

時間分解光電子画像観測法による  
ピラジンの項間交差及びイオン化動力学の研究

坪 内 雅 明

博士(理学)

総合研究大学院大学

数物科学研究科

機能分子科学専攻

平成 14 年度(2002)

## ＜博士論文目次＞

	Page
<b>I. 序論</b>	<b>1</b>
1-1 高速化学反応の検出	2
1-2 時間分解光電子画像観測法	4
1-2-1 光電子分光法 of 概念	4
1-2-2 時間分解光電子分光法	5
1-2-3 画像観測法の適用	7
1-3 研究の目的・方向性	9
1-3-1 コヒーレンスの発生とその検出	9
1-3-2 イオン化動力学	11
第1章参考文献	13
 <b>II. 回転波束に依存する物理量</b>	 <b>15</b>
2-1 核波束の生成と時間発展	16
2-1-1 コヒーレント励起による波束の生成	16
2-1-2 回転核波束の数学的表現	18
2-2 部分波展開によるイオン化動力学の記述	30
2-2-1 散乱状態の波動関数の表現 ~ 部分波展開の方法	30
2-2-2 分子軸系で観測される光電子角度分布 (MF-PAD)	31
2-2-3 実験室系で観測される光電子角度分布 (LF-PAD)	32
2-2-4 イオン化動力学因子	35
2-3 時間分解光電子画像観測法によるイオン化動力学の解明	37
2-3-1 パラメータ $a_{KLQ}$ の決定	37
2-3-2 全光電子強度の時間変化	40
2-4 項間交差 (Intersystem crossing: ISC)	42
2-4-1 分子固有状態とその時間発展	43
2-4-2 分子固有状態を基にした無輻射遷移の時間発展の記述	44
2-4-3 分子固有状態の概念に基づく回転波束の計算	48
2-4-4 分子軸分布の時間発展	52
補追 2-A 双極子演算子の座標変換	55
補追 2-B $C_{J_g K_g}^{(i)}(\theta)$ の導出	55
補追 2-C $D_{2h}$ 点群に属する分子の光電子散乱部分波展開の基底	57
補追 2-D 球面調和関数・回転行列に関する変換式	58
第2章参考文献	59
 <b>III. 実験装置</b>	 <b>61</b>
3-1 フェムト秒レーザー光学系	62
3-2 真空、イオン光学系	65

3-3	データ取得系	67
3-4	画像処理手法	68
	第3章参考文献	75

#### IV. ピラジンの $S_1(n\pi^*)$ 状態に関する時間分解光電子画像観測 : 回転核波束と Rydberg 状態分光 77

4-1	序論	78
4-2	実験装置・実験条件	81
4-3	全イオン化強度の時間発展	83
4-3-1	実験結果	84
4-3-2	イオン化過程依存性に関する考察	86
4-3-3	回転異方性の時間変化に関する考察	89
4-3-4	全イオン量観測から光電子画像観測へ	90
4-4	光電子エネルギー・角度分布の時間発展 I ~ [1+1'] REMPI 仮定による観測	91
4-4-1	実験結果	91
4-4-2	光電子スペクトルの帰属	97
4-4-3	[1+1'] REMPI の観測量に対する回転波束の効果	99
4-4-4	イオン化動力学に関する考察	102
4-4-5	$T_1$ 状態からのイオン化	104
4-4-6	まとめ	107
4-5	光電子エネルギー・角度分布の時間発展 II ~ [1+2'] REMPI 過程による観測	108
4-5-1	実験結果	110
4-5-2	光電子スペクトルの帰属: Rydberg 状態分光	119
4-5-3	[1+2'] REMPI の光電子強度に対する回転波束の効果	121
4-5-4	[1+2'] REMPI の光電子角度分布に対する回転波束の効果	125
4-5-5	イオン化動力学に関する考察	129
4-5-6	まとめ	131
4-6	総括	132
	第4章参考文献	134

#### V. ピラジンの $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差における回転核波束減衰の理論的考察 137

5-1	序論	138
5-2	観測結果	140
5-3	分子固有基底による項間交差の記述	142
5-3-1	スピン軌道相互作用	142
5-3-2	分子固有状態計算に含まれる変数	144
5-3-3	$S_1$ 状態の占有数減衰の計算	146
5-4	回転核波束の減衰	153
5-5	総括	156

第5章参考文献	159
<b>VI. 総括</b>	<b>161</b>
<b>Appendix. NO <math>A(3s\sigma)</math> 状態からの光電子角度分布の時間発展の解析</b>	<b>167</b>
A-1 序論	167
A-2 NO $A$ 状態上での回転波束運動	168
A-3 NO $A$ 状態からのイオン化動力学の記述	176
A-4 イオン化動力学因子の決定手法の考察	181
A-5 実験結果及び解析	184
A-5-1 実験装置	184
A-5-2 実験結果	185
A-5-3 時間分解 LF-PAD に対する解析結果	188
Appendix 参考文献	191
<b>謝辞</b>	<b>193</b>



# 第 1 章

## 序論

## 1-1 高速化学反応の検出

現在我々が存在する環境がどのようにして形成されたか、また今後どのような変化を遂げるのか。この古代から人々を魅了し続けた疑問に対して、各時代に存在した観測技術及び理論を駆使した研究が継続的に行われ、次第にその一端が明らかにされてきた。物理化学的には、物質を構成する要素 (分子・原子) の逐次変化を様々な対象について観測し、反応を一般化する「モデル (化学反応機構)」を構築することにより、この問題に対する研究がなされてきた。決定論的な立場に立てば、反応機構と現在の物理的・化学的な状態が分かれば、過去及び未来の環境を明らかにすることができる。特に、地球の大気環境の将来に対する悲観的な予測とその対処、宇宙空間で進行する化学反応の理解のためには、この物理化学的な取り組みが必須である。

化学反応の研究には、大局的な系の変化を対象とする速度論的 (Kinetics) な立場と、個々の分子の振る舞いに着目する動力学的 (Dynamics) な立場が存在する。前者は分子が統計量存在する集団の化学的性質の変化を取り扱い、個々の物質の原子的性質は考慮しない。一方後者の動力学的研究では、化学反応を分子・原子間の相互作用として取り扱う。理論的には、反応に関与する全原子の配置に依存した相互作用 (ポテンシャルエネルギー曲面) と、その曲面上での分子の振る舞いが計算され、また実験的には、レーザー光照射により反応を開始させ、生成した分子とその量子状態の組成を観測する周波数分解測定や、系の時間変化を逐次観測する時間分解測定がなされ、反応機構の微視的な理解が行われてきた。近年の計算機性能、またレーザーの周波数及び時間分解能の向上から、より複雑な系、より高速で反応が進行する系の動力学的研究が可能となった。特に時間分解観測では、フェムト秒 ( $10^{-15}$  s) 領域で進行する高速電子緩和、振動波束運動などの実時間観測まで可能となり、1999 年に Zewail のフェムト秒化学における貢献に対してノーベル化学賞が授与されたことは記憶に新しい。

自然現象を観測する際、測定する物理量とそれを観測する手段の選択を熟慮する必要がある。超短パルスレーザーを用いた時間分解実験の初期の段階では、蛍光の相関時間観

測が主に行われた。この手法では、レーザー照射により励起電子状態を生成して反応を開始させ、反応進行中の励起分子から自然放出される蛍光強度及び分散蛍光スペクトルの時間発展から、励起電子状態上での反応動力学が観測された。レーザーの短パルス化がピコ秒 ( $10^{-12}$  s) からフェムト秒 ( $10^{-15}$  s) 領域へと進むに従い、反応開始後の遅延時間を電氣的に測定する相関時間観測では、レーザーの時間分解能に対する検出系の装置分解能の不足が問題となった。そこでポンプ・プローブ法が新たな観測手段として用いられるようになった。この手法では短パルスを二つに分離し、一方のパルスで反応を誘起した後、遅延時間をおいて入射する他方のパルスによって、特定の反応物または生成物を検出する。互いの光路長に差をつけて励起・検出の遅延時間を発生させるため、観測装置の時間分解能は光路長を制御するための機械的分解能にのみ依存する。現在では光路長  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  ( $0.33\text{ fs}$ ) 程度の位置制御は高性能ステージにより容易に得られ、現存の短パルスの限界 ( $5\text{ fs}$ ) に比べ十分な精度を有する。

本研究で対象とした孤立気相系の化学反応の観測にポンプ・プローブ法を用いる場合、その検出過程では、レーザー誘起蛍光等で発生する光子の観測、イオン化により発生するイオンまたは光電子の観測、が主に行われている。この手法では、共鳴線により分子の量子状態の選別は可能だが、非発光性の電子状態の直接観測は不可能である。また自然放出される光子は全立体角に散乱するため、光電子増倍管や分光器の限られた受光面で観測される光子はごく一部であり、一般に検出感度は低い。一方、この手法によりイオン検出を行う場合、電子状態の多重度やポテンシャル上の位置に依らず分子はイオン化され、観測が可能となる。また適当な電場の使用により、全立体角に散乱するイオンを検出器に向けて加速することが可能なため、観測感度は非常に高い。しかしイオン量観測では、質量の異なる分子の区別は可能だが、分子の量子状態を選別することができない。

この問題は、イオン化により発生する光電子をエネルギー及び角度分解した観測により解決される。イオン量観測では積分されていた各量子状態からのイオン化信号は光電子エネルギーとして分離され、また散乱角度分布はイオン化される状態の電子軌道や分子構造を反

映する。従って、光電子エネルギー分布(Photoelectron energy distribution: PED)及び光電子角度分布(Photoelectron angular distribution: PAD)の時間発展から、反応過程で経由する量子状態や分子構造の変化の実時間観測が期待される。

