで行った。電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しく、入射電子ビーム軸に対してともに45°方向に放出されたものを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさは、検出二電子間の方位角差 ϕ を用いて、 $p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\phi/2))^2}$ で与えられる。

【結果と考察】 実験より得られた SF₆ の束縛エネルギースペクトルを図1に示す。1t₁ から 1t_{2g} までの5つの軌道は、F 2p 原子軌道より構成される非結合性の軌道である。これら非結合性軌道の寄与を抜き出すため、ガウス関数を用いた波形分離を行った。同様の波形分離を各 φ_i において実行し、軌道毎のイオン化強度を p の関数としてプロットすることで電子運動量分布を求めた。

実験結果を解析するため、以下のモデルを導入する。本研究で対象とする非結合性軌道 ψ(r) は、F 2p 原子軌道の線形結合として、次式で近似できる。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \sum_{i=1}^6 c_i \chi_{2p}(\mathbf{r}_i) \left[\sum_{m=-1}^1 a_{i,m} Y_{1,m}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] \quad (2)$$

式中の χ_{2p}(r_i) は i 番目の F 原子に中心をおく 2p 軌道の動径成分であり、その方向は l = 1 の球面調和関数 Y_{1m} にかかる係数 a_{i,m} により規定される。ここで、(2) 式のフーリエ変換より ψ(p) を求め、電子運動量分布の表式を導出した。

$$\sigma_{EMS} \propto |\phi_{2p}(p)|^2 \left[1 + \sum_{j \neq k} \{ C_{jk}^0 j_0(pR_{jk}) + C_{jk}^2 j_2(pR_{jk}) \} \right] \quad (3)$$

(3) 式が示すように、非結合性軌道の運動量分布は、2p 軌道の運動量分布 |φ_{2p}(p)|² と干渉項の積で与えられる。なお、干渉項を構成する j₀(pR_{jk}) と j₂(pR_{jk}) は、それぞれ 0 次と 2 次の球ベッセル関数であり、j 番目と k 番目の F 原子間の距離 R_{jk} を反映した振動構造を与える。

以上のモデルに基づき、電子運動量分布の実験値と |φ_{2p}(p)|² の理論値との比から干渉項を求めた。例として、3e_g と 1t_{2g} 軌道の結果を図 2 に示す。図中の実線は、DFT 計算より求めた理論値である。図から、実験結果は明確な振動構造を示しており、BO の測定に成功したことが分かる。以上の結果は、理論計算とも矛盾がない。また、二つの軌道の干渉構造を比較すると、振動の周期は互いに類似であるものの、振動の位相は大きく異なっている。同様の傾向は他の非結合性軌道でも見られた。軌道形状に応じた振動構造の変化は、(3) 式中の係数 C_{jk}⁰ と C_{jk}² が 2p 軌道の配向方向に依存することに起因する[1]。講演では、測定より得られた干渉構造と分子軌道パターンとの関係について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe, X. Chen, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **108**, 173201 (2012)
- [2] Z. Zhang, X. Shan, T. Wang, E. Wang, and X.-J. Chen, Phys. Rev. Lett. **112**, 023204 (2014).
- [3] M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, and M. Takahashi, Phys. Rev. A **90**, 052711 (2014).
- [4] M. Takahashi *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen. **141**, 83 (2004).

