

## 光電子画像観測法による光イオン化ダイナミクスの研究

(理研) ○鈴木喜一、堀尾琢哉、加藤吉康\*、小城吉寛、高口博志、鈴木俊法

\*現東京理科大

【序論】光イオン化ダイナミクスの詳細は、光イオン化遷移双極子モーメントなどのイオン化動力学因子(PDP)に帰着される。これまで、PDPを求める方法として、回転状態を選別した光電子角度分布測定や、イオンと電子のコンシデンス角度分布測定が行われた。しかし、これらは小分子や内殻からの解離性イオン化に対象が限られた。我々は、フェムト秒時間分解光電子画像観測法によりPDPを決定する新しい方法論を詳細に検討している。

【理論解析】フェムト秒パルスの一光子遷移により生成する回転波束を考える。励起光が直線偏光で、偏光方向と分子軸の成す角を $\theta$ 、励起光からの遅延時間を $t$ とすれば、分子軸分布の時間依存性はルジャンドル関数を用いて次式で与えられる。

$$P(\theta, t) = A_0 + A_2(t)P_2(\cos\theta) \quad (1)$$

$A_0$ は定数、 $A_2(t)$ は周期 $\tau = \pi/B$ の周期関数である。分子の回転定数と回転温度が与えられれば、 $A_2(t)$ は解析的に得られる。時刻 $t$ で一光子イオン化した場合の実験室系での光電子角度分布(LF-PAD)は、時間、角度および光電子エネルギー( $E$ )に依存し、

$$\frac{d\sigma(E; t)}{d\Omega} = \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta_2(E; t)P_2(\cos\theta) + \beta_4(E; t)P_4(\cos\theta)] \quad (2)$$

と表現される(イオン化光も励起光と平行な直線偏光であると仮定した)。光電子角度分布は回転波束の運動によって時間依存性を示し、(2)式の $\beta_L(E; t)$ は(1)式の $A_K(t)$ で展開できる。

$$\sigma_0 \beta_L(E; t) = \frac{1}{\sqrt{2L+1}} \sum_K a_{KL}(E) A_K(t) \quad (3)$$

展開係数 $a_{KL}(E)$ が実験から求まる。(3)式は、(1),(2)がさらに高次のルジャンドル関数を含む展開の場合にも一般に成り立つ。直線分子の場合、イオン化の終状態の角運動量を $l$ 、その分子軸への射影成分を $\lambda$ として、展開係数 $a_{KL}(E)$ は遷移振幅、 $I_{l\lambda}(E)$ の二次形式と次のように関係付けられる。

$$\begin{aligned} a_{KL}(E) \propto & \frac{1}{3} \sum (2j_\gamma + 1) \sqrt{(2L+1)(2K+1)} \begin{pmatrix} 1 & 1 & j_\gamma \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_\gamma & L & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{l'l''\lambda'\kappa\delta} \begin{pmatrix} l & l & j_\gamma \\ \lambda & -\lambda' & \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & j_\gamma \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & j_\gamma \\ \lambda & -\lambda' & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_\gamma & L & K \\ \delta & -\kappa & 0 \end{pmatrix} \quad (4) \\ & \times \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} (-1)^{-\kappa} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l(E) - \sigma_{l'}(E))} I_{l\lambda}(E) I_{l'\lambda'}^*(E) \end{aligned}$$

(4)式で、 $(:::)$ は $3j$ 記号、 $\sigma_l(E)$ はクーロン位相である。

独立な $a_{KL}(E)$ が十分あれば、(3)式から、遷移振幅を決定することができる。平行な直線偏光による $(1+1')$ イオン化の場合、まず求まるのは $a_{00}, a_{02}, a_{20}, a_{22}, a_{24}$ である。一方、終状態の角運動量は $f$ 波まで必要で、遷移振幅は7個の複素数 $\{I_{l\lambda}, l \leq 3, \lambda = 0, 1\}$ である。そこで、まずRydberg分光のデータを利用して、変数の数を減らすことを試みた。閾値近傍の散乱波の位相は量子欠損に滑らかに接続でき、 $I_{l\lambda}(E)$ は次のように展開される。

$$I_{l\lambda}(E) = \sum_{\alpha} U_{l\lambda\alpha} M_{\alpha}(E) e^{i\tau_{\alpha}(E)} \quad (5)$$

ここで、 $U_{l\omega} \tau_\alpha$  が散乱波の混合係数と位相で、分光データから予想できる。(5)を(4)に代入すると、7個の実数 $\{M_\alpha(E)\}$ についての二次形式が得られる。

$$a_{KL}(E) \propto \sum_{\alpha\alpha'} h_{KL}(\alpha, \alpha', E) M_\alpha(E) M_{\alpha'}(E) \quad (6)$$