## 1-2 時間分解光電子画像観測法

### 1-2-1 光電子分光法の内容

光イオン化の遷移行列要素から PED、PAD について考察する。Born-Oppenheimer 近似により電子と核の運動を分離すると、イオン化前の状態は電子  $|\mathbf{j}_{ele}^i\rangle$ 、振動  $|\mathbf{j}_{vib}^i\rangle$ 、回転  $|\mathbf{j}_{rot}^i\rangle$  波動関数により  $|\Psi^i\rangle = |\mathbf{j}_{ele}^i\rangle |\mathbf{j}_{vib}^i\rangle |\mathbf{j}_{rot}^i\rangle$  と表され、またイオン状態は散乱光電子  $\mathbf{y}^-$  とイオンコア  $\Psi^+$  で構成されるため  $|\Psi^+; \mathbf{y}^-(E_e, \Omega_e)\rangle = |\mathbf{j}_{ele}^+; \mathbf{y}^-(E_e, \Omega_e)\rangle |\mathbf{j}_{vib}^+ \mathbf{j}_{rot}^+\rangle$  と表される。ここで  $E_e$  と  $\Omega_e$  は散乱光電子のエネルギー及び散乱角を示す。この時遷移行列要素は、

$$\begin{aligned} & \langle \Psi^+; \mathbf{y}^-(E_e, \Omega_e) | \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \Psi^i \rangle \\ &= \langle \mathbf{j}_{vib}^+ (E_{vib}^+) | \mathbf{j}_{vib}^i (E_{vib}^i) \rangle \langle \mathbf{j}_{rot}^+ | \langle \mathbf{j}_{ele}^+; \mathbf{y}^-(E_e, \Omega_e) | \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \mathbf{j}_{ele}^i \rangle | \mathbf{j}_{rot}^i \rangle \end{aligned} \quad (1.1)$$

となり、光電子エネルギー分布  $I(E_e)$  及び角度分布  $I(E_e; \Omega_e)$  は以下のように表される。

$$\begin{aligned} I(E_e; \Omega_e) &= \left| \langle \mathbf{j}_{vib}^+ (E_{vib}^+) | \mathbf{j}_{vib}^i (E_{vib}^i) \rangle \right|^2 \\ &\quad \times \left| \langle \mathbf{j}_{rot}^+ | \langle \mathbf{j}_{ele}^+; \mathbf{y}^-(E_e, \Omega_e) | \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \mathbf{j}_{ele}^i \rangle | \mathbf{j}_{rot}^i \rangle \right|^2 d(hu - \Delta E - E_e) \end{aligned} \quad (1.2a)$$

$$I(E_e) = \int d\Omega_e I(E_e; \Omega_e) \quad (1.2b)$$

$\Delta E = (E_{ele}^+ + E_{vib}^+ + E_{rot}^+) - (E_{ele}^i + E_{vib}^i + E_{rot}^i)$  は、イオン化前後の振電状態間のエネルギー差を示す。多くの場合電子エネルギー (項値)  $E_{ele}$  は既知であり、また回転選択則から遷移可能な回転状態は限られるため  $E_{rot}^+ - E_{rot}^i$  は小さい。そのため  $\Delta E$  及び光電子エネルギー  $E_e = hu - \Delta E$  の分布は、主に振動エネルギー差  $E_{vib}^+ - E_{vib}^i$  の分布に依存し、これは式(1.2a)に含まれる Franck-Condon 重なり  $|\langle \mathbf{j}_{vib}^+ (E_{vib}^+) | \mathbf{j}_{vib}^i (E_{vib}^i) \rangle|^2$  で決定される。中性状態とイオン状態との波動関数間の Franck-Condon 重なりは、中性状態の振電準位によってそれぞれ異なる

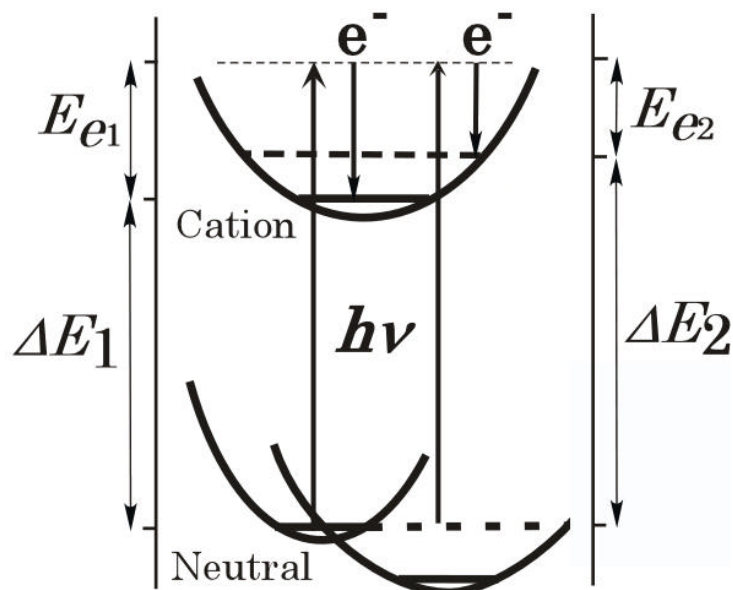


図 1-1：光電子分光法の概念図。光電子エネルギー $E_e$ とイオン化光のエネルギー $h\nu$ 、イオン化前後の振電状態間のエネルギー差 $\Delta E$ との関係を示す。

ため、図 1-1 で示すように単一波長の光子 $h\nu$ によるイオン化から、複数の振電状態を光電子エネルギーにより区別して同時観測することが可能である。短パルスレーザーの波長掃引は一般に困難なため、これは時間分解観測における大きな利点である。

### 1-2-2 時間分解光電子分光法

次に、時間分解光電子分光法による電子状態間遷移観測の概念を、 $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差を例に、図 1-2 を用いて説明する。短パルスレーザーによって $S_1$  状態上に生成された核波束は、時間と共に $S_0$  状態との Franck-Condon 領域から離れ、 $T_1$  状態への項間交差を経てポテンシャル間を移動する。励起光照射後、遅延時間においてイオン化光を照射した場合、各時刻での核波束の位置からイオン化が生じる。その際、式(1.2a)に含まれるイオン状態と中性状態の Franck-Condon 重なりに従って、イオンの各振動準位へイオン化される。 $S_1$  状態のゼロ振動準

位をイオン化した場合、その準位との Franck-Condon 重なりが大きいイオンの低振動準位へ主に遷移し、結果として光電子が受け取る余剰エネルギーは大きくなる。一方項間交差後に占有される  $T_1$  状態は  $S_1 - T_1$  エネルギー差に相当する振動エネルギーを持ち、ほぼ同じエネルギーの振動準位へイオン化されるため、発生する光電子エネルギーは  $S_1$  状態からのイオン化に比べて小さい。このように、光電子エネルギー分布の時間発展から直接電子状態間の遷移を観測することができ、また解離過程や同一ポテンシャル内での核波束振動もイオン状態との Franck-Condon 重なりの変化を伴うため、時間分解光電子分光法による実時間観測が可能と

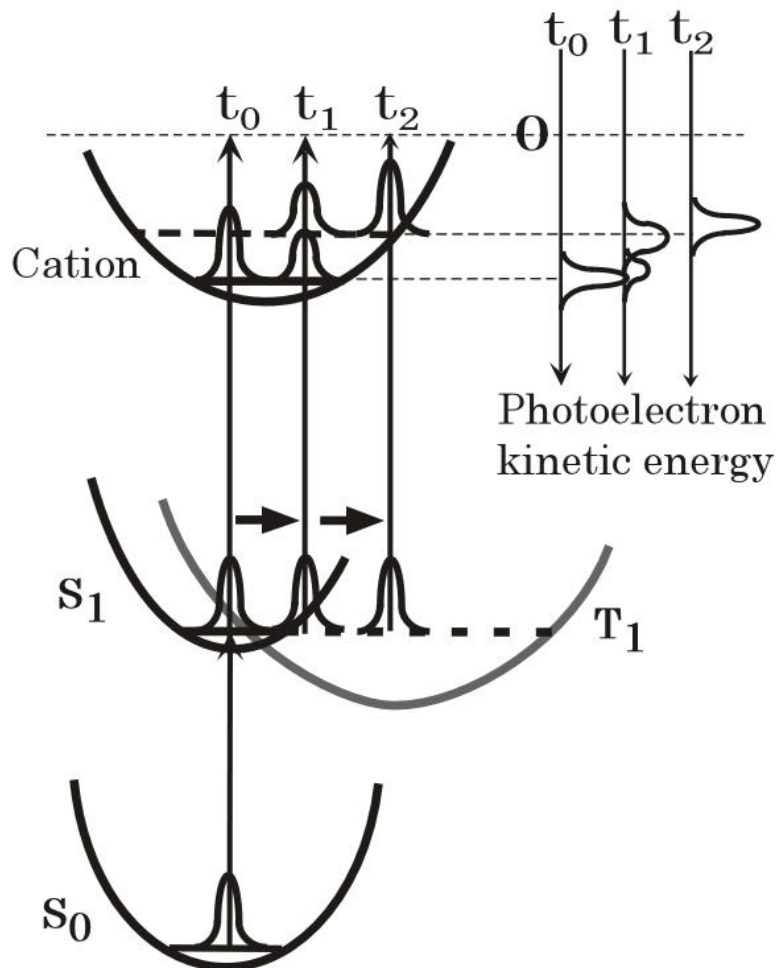


図 1-2：時間分解光電子分光法の模式図。電子状態間遷移が光電子エネルギー分布の時間変化として観測される様子を示した。

なる。

Neumark らは、 $I_2^-$  を含む質量選別負イオンクラスターの励起電子状態上での核波束運動を、検出光照射による電子脱離で得られた光電子エネルギー分布の時間変化から観測した[1]。また中性状態での電子緩和の実時間観測も行われ、Cyr と Hayden による 1,3,5-hexatriene の  $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換(Internal conversion: IC)[2]、Stolow らによる *all trans*-decatetraene[3]、phenanthrene[4]、naphthalene[4, 5]の  $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換、Schultz とFischer による allyl radical の内部転換の研究[6]や、Lochbrunner らによる *o*-hydroxybenzaldehyde の  $S_1$  状態での分子内プロトン移動反応[7]、さらには Blanchet とStolow によるNO 二量体の光解離[8]が、時間分解光電子分光法を用いて観測されている。

