

回転波束と光電子画像観測による 光イオン化動力学研究の新しいアプローチ

(理研) 坪内雅明、鈴木俊法

【序】分子の光イオン化により発生する光電子の速度・角度分布(二重微分散乱断面積)は、イオン化される電子軌道のエネルギーや形状、さらにイオン化連続帯の散乱波動関数の敏感なプローブである。例えば Cooper 極小や形状共鳴は、光電子角度分布(PAD)の特異的な変化から観測されている。

PAD を議論する際には、分子固定系で PAD を議論するのが理想である。実際、小さな分子の内殻イオン化では、光イオン・光電子コインシデンス法による PAD の分子固定系での観測が行われているが、この手法は解離性イオン化にしか適用できない。また、Zare らは NO の $A(3s\sigma)$ 状態からのイオン化において、 A 状態での回転準位と終状態(カチオン)の回転準位を完全に分離することで、実験室系における観測から、分子固定系で定義されるイオン化動力学を求めたが[1]、この手法は小さな二原子分子についてのみ適用可能である。

そこで本研究では、超高速レーザー分光を用いて、任意のイオン化遷移に対して拡張可能な新規手法を確立することを目的とした[2]。

【手法】フェムト秒レーザー光を用いた、NO の A 状態經由($1+1'$)共鳴二光子イオン化により、PAD の時間発展を観測する。周波数幅の広い短パルス励起光(226 nm)により複数の回転線をコヒーレントに励起して、電子励起状態に回転波束を発生し、分子軸の空間配向分布の周期的な変化を誘起する。一光子励起で生成する分子軸分布は、球面調和関数を用いて、 $P(\mathbf{q};t) = A_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f})$ と表され、回転波束は整列因子 A_{20}/A_{00} の周期変化として表現される。図 1 に示すように、NO の A 状態では、8.4 ps 周期で整列因子が時間変化する。その状態からの一光子イオン化(255 ~ 323 nm)により、実験室系で観測される PAD は、

$$I(\mathbf{q}_k, t) = \mathbf{b}_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q}_k, \mathbf{f}_k) + \mathbf{b}_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}_k, \mathbf{f}_k) + \mathbf{b}_{40}(t)Y_{40}(\mathbf{q}_k, \mathbf{f}_k) \\ \propto 1 + \mathbf{b}_2(t)P_2(\cos \mathbf{q}_k) + \mathbf{b}_4(t)P_4(\cos \mathbf{q}_k) \quad (1)$$

と表される。PAD の異方性因子 b_{L0} は、整列因子により、

$$\mathbf{b}_{L0}(t) = \mathbf{b}_L(t) / \sqrt{2L+1} = \sum_K a_{KL0} A_{K0}(t) \quad (2)$$

と展開され[3]、軸分布の周期変化に追従した変化が期待される。

一方、MF での光電子散乱波は、球面調和関数による部分波展開として、

$$\left| \mathbf{y}^-(\vec{k}_{\text{MF}}, \vec{r}) \right\rangle = \sum_l i^l \exp(-i\mathbf{s}_l) \sum_I Y_{lI}^*(\hat{k}_{\text{MF}}) \mathbf{j}_{lI}(k_{\text{MF}}, \vec{r}) \quad (3)$$

と表される。ここで、 l と I は光電子の軌道角運動量とその分子軸への射影量子数、 \vec{k}_{MF} は分子固定系での光電子散乱波数ベクトル、 \mathbf{s}_l はクーロン位相シフトを示す。異方性因子の展開係数 a_{KL0} はイオン化動力学因子、すなわち束縛電子軌道と光電子散乱部分波との間の遷移双極子モーメント(強度 d_{lI} 、位相シフト t_{lI}) の関数として、

$$a_{KL0} = \sum_{lI l'I'} G(KL; lI; l'I') (-i)^{l-I'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'})\} \exp\{i(t_{lI} - t_{l'I'})\} d_{lI} d_{l'I'} \quad (4)$$

と表される。ここで、関数 G は角運動量結合に関する項を示す。係数 a_{KL0} は、回転波束と PAD

の時間変化の関係から式(2)により決定される。本研究では、多チャンネル量子欠損理論(MQDT)による高リドバーク状態分光の解析結果を一部利用し、式(4)からイオン化動力学因子、ならびに分子固定系での光電子散乱を決定した。

【結果】図2に、実験室系で観測されたPADの異方性 b_L の遅延時間及び光電子エネルギー依存性を示す。エネルギー依存性は、イオン化波長を掃引することにより観測した。いずれの時間発展にも、8.4 ps 周期の変化が観測された。この変化は、A 状態上に発生する回転波束の 8.4 ps を再帰時間とする変化(図1)と一致している。