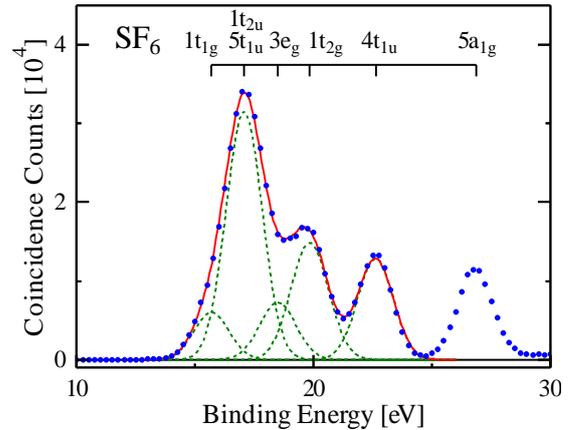


図 1 : SF₆ の束縛エネルギースペクトル

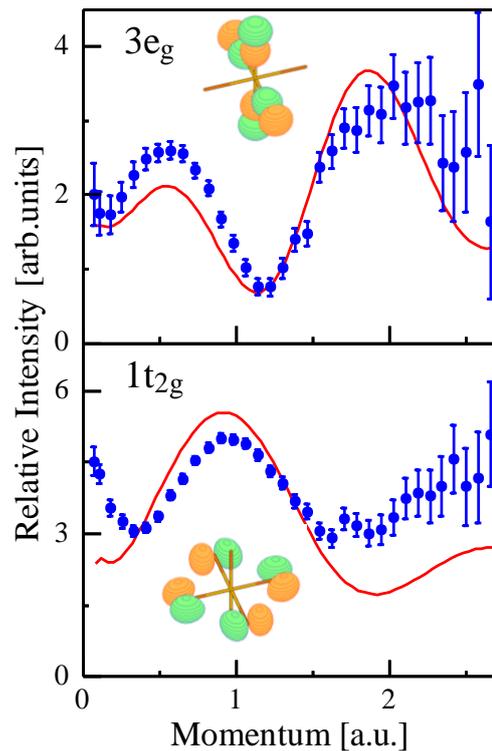


図 2 : 3e_g と 1t_{2g} 軌道の bond oscillation

時間分解電子運動量分光によるトルエンの S_1 電子状態(東北大多元研¹, 中国科学技術大²) ○山崎優一¹, 唐亜国^{1,2}, 高橋正彦¹The S_1 electronic state of toluene studied by
time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy(IMRAM, Tohoku Univ.¹, USTC²) ○Masakazu Yamazaki¹, Yaguo Tang^{1,2}, and Masahiko
Takahashi¹

【序】 我々は、化学反応とは物質内電子の運動の変化が先導して起こる原子核配置の変化であると定義づけ、反応を駆動する電子運動量の変化そのものをスナップショット観測する次世代の化学反応可視化法の開発を進めている。本手法は、電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道ごとの電子運動量分布（運動量空間波動関数の二乗）を観測する電子運動量分光（EMS）[1]と、超短パルス電子線技術[2]とを高度に組み合わせ、フェムト秒ポンプレーザーによる化学反応開始からの遅延時間の関数として過渡状態の EMS 測定を行う手法であり、我々はこの手法を時間分解 EMS（TREMS）と呼ぶ[3]。現状ではデータの統計に大きな課題を残すものの、アセトン重水素置換体の S_2 ($n, 3s$)状態（寿命 13.5 ps）を対象とした TREMS 実験の成功により、短寿命分子の最外殻分子軌道のイメージングが原理的に可能であることを実証した[4]。本講演では、TREMS の有効性をさらに示すために、より寿命の長い (~80 ns) トルエンの S_1 (π, π^*)状態に対して実験を行い、単一の電子励起状態からのイオン化に関する電子束縛エネルギーおよび電子運動量分布について得られた結果を報告する。

【実験】 実験は、我々が最近開発した TREMS 装置[3]を用いて行った。フェムト秒レーザーの出力（800 nm, 0.8 mJ, 120 fs, 5 kHz）の三倍波（267 nm）を二分し、一方はポンプ光 (~16 μ J, 2.5 kHz) としてトルエンの S_1 状態を生成するのに使い、他方はフォトカソード型電子銃に照射して超短パルス電子線の生成に利用した。このとき、時間幅約 1 ps の電子パルスが 4 つないし 8 つ連なったパルス列として電子線を発生させることで、パルス内の空間電荷効果の影響を増大させることなく電子線強度を増加させ、信号強度の向上を図った。なお、パルス列の両端のパルス間の時間間隔は約 2 ns であり、 S_1 状態の寿命と比べて無視できるほど小さい。ポンプ光による光励起から 6 ns の遅延時間の後に、電子パルス列による EMS 実験を行った。EMS 実験は、大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) の運動学的完全実験であり、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、EMS 断面積を標的電子の束縛エネルギー E_{bind} とイオン化前の運動量の大きさ p の関数として測定できる。その際、ポンプ光の繰り返し周波数をプローブ電子パルス列のそれに対して半減させることで、 S_1 状態のトルエンを含む EMS データ (Laser on) と、含まない従来の EMS データ (Laser off) を同じ実験条件で交互に繰り返し積算し、それらデ