### 1-2-3 画像観測法の適用

パルスレーザーによる共鳴多光子イオン化(Resonance enhanced Multiphoton Ionization: REMPI)を用いた光電子観測の初期段階では、飛行時間型(Time-of-flight: TOF)分析器[9]が主に用いられてきた。この検出器ではエネルギー分析に加えて、検出器の方向または光の偏光を回転することによって光電子角度分布を観測することが可能である。しかしTOF 分析器では、全立体角に散乱する光電子の中で検出器に向かって散乱する電子のみが検出されるため、その検出効率是非常に小さい。効率を上げるために、角度分布の情報を犠牲にして立体角  $2\pi$  に散乱する光電子を検出器に導く、磁気ボトル型エネルギー分析器[10]が開発され、高感度な光電子スペクトル観測が可能となった。

本研究では、上記二つの検出器では実現されなかった、角度分布を保持した高効率な光電子検出を行うために、Chandler とHouston によって光イオン化に対して初めて用いられた画像観測法[11]を光電子検出に適用した、「光電子画像観測法」を用いた。概念を図 1-3 に示す。本手法では、光イオン化によって三次元的に散乱する光電子が二次元検出器(Micro channel plate: MCP)に向けて加速され、MCP 上に射影された二次元像が観測される。MCP で

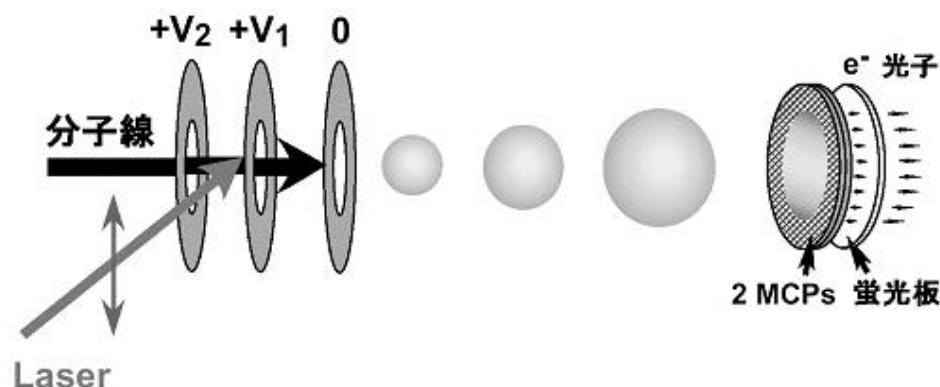


図 1-3：光電子画像観測法の概念図。三次元的に散乱する光電子雲を電場によって MCP 面に向けて加速し、その射影像を観測する。

増幅された電子は蛍光板の光電面で光子に変換され、射影像は CCD カメラによって観測される。全ての光電子を MCP に向けて加速するため、原理的に 100 % の捕集効率が達成される。また 1 keV 以上に加速された光電子は数ナノ秒で検出器に到達するため、地磁気などの外磁場によるローレンツ力の影響が小さく、簡単な磁気遮蔽材 (*m* – metal) の使用で充分その影響は除去される。さらに二次元検出器の使用により角度分布に関する情報も保持され、かつ全立体角へ散乱する光電子の同時観測が可能なることから、高い定量性を持つ光電子角度分布の効率よい観測が実現される。また TOF 法やそれを発展させた磁気ボトル法では  $\sim 0.2$  eV 以下の低エネルギー光電子の捕集が困難であるのに対し、本手法では全ての光電子が等速度に加速されて MCP に衝突するため光電子エネルギーによる検出感度の変化は無く、数 10 meV 程度の極端に低エネルギーの光電子観測も可能である。

光電子画像観測法により得られるエネルギー分解能は、画素数 ( $512 \times 512$  pixels) の CCD カメラ使用時  $dE/E \sim 0.078$ 、つまり 1 eV の光電子を観測した場合約 8 meV となる。その他イオン電極の分解能等を考慮するとさらに数倍分解能は劣化するが、本研究で用いた超短パルス観測では、エネルギー不確定性幅は 100 fs パルスで約 7 meV であり、画像観測装置のエネルギー分解能は大きな問題ではない。



### 1-3 研究の目的・方向性

本研究では時間分解光電子画像観測法を、ピラジン(1,4-diazabenzene)の  $S_1(np^*) \rightarrow T_1(np^*)$  項間交差に適用し、特に分子集団のコヒーレントな回転運動が観測量に与える影響に着目して、項間交差及びイオン化の動力学を解明することを目的とした。

#### 1-3-1 コヒーレンスの発生とその検出

レーザーの特性の一つに、高いコヒーレンスが挙げられる。コヒーレンスとは可干渉性のことである。コヒーレンスを持った二つのレーザー光の重ね合わせで得られる強度は、二重スリットの実験で知られるように、二つの光強度の単純な和にならず互いの位相関係に依存して変化する。広い周波数幅を持つ超短パルスレーザーは、各周波数成分間のコヒーレンスが存在し、レーザー照射により生成する励起分子の集団もまたこのコヒーレンスが受け継がれる。フェムト秒レーザーによりピラジンの  $S_1$  状態に励起した場合、複数の回転準位がコヒーレントに励起されるため、 $S_1$  状態上には回転波束が生成する。観測量に対する回転波束の影響は Felker と Zewail による先駆的な研究から明らかにされ[12]、その手法は「回転コヒーレンス分光」として、複雑な分子の回転定数決定の手段として用いられている。時間分解光電子分光法の観測量の時間変化にも回転波束運動の影響は現れ、Reid らは *para*-difluorobenzene の  $S_1$  状態からの光電子角度分布の時間変化にその影響を見出した[13]。

回転波束は、分子の回転定数に逆比例する時定数を周期として再帰運動する。励起直後に遷移双極子はレーザー偏光方向に対して  $\cos^2 \theta$  の角度分布で整列するが、分子の自由回転によりその整列は崩壊する。しかし全ての分子の初期エネルギー位相が揃っているため、各回転準位の古典的回転周期の最小公倍数に対応する時間  $t = 1/2B$  後に、もとの分子軸(遷移双極子)の整列が復活する。ここで  $t$  は再帰時間を ns で、 $B$  は回転定数を GHz の単位で示す。これは、溶液内で溶質分子の回転緩和(anisotropy decay)として観測される現象とは大きく異なる。溶液内では分子間衝突により回転運動のコヒーレンスが消失するため、崩壊し

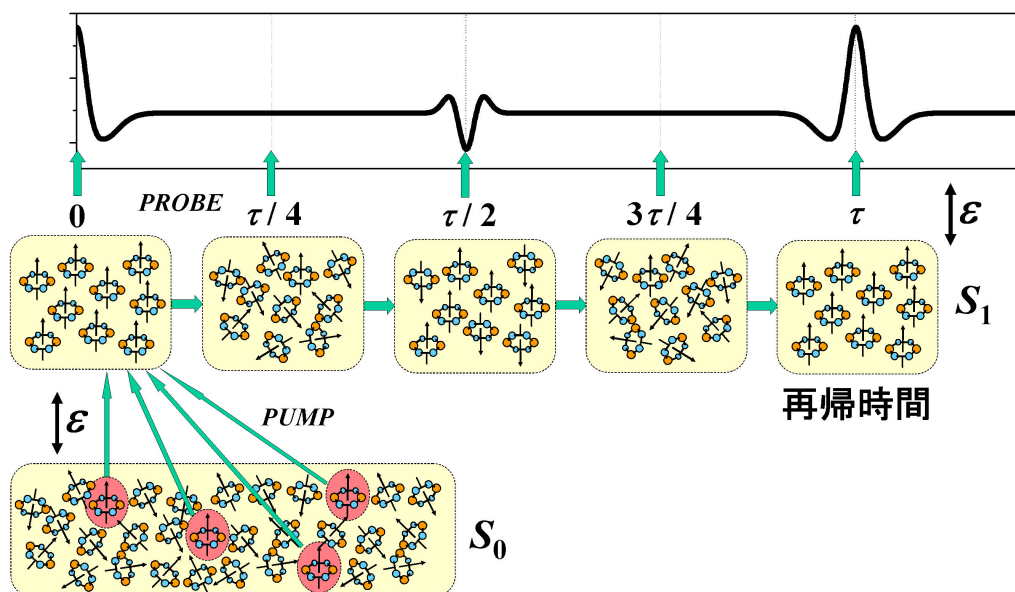


図 1-4：回転波束の概念図。励起及び検出過程双方で、遷移双極子と分子軸が平行であると仮定した。電子基底状態では乱雑な分子軸分布が存在するが、双極子遷移により偏光と平行な軸を持った分子のみ励起され、励起電子状態上には分子軸整列が発生する。励起後分子は自由回転し、分子軸分布は崩壊するが、一定時間後その分子軸整列は復元される。検出過程も双極子遷移であるため、検出強度には上に示すような変動が生じる。図では、分子回転を明示するために分子軸を単極子的に示した。