一方、光電子エネルギーが上昇するにつれて、 b_L の絶対値の上昇及び 0.25 eV と 0.53 eV の間での周期変化の位相反転が観測された。これは NO の A 状態からのイオン化において、イオン化閾値近傍でのイオン化動力学に顕著なエネルギー依存性が存在することを示唆している。

イオン化閾値近傍での光電子散乱波の位相シフト t_{II} は高 Rydberg 軌道での量子欠損で近似し、遷移双極子 d_{II} を観測結果から決定することを試みた。動力学因子について、物理的に許容な二つの解の組が得られ、それらの因子から、分子固定系における光電子散乱のエネルギー依存性を決定した。この結果は、イオン化閾値近傍における 1 eV 程度のエネルギー変化が、光イオン化動力学に与える影響を顕著に示している。過去の Zare らの研究は 0.18 eV の光電子でのみ行われており[1]、NO A 状態からのイオン化動力学をエネルギー的に精査した例はこれまで無かった。また本研究の結果は、気相高速反応の検出過程としてイオン化を適用する際、検出波長によるイオン化動力学の変化を考慮する必要性をも示唆している。

【参考文献】

[1] H. Park and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **104**, 4554 (1996). [2] M. Tsubouchi and T. Suzuki, *J. Chem. Phys. in press* (2004). [3] J. G. Underwood and K. L. Reid, *J. Chem. Phys.* **113**, 1067 (2000).

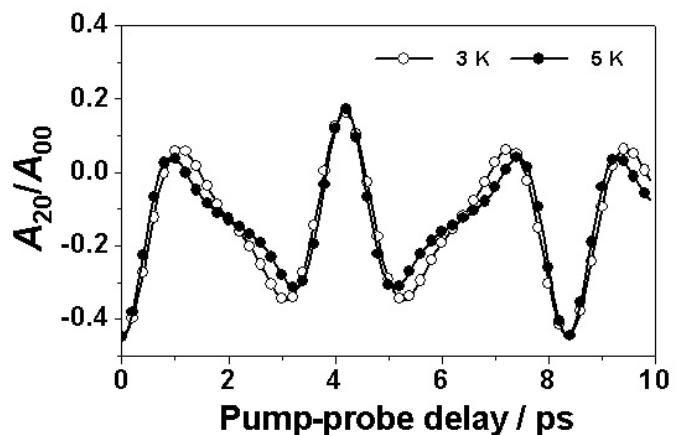


図1：フェムト秒レーザー励起により誘起される NO A 状態上での整列因子の時間変化

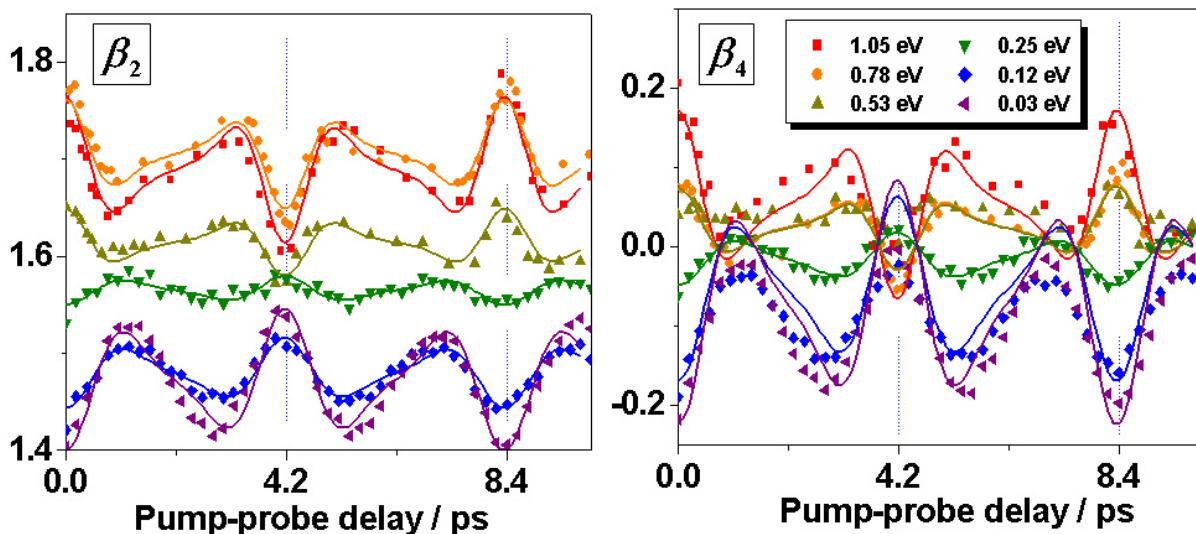


図2：LF-PAD の異方性因子 b_L の時間変化とその光電子エネルギー依存性