ータの差スペクトルとして TREMS データを得た。

【結果】 図1は、TREMS データセットを p 軸に沿って足し合わせて E_{bind} 軸に射影した、電子束縛エネルギースペクトル (BES) の実験結果および SAC/SAC-CI 法による計算結果である。統計やエネルギー分解能 (4.5 eV) には改善の余地を大いに残すものの、俯瞰的な特徴から見てすぐに、 S_1 励起状態トルエンの BES は S_0 基底状態トルエンのそれとは全く異なっている様子がはっきりとわかる。すなわち、 S_0 の BES では、outer valence 軌道からのイオン化バンドのピークが約 14 eV 付近に現れるのに対して、 S_1 の BES では約 17 eV 付近と高エネルギー側にシフトしており、SAC-CI による計算結果もこの実験結果を強く支持している。

以上の実験結果は、 S_1 状態から遷移可能なイオン化終状態を考えることで定性的に理解できる。すなわち、 S_1 状態の $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起配置から 1 電子がイオン化する場合、終状態においてもやはり $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起を伴った

2-hole-one-particle 電子配置 $[(\text{occ.})^{-1}(\pi)^{-1}(\pi^*)^1]$ への遷移が主となる。したがって、 $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起エネルギーが中性状態とイオン化状態とで異なる場合、その差分だけ BES のバンド位置が変化することになる。SAC-CI 計算によると、イオン化状態における $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起エネルギーは約 7.5 eV と中性状態に比べて約 3 eV 大きくなることが示唆され、これにより実験結果を良く説明できる。このような励起エネルギーの変化は、イオン化により原子核電荷の遮蔽効果が弱まり、有効核電荷が増大したことによると推測できる。

以上のように TREMS により、単一の励起状態に対する BES を広範なエネルギー範囲 (0 ~ 30 eV) に亘って測定することに成功し、励起状態の最外殻軌道のみならず、ほかのより強く束縛された軌道をもそのイメージングが可能であることを実証した。講演では S_1 励起状態における電子運動量分布の予備的結果についても報告する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] 例えば、H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Science* **291** (2001) 458.
- [3] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 063105.
- [4] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Zhu, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 103005.

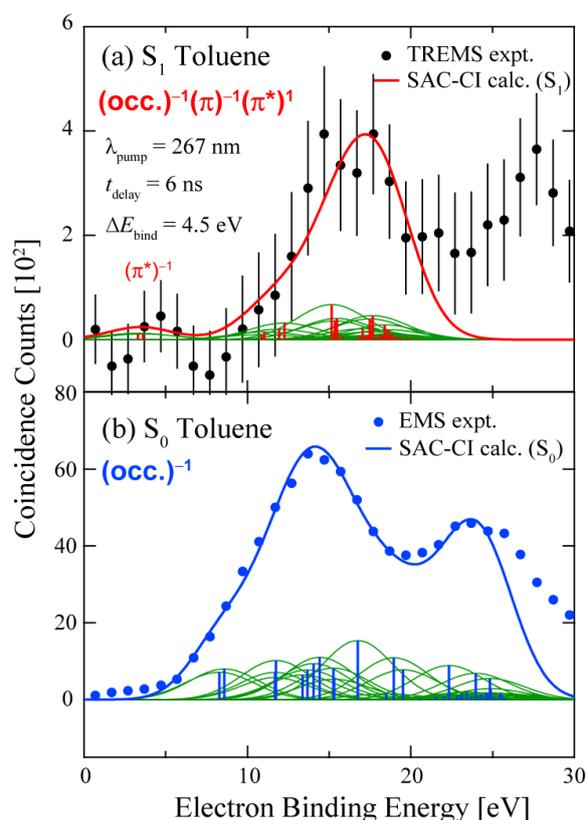


図1. トルエンの(a) S_1 状態および(b) S_0 状態からの TREMS BES と理論計算結果。

気相負イオンの光電子円二色性イメージング

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

Detecting chirality of gas-phase anions by imaging photoelectron circular dichroism