た分子軸整列は復元されないが、分子線のような孤立系では分子間の衝突頻度が極端に小さいためコヒーレンスが長時間保たれ、分子軸整列の復元が生じる。回転波束運動の半古典的描像と各遅延時間での検出強度を図 1-4 に示す。検出過程（蛍光・イオン化）も双極子遷移であるため、分子軸が整列した時間だけ特異的な強度変調を示す。双極子遷移では偏光軸に対する上下方向の区別はないが、分子軸が偏光軸に対して上下等確率で存在する遅延時間  $t/2$  でも検出強度に変動が見られる。これは各回転準位のエネルギー位相項が遅延時間  $t/2$  で相殺しあうため起こる純粋な量子力学的効果であり、2-1 節で計算の実例により詳細に説明する。

電子と核の運動が分離可能であるとする、電子遷移の過程で回転波束は保存すると考

えられ、遷移後の電子状態でも同様な回転波束運動が存在すると考えられる。しかし、項間交差を媒介するスピン軌道相互作用により異なる回転準位への遷移が生じるためエネルギー位相項が変化し、コヒーレンスな回転運動に影響を与えると予測される[14]。本研究では項間交差前後での回転波束の変化を観測し、数値計算によりその観測結果を再現することによって、ピラジンの項間交差におけるスピン軌道相互作用の問題に取り組んだ。

### 1-3-2 イオン化動力学

実験室系で観測される光電子角度分布(Laboratory frame fixed photoelectron angular distribution: LF-PAD)は、分子固定系(Molecular fixed frame: MF)で定義されるイオン化動力学と、それを平均化する分子軸分布とに依存する。従って分子のイオン化動力学を決定するためには、MF-PAD の観測が理想である。小さな分子の解離性イオン化に関しては、光イオン光電子コインシデンス測定によってMF-PAD が観測されているが[15]、非解離性イオン化や多原子分子のイオン化について MF-PAD が観測された例はない。

分子の光イオン化により発生する光電子角度分布の理論的な取り扱い方は、初めに Dill によって部分波展開による基本的な概念が定式化され[16]、MF-PAD の観測結果の多くがこの概念を用いて説明されてきた。さらにこの概念は Chandra により多原子分子の場合に適用され[17]、さらに Underwood と Reid によって任意の分子軸分布を持った状態から発生する LF-PAD の表現へと拡張された[18]。しかし現状では、LF-PAD の理論的な定式化のみが行われており、それを用いて実験結果からイオン化動力学を解析した例はない。本研究では Underwood と Reid が構築した概念を、時間分解光電子角度分布の解析に応用し、イオン化動力学の解釈を試みた。

本論文は以下のように構成されている。第2章で、電子励起状態に光学遷移によって生成される回転波束の時間発展、イオン化動力学因子の定義とその回転波束との関係、

$S_1$  状態と複数の  $T_1$  状態とで形成される分子固有状態の概念[19]を用いた項間交差の表現、  
について述べる。第 3 章では時間分解光電子画像観測法で用いた装置の概要を説明する。  
第 4 章ではピラジンの  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差に対して本手法を適用した結果について詳細を説明し、  
観測量に見られる回転波束の影響を解析し、各電子状態からのイオン化動力学について考  
察する。第 5 章では、項間交差過程での回転波束の保存及びコヒーレンス強度の減衰に関す  
る観測結果を、分子固有状態の概念を用いた数値計算により再現する。最後に第 6 章で全体  
の総括を行う。また、コヒーレントに励起された NO  $A(3s\sigma)$  状態の回転状態群のイオン化により  
発生する光電子角度分布の時間変化を観測し、イオン化動力学を解析した結果を、巻末の  
Appendix に付記した。

## 第 1 章参考文献

- [1] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark, *Science*, **276**, 1675, (1997). ; B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark, *Faraday Discuss.*, **108**, 101, (1997).
- [2] D. R. Cyr and C. C. Hayden, *J. Chem. Phys.*, **104**, 771, (1996).
- [3] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, T. Seideman, and A. Stolow, *Nature*, **401**, 52, (1999). ; V. Blanchet, M. Z. Zgierski, and A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, **114**, 1194, (2001).
- [4] M. Schmitt, S. Lochbrunner, J. P. Shaffer, J. J. Larsen, M. Z. Zgierski, and A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, **114**, 1206, (2001).
- [5] S. Lochbrunner, J. J. Larsen, J. P. Shaffer, M. Schmitt, T. Schultz, J. G. Underwood, and A. Stolow, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **112**, 183, (2000).
- [6] T. Schultz and I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **109**, 5812, (1998).
- [7] S. Lochbrunner, T. Schultz, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, and A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2519, (2001).
- [8] V. Blanchet and A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4371, (1998).
- [9] K.-D. Rinnen, D. A. V. Kliner, R. S. Blake, and R. N. Zare, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 717, (1989).
- [10] P. Kruit and F. H. Read, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 313, (1983).
- [11] D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445, (1987).
- [12] P. M. Felker, J. S. Baskin, and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **90**, 724, (1986). ; J. S. Baskin, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4708, (1986). ; N. F. Scherer, L. R. Khundkar, T. S. Rose, and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6478, (1987). ; P. M. Felker and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2460, (1987). ; J. S. Baskin, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2483, (1987). ; P. M. Felker and A. H. Zewail, in *Jet spectroscopy and molecular dynamics* (Eds.: J. M. Hollas, D. Phillips), Blackie Academic & Professional, London, pp. 181, (1995); P. M. Felker and A. H. Zewail, in *Jet spectroscopy and molecular dynamics* (Eds.: J. M. Hollas, D. Phillips), Blackie

Academic & Professional, London, pp. 222, (1995).

- [13] K. L. Reid, T. A. Field, M. Towrie, and P. Matousek, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1438, (1999).
- [14] S. C. Althorpe and T. Seideman, *J. Chem. Phys.*, **110**, 147, (1999). ; S. C. Althorpe and T. Seideman, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7901, (2000). ; T. Seideman and S. C. Althorpe, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **108**, 99, (2000).
- [15] A. V. Golovin, *Opt. Spektrosk.*, **71**, 933, (1991). ; K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 527, (2000). ; S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 4193, (2000). ; J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler, and C. C. Hayden, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5983, (2000).
- [16] D. Dill, *J. Chem. Phys.*, **65**, 1130, (1976).
- [17] N. Chandra, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 3405, (1987).
- [18] J. G. Underwood and K. L. Reid, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1067, (2000).
- [19] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715, (1968).

## 第 2 章

### 回転波束に依存する物理量

本研究で取り扱う物理量の中で、「分子軸の空間分布」と「光電子角度分布」はいずれもその角度分布の空間軸に対する偏りを指標として表すため、混同する恐れがある。そこで本論文を通して、前者は「分子軸整列」、後者は「光電子角度分布の異方性」と区別して表記した。

## 2-1 核波束の生成と時間発展

### 2-1-1 コヒーレント励起による波束の生成

短パルスレーザーを用いて状態間の遷移を誘起する際、不確定性原理に基づく広いエネルギー幅により、複数の状態のコヒーレントな励起 (脱励起) が実現する。時間幅  $t$  [s] のパルスが持つエネルギーの不確定性幅  $Dn$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] は、

$$Dn \sim \left( \frac{1}{2pc} \right) \cdot \frac{1}{t} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで、 $c$  は光速 [ $\text{cm s}^{-1}$ ] を表す。この式から、時間幅 1 ps のパルスを用いると約  $5 \text{ cm}^{-1}$ 、100 fs のパルスでは約  $50 \text{ cm}^{-1}$  の波数幅に存在する状態が同時に励起されることがわかる。表 2-1 に、ピラジンと NO 分子について典型的な電子・振動・回転エネルギーとそれ

表 2-1：本研究で用いた分子の、電子・振動・回転の典型的なエネルギーの値と、それらをコヒーレントに励起するために必要なレーザーパルス幅。

	ピラジン		NO	
	エネルギー / $\text{cm}^{-1}$	$t$	エネルギー / $\text{cm}^{-1}$	$t$
電子エネルギー (項値)	$T_1(np^*)$ : 26820.3	< 1 fs	$A(^2\Sigma^+)$ : 43965.7	~ 1 fs
	$S_1(np^*)$ : 30875.8		$B(^2\Pi)$ : 45942.6	
	$S_2(pp^*)$ : ~ 37840		$C(^2\Pi)$ : 52126	
振動エネルギー	1( $S_1$ ): 966	< 10 fs	$E_v(A) = 2374.31$	< 2 fs
	6a( $S_1$ ): 582			
	9a( $S_1$ ): 1101			
回転エネルギー (回転定数)	$A(S_1) = 0.20359$	< 25 ps	$B(A) = 1.9965$	~ 2.5 ps
	$B(S_1) = 0.20285$			
	$C(S_1) = 0.10166$			



らをコヒーレントに励起するために必要なレーザーのパルス幅を示す。本研究で用いた 100 fs 程度のパルス幅のレーザーでは、回転状態のみコヒーレントに励起される。