二次形式の性質から、実対称行列  $H_{KL}(E) = \{h_{KL}(\alpha, \alpha', E)\}$  の最大、最小固有値がそれぞれ、 $a_{KL}(E)$  の上限、下限になる。図1は、 $a_{24}(E)$  について、行列の固有値すべてをエネルギーの関数としてプロットしたものである。黒丸が画像観測から求めた  $a_{24}(E)$  である。実測値が、最大、最小固有値で挟まれていることから、仮定した  $U_{l\omega} \tau_\alpha$  が妥当であることを示している。終状態を  $d$  波で打ち切ると、実測値は固有値の下限を下回るなので、 $f$  波の必要性を確認できる。また、 $E > 0.5\text{eV}$  で  $a_{24}(E)$  は最小固有値に近い。このことは、 $\{M_\alpha(E)\}$  が最小固有値に対応する固有ベクトル (図2: 青) に近いことを示唆している。最終的には、 $M_\alpha(E)$  のエネルギー依存性が無いとして、非線形最小二乗法フィットで遷移振幅を決定した (図2: 緑)。現在、Schwinger 変分法ならびに *ab initio* 多チャンネル量子欠損計算の結果と比較している。

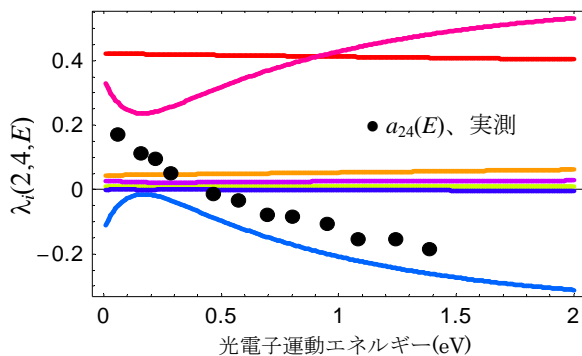


図1:  $H_{24}(E)$  の固有値 (実線)

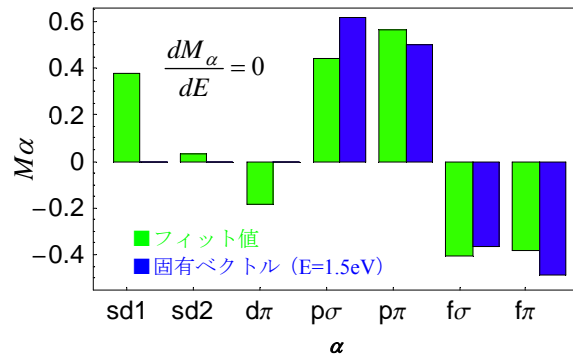


図2: 最小二乗フィットで得た  $M_\alpha$

【実験】フェムト秒励起光(226nm)により、超音速分子線中のNOをA(3s $\sigma$ )状態に励起して回転波束を発生させ、遅延時間においてイオン化光(240.5~323nm)によって光電子放出させた。光電子散乱分布を遅延時間ならびにイオン化波長の関数として測定し、PDPを抽出した。以前報告したようにこの実験では、異方性因子 $\beta_L$ を小数点以下第二位まで高精度に決定する必要がある。今回、分子線装置にバッファーチャンバーと第2スキマーを増設して分子線の質を改善した。図3は光電子画像観測における背景残留ガス (青: 改良前 / 赤: 改良後) と分子線(黒)のイオン化信号強度を比較したものである。今回の改良により、イオン化信号強度比を約6%から約0.5%まで大幅に低減し、異方性因子の決定精度を向上させた。

さらに、高分解能ナノ秒レーザー用いた(1+1')REMPIにより単一回転量子状態からの光電子角度分布測定を行って、フェムト秒超高速分光の実験結果と無矛盾な結果が得られるか否かを精査している。詳細は当日報告する。

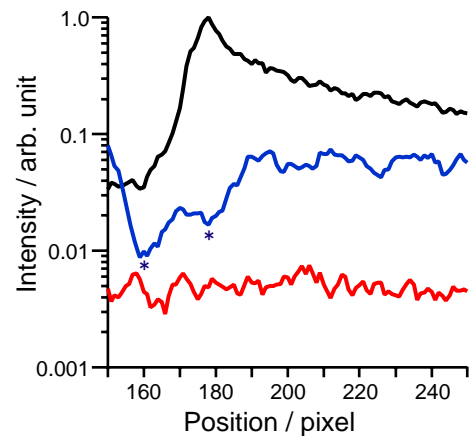


図3: 光電子画像における信号強度の一次元プロット。黒は画像の対称軸における強度分布、青(改良前)および赤(改良後)は対応する背景信号である。図中の\*は画像測定におけるアーティファクト。