(The University of Tokyo) ○Ryuzo Nakanishi and Takashi Nagata

【序】光電子円二色性(photoelectron circular dichroism: PECD)測定は左円偏光(LCP)と右円偏光(RCP)での光電子放出角度分布の違いを検出する手法であり, 気相分子のキラリティーを高感度で識別することができる[1]. ランダムに配向した分子から円偏光励起によって放出される光電子の角度分布の CD 成分は, 入射光の進行方向からの角度を θ として

$$I_{PECD} = I_{LCP} - I_{RCP} \propto 2b_1 \cos \theta \quad (1)$$

で表される[2]. b_1 は PECD の異方性パラメーターである. 一般に, 標的分子がキラルな場合には $b_1 \neq 0$ となり, PECD は前方・後方散乱断面の非対称性として観測される. PECD の強度($=2|b_1|$)は電子脱離断面に対する CD 成分の比率に相当し, 電気双極子遷移に基づく量であるため, 光吸収円二色性($\approx 0.1\%$)に比べて一般的に 1 – 2 桁大きい. 例えば, 酸化プロピレンやその誘導体では 20 – 30%の PECD が観測される[3]. 近年, 光源や計測技術の向上に伴って, 中性の分子やクラスターの光イオン化における PECD が数多く報告されているが, 負イオンの光電子脱離を対象とした観測例はない. 負イオン及びクラスター負イオンの PECD 測定からは, キラリティーに対する分子間相互作用の影響やクラスターサイズ依存性に関する知見が得られると期待される. 本研究では, キラルなアルコールを前駆体として生成するアルコキシド負イオンについて PECD を測定した.

【実験】測定には光電子イメージング法を用いた. 試料 ROH を含んだ Ar ガスの超音速ジェットに電子線を照射し, 解離性電子付着によってアルコキシド負イオン RO^- を生成した. 得られた負イオンを質量選別した後, 355 – 266 nm のレーザー光を照射して光電子画像を測定した. レーザー光は $\lambda/4$ 波長板を通して円偏光とし, 真空チャンバー通過後の偏光状態をストークスパラリメトリーによって評価した. 何れの条件でも円偏光性のストークスパラメーター $|S_3| \geq 0.99$ を確認したうえで光電子画像を測定した. 左右円偏光で得た画像を解析して光電子スペクトルと異方性パラメーターを得た.

【結果】(S)-2 ブタノール(2-BuOH)から生成した(S)-2-BuO⁻の光電子画像(355 nm 励起)を図 1a に示す. LCP, RCP それぞれの画像では, レーザー光の進行方向に対する前方・後方散乱強度がわずかに非対称になっている. 画像の差分 (LCP – RCP) をとると, 前方・後方で符号