このようにしてコヒーレントに励起された状態は、初期位相の揃った複数の準位の線形結合として次のように表される。

$$|Y(t)\rangle = \sum_i a_i |f_i\rangle \exp[-2\pi i b_i(t-d)] \quad (2.2)$$

ここで  $|f_i\rangle$  は各固有状態の波動関数、 $a_i$ ,  $b_i$  は各固有状態の重みとエネルギー位相、 $d$  は初期位相を示す。式(2.2)で表される  $|Y(t)\rangle$  を“波束”と呼び、誘起された系の時間発展は波束の運動として表現される。例えばある電子状態の複数の振動準位を励起して振動波束を発生させた場合、波束はそのポテンシャル曲面上で古典粒子のように振る舞う。先駆的な研究として Zewail らは、NaI 分子の光解離反応の実時間観測を行った。彼らはフェムト秒レーザーで NaI の束縛電離状態( $\text{Na}^+\text{I}$ )に励起し波束を発生させ、その波束が束縛状態のポテンシャルを往復する間に解離性原子価状態との交差領域に到達し、波束の一部が非断熱遷移によりポテンシャルを乗り移り  $\text{Na} + \text{I}$  へと解離する様子を観測した[1]。

一方、回転波束は分子群のコヒーレントな回転運動を表す。回転準位間隔は振動準位間隔に比べて非常に狭く、短パルスレーザーを用いた時間分解観測の結果に回転波束の影響は現れやすい。振動波束の様に直接化学反応過程とは結びつかないが、回転波束の観測から回転定数、つまり分子構造を決定することが可能である。Heritage らは、ピコ秒レーザー励起により生成した  $\text{CS}_2$  の回転波束を、遅延時間において照射した検出光の吸光度の時間変化から観測した[2]。また Leuchs らは、ナノ秒レーザーによりコヒーレントに励起された Na 原子の核スピン状態群に対し、イオン化光を照射して発生した光電子角度分布の時間変化から波束を観測した[3]。さらに Zewail らは、回転準位群がコヒーレントに励起された *trans*-stilbene の電子励起状態からの蛍光の時間変化に、回転波束の影響を観測した[4]。彼らはこの現象を定式化し、“回転コヒーレンス分光(Rotational Coherence Spectroscopy: RCS)”と呼ばれる、回転線が分離不可能な複雑分子の回転定数を時間分解分光から得る手法を開発した[5]。

このような回転波束の検出は、蛍光、イオン強度の時間変化から観測されてきたが、これらには次の欠点がある。まず蛍光観測では、蛍光を発しない状態上の波束は観測されない。またイオン強度の観測は電子状態に依らず可能だが、イオン化される全ての状態からのイオン化信号の和が観測されるため、検出された回転波束がどの振電状態上で生成されたものかを特定することは出来ない。本研究で用いた時間分解光電子分光法によれば、これらの欠点の克服が可能である。イオン化観測であるため全ての状態の観測が可能であり、また各振電状態からのイオン化は光電子エネルギーによって分離することができる。

本研究では、時間幅約 200 fs のパルスを用いて約  $25 \text{ cm}^{-1}$  の波数幅にある回転状態をコヒーレントに励起し、励起電子状態上に回転波束を生成した。さらに遅延時間においてイオン化光を照射し、イオン化強度及び光電子角度分布の時間変化にみられる回転波束の影響を観測した。観測された現象から項間交差及びイオン化動力学の解明を試みるが、そのための理論的基礎である回転核波束の数学的表現とその計算結果について、本節で議論する。

## 2-1-2 回転核波束の数学的表現

電子基底状態に存在する単一の振動回転状態  $|a_g, v_g\rangle$  から、光子の吸収にともなう双極子遷移により電子励起状態の振動回転状態  $\{|a_f, v_f\rangle\}$  に励起された場合を考察する。ここで  $a, v$  はそれぞれ回転、振動を表現するために必要とする全ての量子数を表すとする。この時電子励起状態に生成する波束は次式で表される。

$$|\Psi(t)\rangle_g = \sum_f |a_f, v_f\rangle \langle a_f, v_f | \hat{m} \cdot \vec{e} | a_g, v_g \rangle \exp[-2\pi i E(a_f, v_f) t] \quad (2.3)$$

$E(a_f, v_f)$  は終状態の振動回転エネルギーを Hz 単位で表し、 $\langle a_f, v_f | \hat{m} \cdot \vec{e} | a_g, v_g \rangle$  は遷移行列要素を示す。ここで式(2.2)に含まれる初期位相  $d$  は 0 とおいた。

特に回転波束を考える場合、代表的な物理量として分子軸分布が挙げられる。空間固定軸を光の偏光ベクトルと平行に採った時、その空間固定軸と分子軸とがなすオイラー角を  $(f, q, c)$  とすると、分子軸分布は極角  $q$  にのみ依存し、

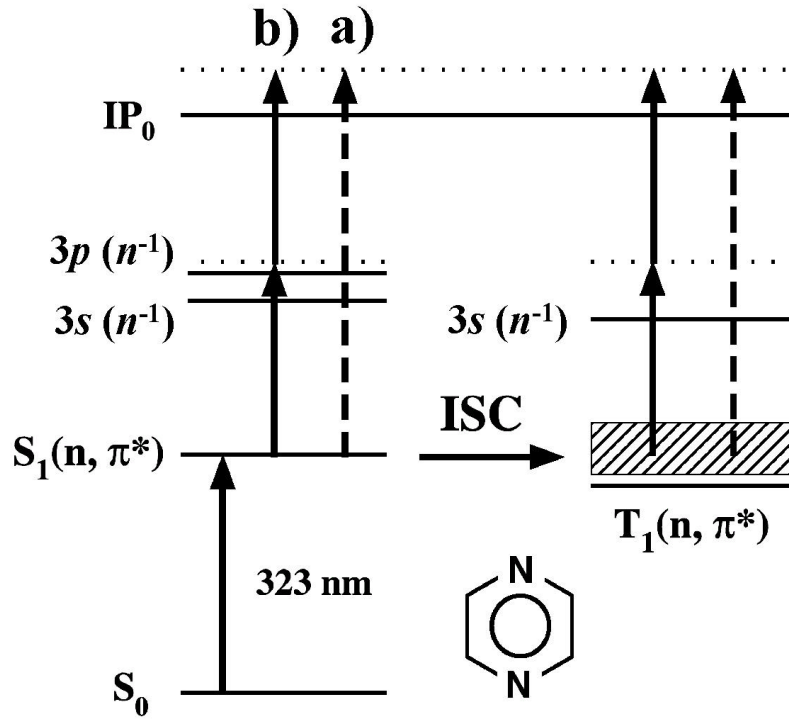


図 2-1 本研究で用いたイオン化過程。ピラジンの  $S_1(n\pi^*)$  状態經由 a)  $[1+1']$ 、b)  $[1+2']$  共鳴多光子イオン化(REMPI)。 $[1+2']$  REMPI の場合、イオン化光一光子で中間 Rydberg 状態と共鳴する。

$$P_g(f, \mathbf{q}, c; t) = P_g(\mathbf{q}; t) = |\Psi(t)|^2 \quad (2.4)$$

で定義される。電子基底状態には複数の振動回転状態が熱的に分布しているため、実際電子励起状態に生成する分子軸分布は、Boltzman 分布で式(2.4)を平均化した形で表される。

$$P(\mathbf{q}; t) = \sum_g P_g(\mathbf{q}; t) \exp[-E(\mathbf{a}_g, v_g)/k_B T] \quad (2.5)$$

ここで  $k_B$  は Boltzman 定数 ( $0.6952 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} = 20.84 \text{ GHz K}^{-1}$ )、 $T [\text{K}]$  は電子基底状態の回転(振動)温度を表す。

次に本研究で取り扱ったピラジンについて回転波束、すなわち分子軸分布の計算の実例を示す。ここで取り扱った遷移は a)  $S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$  一光子遷移、b)  $Rydberg \leftarrow S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$  二光子遷移であり、それぞれの励起過程を図 2-1 に示す。また開殻二原子分子へ

の拡張として、c)  $\text{NO } A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$  一光子遷移、d)  $\text{NO } A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$  二光子遷移に対する分子軸分布の計算手法を、巻末の Appendix に示した。

#### a) 実例 I --- ピラジン $S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$ 一光子遷移

ピラジン分子は扁平型対称コマ(oblately symmetric top)に近い非対称コマ分子である。 $A, B, C$  をそれぞれ分子の  $a, b, c$  軸周りの回転定数としたとき、Ray が導入した非対称性パラメータ[6]は  $k = (2B - A - C)/(A - C)$  と表される。 $k \rightarrow 1$  ( $A = B$ ) の時扁平型(oblately)、 $k \rightarrow -1$  ( $B = C$ ) の時偏長型(prolately) 対称コマにそれぞれ近づく。ピラジン分子の回転定数は、 $S_0$  のゼロ振動準位で  $A=6.3811$ ,  $B= 5.9350$ ,  $C= 3.0726$  GHz、また  $S_1$  のゼロ振動準位で  $A= 6.1035$ ,  $B= 6.0813$ ,  $C= 3.0477$  GHz である[7]。非対称性パラメータの値は  $S_0$  状態で  $k = 0.725$ 、 $S_1$  状態で  $k = 0.985$  となり、ピラジン分子を扁平型対称コマとする仮定を (特に  $S_1$  状態では) 良い近似として採用することができる。この近似により、本節の議論を単純化することができる。