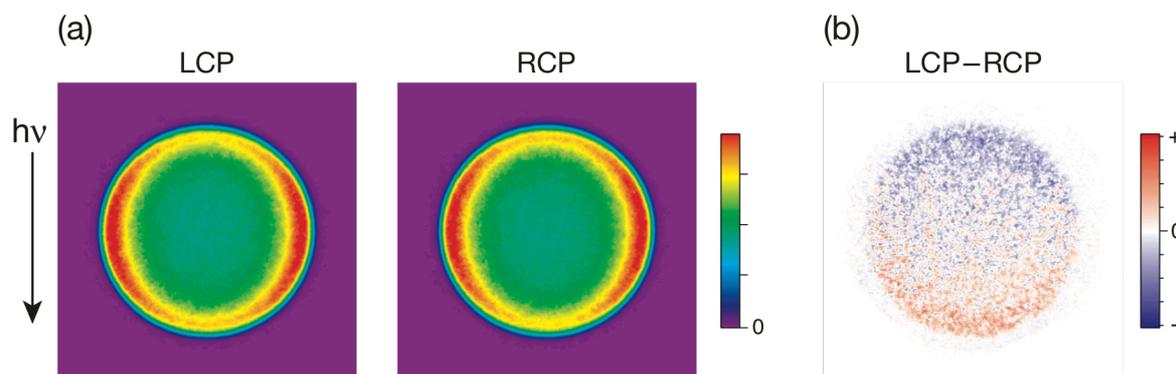


図 1. (a) (S)-2-BuO⁻の円偏光励起(355 nm)による光電子画像と(b) 差分画像

の逆転した，明瞭な非対称性が現れる(図1b)．画像解析によって得た光電子スペクトルと b_1 パラメーターを図2に示す．309, 266 nm 光での結果も併せて示した．光電子の運動エネルギーの上昇に伴って b_1 の値は ≈ 0.01 から徐々に増加し，1.6 eV 付近で ≈ 0.02 に達した後，緩やかに減少していく傾向が明らかになった．もう一方のエナンチオマーである (R)-2-BuO⁻ についての PECD 測定(355 nm)では，S 体とは前方・後方散乱の非対称性が反転した． b_1 パラメーターは負の値となり(図2)，2-BuO⁻ のキラリティーを明瞭に識別することができる．今回の測定では，最大で $2|b_1| \approx 0.04$ の PECD が得られ，負イオンに対しても PECD を数%のオーダーで観測できることが分かった．

図3aに示したアルコキシド負イオン，2-methyl-1-butoxide(2-Me-1-BuO⁻)及び3-methyl-1-pentoxide(3-Me-1-PeO⁻)のエナンチオマーについても PECD を測定し，2-BuO⁻ の結果と比較した．2-BuO⁻ は C-O 基の炭素原子がキラル中心となっており，他のイオンでは C-O 基とキラル中心炭素が C-C 結合の分だけ離れている．図3b,cに355 nm 励起での結果をまとめて示す．光電子画像(図3b)から，C-O 基とキラル中心炭素との距離が離れるにつれて PECD が消失していく様子がわかる．図3cに示すように，光電子の運動エネルギー分布はイオン種によって殆ど変わらないが， b_1 の値は(S)-2-BuO⁻ の 0.01 - 0.02 に対して，(S)-2-Me-1-BuO⁻ では 0.005 - 0.01 に減少し，(S)-3-Me-1-PeO⁻ ではほぼ 0 になっている．アルコキシド負イオンの余剰電子は C-O 部分(π^* 軌道)に主に局在しており，脱離電子の PECD は C-O 基近傍のキラル環境の変化に敏感に依存する．講演では，負イオン PECD に対するキラル・アキラル溶媒和の効果についても議論する．

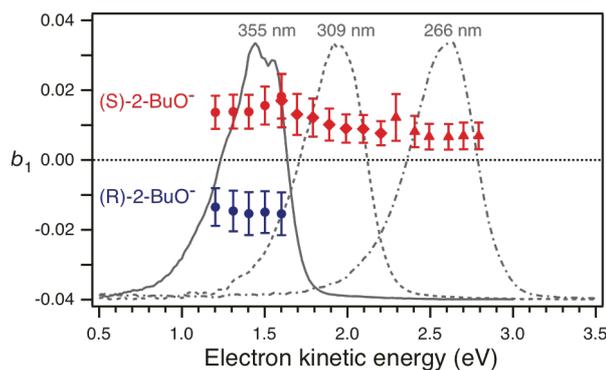


図2. b_1 パラメーターの光電子運動エネルギー依存性．各励起波長での光電子スペクトル(灰色)も併せて示した．

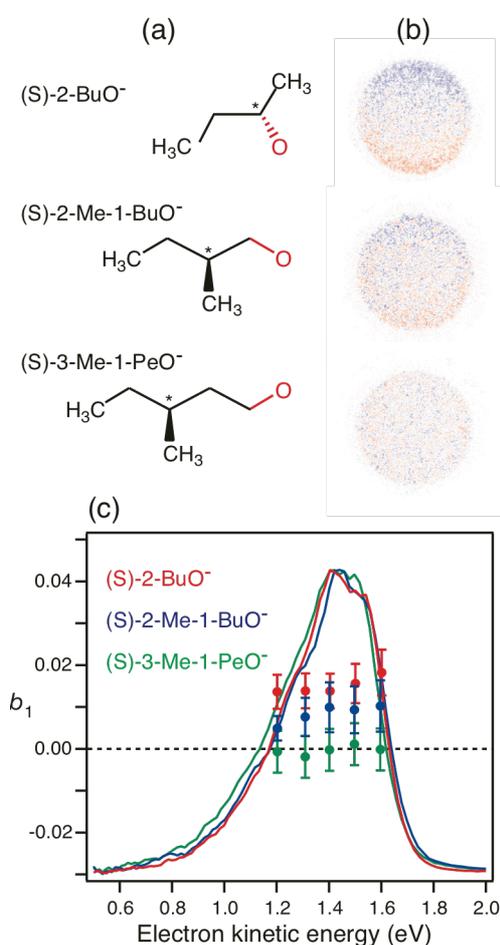


図3. (a)各アルコキシド負イオンの構造式と(b)光電子差分画像．(c)光電子スペクトル(実線)と b_1 パラメーター．

[1] M.H.M. Janssen and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 856 (2014).

[2] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **13** 1411 (1976).

[3] S. Daly, I. Powis, G.A. Garcia, H. S.-Lose, L. Nahon, *J. Chem. Phys.* **134** 064306 (2011), G.A.

Garcia, H. Dossmann, L. Nahon, S. Daly, I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 16214 (2014).

時間分解光電子分光による

1,2-ブタジエンの光化学反応ダイナミクスの研究

北大院工¹, 北大院理², 東工大・応セラ研³°飯窪亮¹, 藤原丈久¹, 関川太郎¹, 原渕祐², 佐藤壮太², 武次徹也², 萱沼洋輔³Dynamics of photochemical reaction in 1,2-butadiene
studied by time-resolved photoelectron spectroscopyDept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.², MSL Tokyo Inst. Tech.³°R. Iikubo¹, T. Fujiwara¹, T. Sekikawa¹, Y. Harabuchi², S. Satoh², T. Taketsugu², and Y. Kayanuma³

【序論】

分子は分子軌道(MO)ごとに異なるイオン化エネルギーを持ち、高光子エネルギーの光を用いた光電子分光は複数のMOを同時に観測できる。また、MOの電子分布は分子中の個々の化学結合と関連づけられる。故に、XUV超短パルス光をプローブ光とした時間分解光電子分光は化学反応中に起きる分子の構造変化(分子中の個々の化学結合変化)を詳細に観測でき、分子の光化学反応ダイナミクスを解明するのに新たな視点を与える。これは、これまで可視・紫外光により行われていた時間分解光電子分光と異なる特徴であり、新しい手法である。

【実験方法と目的】

我々は、光源としてTi:sapphireレーザー(800nm・30fs・1kHz)を用いて、その第2次高調波(400nm:3.1eV)をポンプ光とし、また、これまでに開発した時間遅延補償分光器により超短パルスかつ単一の次数(19次・42nm:29.5eV)の高次高調波をプローブ光とする時間分解光電子分光測定系を実現した。この系では18eV以上の広帯域の光電子スペクトルが測定可能なので、複数のMOの時間変化を同時に観測できる。