図 2-2(a) に示すように  $J$  は全角運動量、 $M, K$  はそれぞれ空間固定軸、分子主軸への  $J$  の射影を表す量子数とすると、対称コマ分子ではこれら  $J, K, M$  を良い量子数として回転状態を記述できる。まず初めに電子基底状態  $|S_0, v_g\rangle$  の回転準位  $|J_g K_g M_g\rangle$  から電子励起状態  $|S_1, v_f\rangle$  の回転準位  $|J_f K_f M_f\rangle$  へ、直線偏光した光子 ( $j_{ph} = 1, k_{ph} = 0, \pm 1, m_{ph} = 0$ ) との双極子相互作用により励起される場合の遷移行列要素、

$$F(f, g) = \langle \mathbf{a}_f, v_f | \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{e}} | \mathbf{a}_g, v_g \rangle = \langle S_1 v_f | \langle J_f K_f M_f | \hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{e}} | J_g K_g M_g \rangle | S_0 v_g \rangle \quad (2.6)$$

について考察する。以降、基底電子状態での量子数には添字  $g$  を、励起状態での量子数には添字  $f$  をつけて区別する。

通常電気双極子は分子軸系( $q$ )、光子偏光ベクトルは実験室系( $p$ )で定義される。式(2.6)では、分子軸系でそれらの内積項を定義する必要があるため、以下のように内積項を変換する(証明は補遺 2-A 参照)。

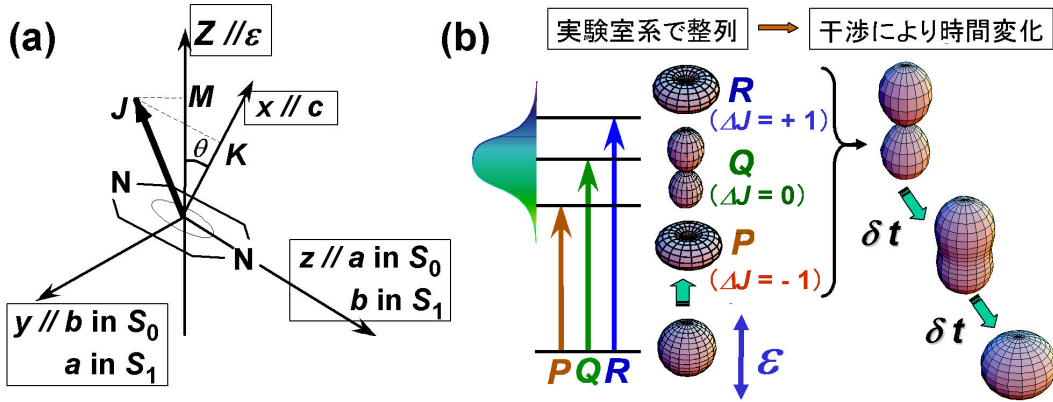


図 2-2 : (a) ピラジン分子上で定義される分子軸と 角運動量子数  $J, K, M$  との関係。分子軸  $a, b, c$  の定義は、 $S_0$  と  $S_1$  状態では分子構造の変化のために異なる ( $a$  軸と  $b$  軸が逆転する)。 (b) 各回転線を独立に励起した場合に生成する分子軸分布と、その干渉の効果から生じる分子軸分布の時間発展の模式図。分子軸分布は球座標表示で示した。

$$\vec{m} \cdot \vec{e} = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q D_{-p,-q}^1 \mathbf{m}_q \quad (2.7)$$

また Hund's case (a) の対称コマ分子の回転波動関数は、以下のように表される[8]。

$$|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8p^2}} D_{MK}^J{}^* (\mathbf{f}, \mathbf{q}, \mathbf{c}) \quad (2.8)$$

ここで  $D_{MK}^J (\mathbf{f}, \mathbf{q}, \mathbf{c})$  は Wigner の回転行列を表す。式(2.7)、(2.8)を式(2.6)に代入して変形すると、遷移行列要素は

$$\begin{aligned} F(f, g) &= \sum_q (-1)^q \langle S_1 v_f | \mathbf{m}_q | S_0 v_g \rangle \langle J_f K_f M_f | D_{-p,-q}^1 | J_g K_g M_g \rangle \\ &\propto \sqrt{(2J_f + 1)(2J_g + 1)} \\ &\quad \times \sum_q (-1)^q \langle S_1 v_f | \mathbf{m}_q | S_0 v_g \rangle \int d\Omega D_{M_f K_f}^{J_f} D_{-p,-q}^1 D_{M_g K_g}^{J_g}{}^* \\ &= \sqrt{(2J_f + 1)(2J_g + 1)} \\ &\quad \times \sum_q (-1)^{q+M_g-K_g} \mathbf{m}_q^{fg} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ M_f & -p & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ K_f & -q & -K_g \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.9)$$

と表現される。ここで  $\mathbf{m}_q^{fg} = \langle S_1 v_f | \mathbf{m}_q | S_0 v_g \rangle$  とした。直線偏光励起の時  $p = 0$  であり 3-j symbol の対称性から  $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = q, \Delta M = 0$  と直線偏光による遷移の回転選択則が得られる。

次に式(2.3)で表された回転波束について考察する。扁平型対称コマ分子の回転エネルギーは  $E(J, K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$  と表される。このエネルギーと式(2.9)を、式(2.3)に代入すれば、直線偏光励起により電子励起状態に生成する回転波束は次のように表される。

$$\begin{aligned} & |\Psi(t)\rangle_{J_g K_g M_g} \\ &= \sum_{J_f K_f M_f} \sqrt{(2J_f+1)(2J_g+1)} \sum_q \mathbf{m}_q^{fg} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ M_f & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ K_f & -q & -K_g \end{pmatrix} \quad (2.10) \\ & \times (-1)^{q+M_g-K_g} \exp[-i2\mathbf{p}\{B_f J_f(J_f+1) + (C_f-B_f)K_f^2\}t] \\ & \times \exp[-i2\mathbf{p}v_{ex}t] \exp(-\Gamma t/2) |S_1 v_f\rangle |J_f K_f M_f\rangle \end{aligned}$$

ここで  $t$  は励起光照射からの時間、 $\Gamma$  及び  $v_{ex}$  は  $|S_1 v_f\rangle$  状態の占有数の減衰を表す定数及びその状態のエネルギーを表す。選択則  $\Delta J = 0, \pm 1$  より  $J_f$  のとりうる値は  $J_f = J_g - 1, J_g, J_g + 1$  でありそれぞれ  $P, Q, R$  枝の回転遷移に対応する。

最後に励起状態に生成される分子軸分布の時間発展の式を導く。式(2.4)に、式(2.10)を代入し、回転波動関数を式(2.8)により回転行列を用いて書き直すと次のように求まる。

$$\begin{aligned} P_{J_g K_g M_g}(\mathbf{q}; t) &\propto \sum_{J_{f1} J_{f2} K_{f1} K_{f2}} (2J_{f1}+1)(2J_{f2}+1)(2J_g+1) \\ & \times \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \sum_{q, q'} (-1)^{q+q'} \mathbf{m}_q^{f1g} \mathbf{m}_q^{f2g*} \\ & \times \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ K_{f1} & -q & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ K_{f2} & -q' & -K_g \end{pmatrix} D_{M_g K_{f1}}^{J_{f1}}{}^* D_{M_g K_{f2}}^{J_{f2}} \quad (2.11) \\ & \times \exp[-i2\mathbf{p}\{B_f[J_{f1}(J_{f1}+1) - J_{f2}(J_{f2}+1)] \\ & + (C_f-B_f)(K_{f1}^2 - K_{f2}^2)\}t] \exp(-\Gamma t) \end{aligned}$$

ピラジン分子の  $S_1(^1B_{3u}), v_f = 0 \leftarrow S_0(^1A_g), v_g = 0$  遷移は、 $D_{2h}$  点群の対称性を考慮すると遷移双極子の既約表現は  $B_{3u}$  でなくてはならない。そのため双極子の方向は  $x$  軸、すなわち分子主軸と平行となり、この遷移は平行遷移である。この時光子の角運動量の分子軸射影成分

は  $q=0$  であり 新たに  $DK=0$  の回転選択律が加わる。選択律  $DJ=0, \pm 1$ ,  $DK=0$ ,  $DM=0$  を考慮し、さらに基底状態で分子が乱雑に配向しているため全ての磁気量子数  $M_g$  は等価に分布することを考慮すると、分子軸分布の形は次のように変形される。

$$\begin{aligned}
P_{J_g K_g}(\mathbf{q}; t) &\propto \sum_{M_g} \sum_{J_{f1} J_{f2}} (2J_{f1}+1)(2J_{f2}+1)(2J_g+1) D_{M_g K_g}^{J_{f1}}{}^* D_{M_g K_g}^{J_{f2}} \mathbf{m}_0^{f_{1g}} \mathbf{m}_0^{f_{2g}}{}^* \\
&\times \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \\
&\times \exp\{-i2\mathbf{p} \cdot \mathbf{B}_f [J_{f1}(J_{f1}+1) - J_{f2}(J_{f2}+1)]t\} \exp(-\Gamma t) \\
&= \left\{ C_{J_g K_g}^{(RR)}(\mathbf{q}) + C_{J_g K_g}^{(QQ)}(\mathbf{q}) + C_{J_g K_g}^{(PP)}(\mathbf{q}) + 2C_{J_g K_g}^{(RP)}(\mathbf{q}) \cos(2\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}_{RP} t) \right. \\
&\quad \left. + 2C_{J_g K_g}^{(QP)}(\mathbf{q}) \cos(2\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}_{QP} t) + 2C_{J_g K_g}^{(RP)}(\mathbf{q}) \cos(2\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}_{RP} t) \right\} \exp(-\Gamma t) \quad (2.12)
\end{aligned}$$

ここで  $C_{J_g K_g}^{(i)}(\mathbf{q})$  は  $J_g, K_g$  に依存する  $\mathbf{q}$  に関する関数で、補追 2-B で説明する導出法により表 2-2 に示した関数形が与えられる。分子軸分布の時間発展に関する概念図を図 2-2(b)に