今回、我々は集積ジエン系分子である1,2-ブタジエン($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$)の光化学反応ダイナミクスに注目した。1,2-ブタジエンは、193nmの紫外光を照射されると、2つの光解離反応経路($\text{CH}_3+\text{C}_3\text{H}_3$, $\text{C}_4\text{H}_5+\text{H}$)があり、その反応分岐比($\text{CH}_3+\text{C}_3\text{H}_3 : \text{C}_4\text{H}_5+\text{H}$)は96 : 4である[1]。また、どちらの光解離反応も基底状態へ緩和した後に起こる[1]。そこで我々は、1,2-ブタジエンの光解離反応ダイナミクスおよび光解離反応が起こる前の基底状態へ緩和するダイナミクスを解明するために、高次高調波をプローブ光とする時間分解光電子分光測定系を用いてピコ秒領域およびフェムト秒領域でそれぞれ1,2-ブタジエンの時間分解光電子分光の研究を行った[2]。

【ピコ秒領域の実験結果と考察】

まず、1,2-ブタジエンとプロパギルラジカル(C_3H_3)の量子化学計算(LC-BOP/cc-pVDZ level)より求めたMOを図1 a),b)として示す。次に、1,2-ブタジエン、プロパギルラジカル、メチルラジカル(CH_3)の軌道エネルギーの量子化学計算結果(LC-BOP/cc-pVDZ level)および本実験結果として図2 a)~d)を示す。注目されるのは、MOごとに異なるダイナミクスを示す点である。図1 a),b)お

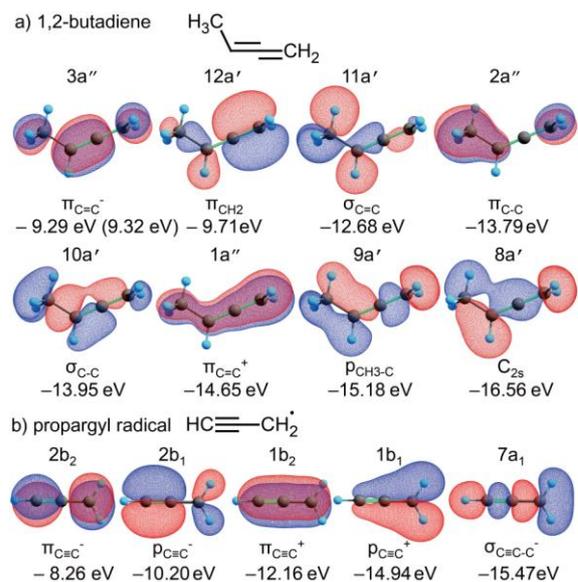


図1: (a) 1,2-ブタジエンと
(b) プロパギルラジカルのMOと構造型

よび図2 b),c)より, 最高被占有軌道(HOMO)のC=Cの π 結合に由来する軌道 $\pi_{C=C}$ とイオン化エネルギー13 eV付近のC=Cの σ 結合に由来する軌道 $\sigma_{C=C}$ のスペクトルに比べ, イオン化エネルギー14 eV付近のC-Cの σ 結合に由来する軌道 σ_{C-C} と炭素の2s軌道に由来する C_{2s} が時間とともに減衰している. これは, σ_{C-C} と C_{2s} はともにC-C結合に電子分布をもっており, 単結合の開裂により減少していると考えられる. また, 図2 d)より, この光解離に要する時間の統計平均は孤立した C_{2s} の時間依存性から求めることができ, 1.1 nsと見積もられる. 以上より, 本実験においても1,2-ブタジエンの光解離反応ダイナミクスが観測できた.

【フェムト秒領域の実験結果と考察】

本実験結果として図3 a)~c)を示す. 図3 a)において7eV付近に短寿命状態が観測され, 図3 b)に各状態の光電子強度の時間依存性を示す. 短寿命状態は, 理論計算より第一励起状態と基底状態の交差領域付近の状態と帰属され, 光励起後, 1,2-ブタジエンは超高速(37 ± 15 fs)で基底状態へ緩和することがわかる. また, 図3 a),b)より10eV付近のHOMOと14eV付近のMOの強度が振動している. この振動は 195cm^{-1} の周波数をもち, 1,2-ブタジエンの基底状態でのC=C=C変角振動[3]に相当する(図3 c)). 光電子強度の振動はMO内で同位相であることから, Herzberg-Teller coupling[4]により1,2-ブタジエンのイオン化確率がC=C=C変角振動の周期で変調されている, と考えている. 以上より, 1,2-ブタジエンは光励起(400nmの2光子励起)されると 195cm^{-1} のC=C=C変角振動が誘起され, その後37 fsで基底状態へ超高速緩和し, Herzberg-Teller couplingによりイオン化確率がC=C=C変角振動の周期で振動する, と考えられる.

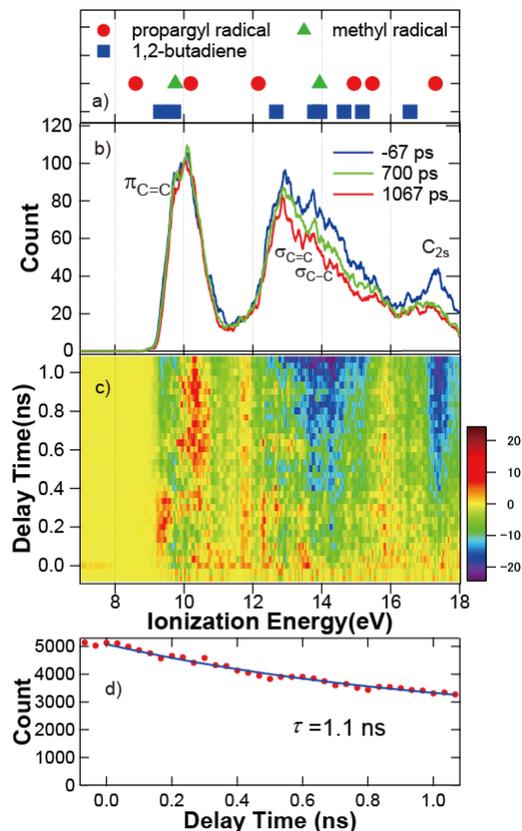


図2 : (a) 1,2-ブタジエン, C_3H_3 , CH_3 のイオン化エネルギー
(b) 特定の遅延時間での光電子スペクトル
(c) 時間分解光電子差スペクトル
(d) C_{2s} (17.16~17.43 eV)の積分光電子強度の時間依存性

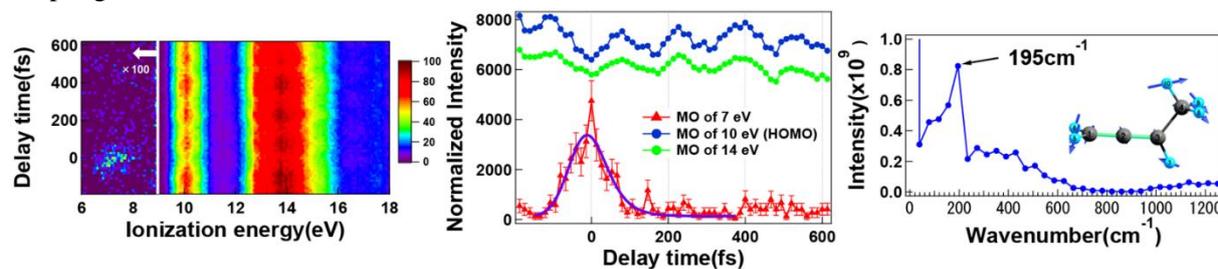


図3 : (a) 時間分解光電子スペクトル
(b) 各 MO の積分光電子強度の時間依存性
(c) (b)における HOMO のフーリエ変換スペクトルと C=C=C 変角振動モード

- [1] J. C. Robinson et al. *J. Chem. Phys.* **115**, 8359 (2001).
 [2] R. Iikubo et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2463 (2015).
 [3] S. Bell et al. *Spectrochimica Acta.* **45A**, 479 (1989).
 [4] K. Ishii et al. *J. Phys. Chem. A.* **112**, 2219(2008).