表 2-2 : 式(2.12)で用いられた係数の具体的な形。

$$C_{J_g K_g}^{(i)}(\mathbf{q}) = X_{J_g K_g}^{(i)} \sin^2 \mathbf{q} + Y_{J_g K_g}^{(i)} \cos^2 \mathbf{q} \quad \text{で表される。}$$

$i$	$X_{JK}^{(i)}$	$Y_{JK}^{(i)}$
$RR$	$\frac{\{(J+1)^2 - K^2\}(J^2 + J + K^2)}{2(2J+1)(J+1)^2}$	$\frac{\{(J+1)^2 - K^2\}^2}{(2J+1)(J+1)^2}$
$QQ$	$\frac{K^2(2J+1)(J^2 + J - K^2)}{2J^2(J+1)^2}$	$\frac{K^4(2J+1)}{J^2(J+1)^2}$
$PP$	$\frac{(J^2 - K^2)(J^2 + J + K^2)}{2J^2(2J+1)}$	$\frac{(J^2 - K^2)^2}{J^2(2J+1)}$
$RQ$	$-\frac{K^2\{(J+1)^2 - K^2\}}{2J(J+1)^2}$	$\frac{K^2\{(J+1)^2 - K^2\}}{J(J+1)^2}$
$QP$	$-\frac{K^2(J^2 - K^2)}{2J^2(J+1)}$	$\frac{K^2(J^2 - K^2)}{J^2(J+1)}$
$RP$	$-\frac{(J^2 - K^2)\{(J+1)^2 - K^2\}}{2J(J+1)(2J+1)}$	$\frac{(J^2 - K^2)\{(J+1)^2 - K^2\}}{J(J+1)(2J+1)}$

示す。式(2.12)のはじめの三項は、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$  枝それぞれを独立で励起した場合に生成する分子軸分布を表し時間発展しない。これはナノ秒レーザーなどによる単一の回転線励起に相当する。一方残りの三項はコヒーレント励起の際に現れる非対角成分であり、分子軸分布の時間的変動をもたらす。例えば  $C_{J_g K_g}^{(RP)}(\mathbf{q})$  は  $R$  枝と  $P$  枝の遷移間の干渉の効果を表す。式(2.12)の後ろの三項の振動を表す周波数は  $\mathbf{u}_{RQ} = 2B_f(J_g + 1)$ ,  $\mathbf{u}_{QP} = 2B_f J_g$ ,  $\mathbf{u}_{RP} = 2B_f(2J_g + 1)$  とそれぞれ表され、分子軸分布の時間変化は励起状態の回転定数  $B_f$  に比例する三つの周波数で振動する項の重ね合わせとして表現される。式(2.12)に対し基底状態の回転準位  $|J_g K_g M_g\rangle$  の熱平均をとれば、生成される分子軸分布が得られる。

$$P(\mathbf{q}; t) = \sum_{J_g K_g} P_{J_g K_g}(\mathbf{q}; t) \exp\left\{-[B_g J_g(J_g + 1) + (B_g - C_g)K_g^2]/k_B T\right\}$$

$$= X(t) \sin^2 \mathbf{q} + Y(t) \cos^2 \mathbf{q} \quad (2.13)$$

式中の展開係数はそれぞれ、

$$X(t) = \sum_{J_g K_g} \sum_i X_{J_g K_g}^{(i)} \exp\left\{-[B_g J_g(J_g + 1) + (B_g - C_g)K_g^2]/k_B T\right\}$$

$$\times \cos(2\mathbf{p}\mathbf{u}_i t) \exp(-\Gamma t) \quad (2.13a)$$

$$Y(t) = \sum_{J_g K_g} \sum_i Y_{J_g K_g}^{(i)} \exp\left\{-[B_g J_g(J_g + 1) + (B_g - C_g)K_g^2]/k_B T\right\}$$

$$\times \cos(2\mathbf{p}\mathbf{u}_i t) \exp(-\Gamma t) \quad (2.13b)$$

と表される。ここで  $C_{J_g K_g}^{(i)}(\mathbf{q}) = X_{J_g K_g}^{(i)} \sin^2 \mathbf{q} + Y_{J_g K_g}^{(i)} \cos^2 \mathbf{q}$  と展開した。

分子軸分布の性質は、球面調和関数で展開した時の展開係数で表現することが一般的である。直線偏光一光子遷移により生成される分子軸分布は、次のようにゼロ次と二次の球面調和関数を用いて展開される。

$$P(\mathbf{q}; t) = A_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f})$$

$$= A_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \left\{ 1 + \frac{A_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f})}{A_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f})} \right\} \quad (2.14)$$



$Y_{LQ}(\mathbf{q}, f)$  は球面調和関数を表す。ここでは直線偏光励起を考えているため、分子軸分布に  $f$  依存性はなく、 $Q = 0$  の項は考える必要はない。 $A_{00}$  は角度積分した強度、つまり励起された全分子量に比例する  $\left( \int_0^{2\pi} d\mathbf{f} \int_0^P \sin \mathbf{q} d\mathbf{q} P(\mathbf{q}; t) = 2\sqrt{P} A_{00} \right)$ 。 $A_{20}$  は分子軸の整列因子

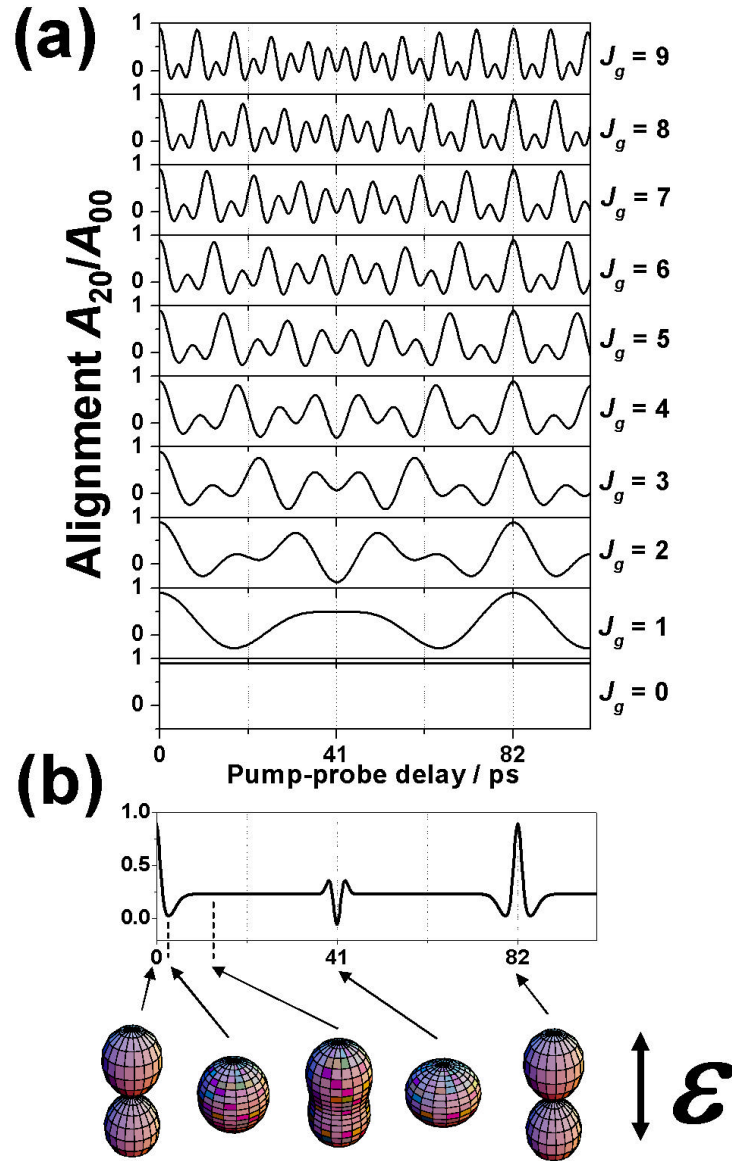


図 2-3 : ピラジンの  $S_1(^1B_{3u}), v' = 0 \leftarrow S_0(^1A_g), v'' = 0$  遷移に伴い生成する、 $S_1$  状態上での分子軸分布の整列因子  $A_{20}/A_{00}$  の時間変化を計算した結果。(a)  $S_0(^1A_g)$  状態の各回転準位からの遷移によって生成する分子軸整列。(b) 回転温度  $T = 20$  K でそれらの熱平均を計算した結果。球面表示は左から励起後 0、2.8、10、41、82 ps での分子軸分布を図示した。

(alignment parameter)と呼ばれ、空間軸に対する分子軸の偏りの度合いを表す。式(2.13)と式(2.14)から、整列因子は以下のように表せる。

$$\frac{A_{20}(t)}{A_{00}(t)} = \frac{2}{\sqrt{5}} \frac{Y(t) - X(t)}{2X(t) + Y(t)} \quad (2.15)$$

係数  $A_{20}/A_{00}$  は、 $-1/\sqrt{5}$  ( $\sin^2 q$  分布) から  $2/\sqrt{5}$  ( $\cos^2 q$  分布) までの値をとる。

ピラジンの一光子  $S_1 \leftarrow S_0$  励起によって生成する  $S_1$  状態の整列因子の時間変化を計算した結果を図 2-3(a)に示す。 $S_0$  の個々の回転準位からの遷移では、 $J_g$  に比例して振動構造が複雑になる。それらの熱平均をとると 図 2-3(b)に示すように 41 ps (半再帰時間: half revival) と82 ps (再帰時間: full revival)でのみ鋭い強度変動(revival peak)が現れ、それ以外の振動構造は干渉により消失する。もとの分子軸分布が復元される時間 (full revival time) は  $t \sim 82$  ps であり、これは回転状態  $J = 1$  の分子の半古典的回転周期  $t_c = 1/2B$  に対応する。つまりもとの分子軸分布の復元に要する時間は回転定数に反比例し、大きな分子ほど長い時間を要することがわかる。図 2-4 に再帰時間で見られる強度変調の、回転温度依存性を示す。回

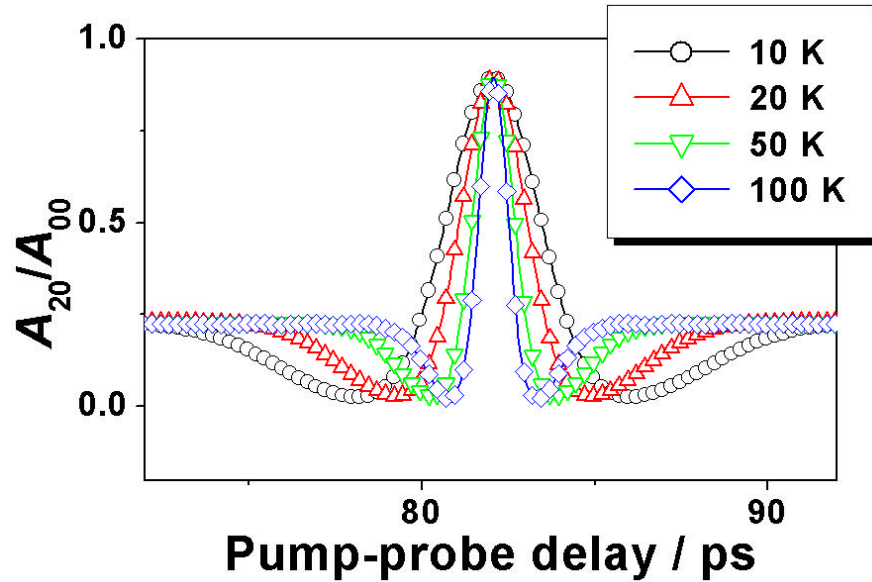


図 2-4：ピラジンの  $S_1(^1B_{3u}), v' = 0 \leftarrow S_0(^1A_g), v'' = 0$  遷移に伴い生成する  $S_1$  状態上での、分子軸整列因子  $A_{20}/A_{00}$  の回転温度依存性。

転温度が高い場合には、各回転状態からの寄与が干渉しあうため、再帰構造が先鋭化する。本研究で生成した分子線の回転温度は約 20 K であり、強度変調の半値全幅(FWHM)は約 2 ps となるため、この構造を観測するためには最低 0.5 ps 毎の光電子画像の観測が必須となる。

## b) 実例 II --- ビラジン $Rydberg \leftarrow S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$ 二光子遷移

図 2-1(a)のイオン化過程 b)で示した、[1+2'] REMPI で観測を行う場合を考える。この時光電子エネルギー及び角度分布に対して直接影響を与える電子状態は  $S_1$  状態ではなく、イオン化光一光子で共鳴励起される中間(Rydberg)状態である。従って励起光の吸収に続くイオン化光一光子の吸収により Rydberg 状態上に生成される分子軸分布を計算する必要がある。Rydberg 状態へ励起後、レーザーのパルス幅内で直ちにイオン化されるため、Rydberg 状態上での分子軸分布の時間発展を考える必要はない。本節で扱う時刻  $t$  は全て、励起光照射からイオン化光照射までの遅延時間を示す。

$S_1$  状態での分子軸分布の時間発展が、式(2.14)で示した形  $P(\mathbf{q};t)_{S_1} = A_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f})$  で表されるとする。イオン化光と励起光の偏光が互いに平行なとき、イオン化光の偏光に対して分子軸がなす角度分布も同じ式で表現される。イオン化光の偏光と分子軸のなす角度が  $\mathbf{q}$  であるとき、 $S_1$  状態から Rydberg 状態への励起確率は  $P(\mathbf{q})_{Ex} \propto \cos^2 \mathbf{q}$  (Rydberg  $\leftarrow S_1$  が平行遷移)、 $P(\mathbf{q})_{Ex} \propto \sin^2 \mathbf{q}/2$  (Rydberg  $\leftarrow S_1$  が垂直遷移)と表される。従って中間 Rydberg 状態上に生成される分子軸分布は、以下のように表される。

$$\begin{aligned} P(\mathbf{q};t)_{Ryd} &\propto P(\mathbf{q};t)_{S_1} P(\mathbf{q})_{Ex} \\ &= A_{00}^{Ryd}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{20}^{Ryd}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{00}^{Ryd}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

各展開係数は  $S_1$  状態での整列因子  $g_{20}(t) = A_{20}(t)/A_{00}(t)$  を用いて次のように書ける。

$$A_{00}^{Ryd} = A_{00} \left\{ 1 + \frac{f_{pr} g_{20}(t)}{\sqrt{5}} \right\} \quad (2.16a)$$

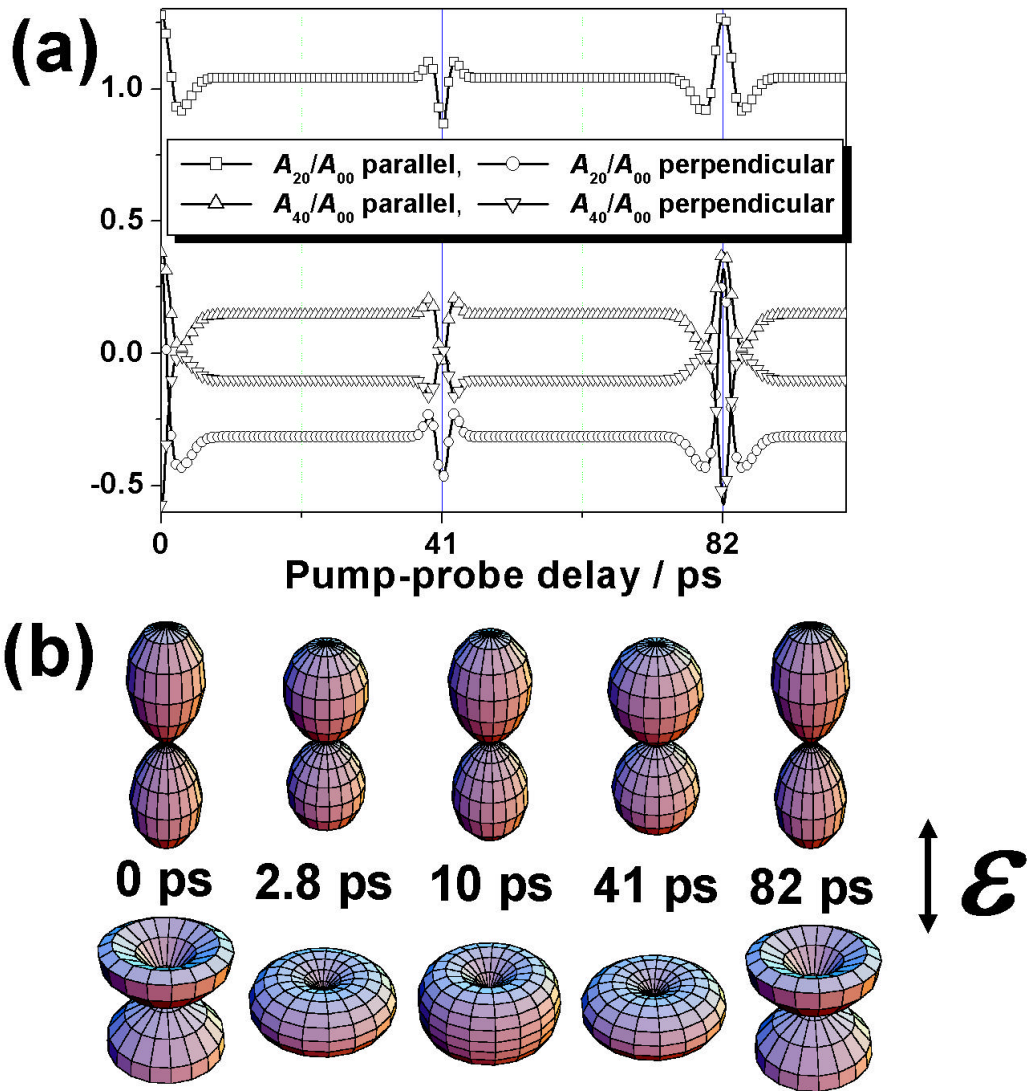


図 2-5 : (a) ピラジンの  $Rydberg \leftarrow S_1(^1B_{3u}), v' = 0 \leftarrow S_0(^1A_g), v'' = 0$  二光子遷移に伴い生成する  $Rydberg$  状態上での分子軸分布の整列因子。Parallel, perpendicular は、 $Rydberg \leftarrow S_1(^1B_{3u}), v' = 0$  遷移の型を示す。(b) 図(a)で示した整列因子が示す分子軸分布の球座標表示。上が平行遷移、下が垂直遷移により生成した分布。

$$\frac{A_{20}^{Ryd}}{A_{00}^{Ryd}} = \frac{\sqrt{5}(7 + 2f_{pr})g_{20}(t) + 7f_{pr}}{7(\sqrt{5} + f_{pr}g_{20}(t))} \quad (2.16b)$$

$$\frac{A_{40}^{Ryd}}{A_{00}^{Ryd}} = \frac{6f_{pr}g_{20}(t)}{7(\sqrt{5} + f_{pr}g_{20}(t))} \quad (2.16c)$$

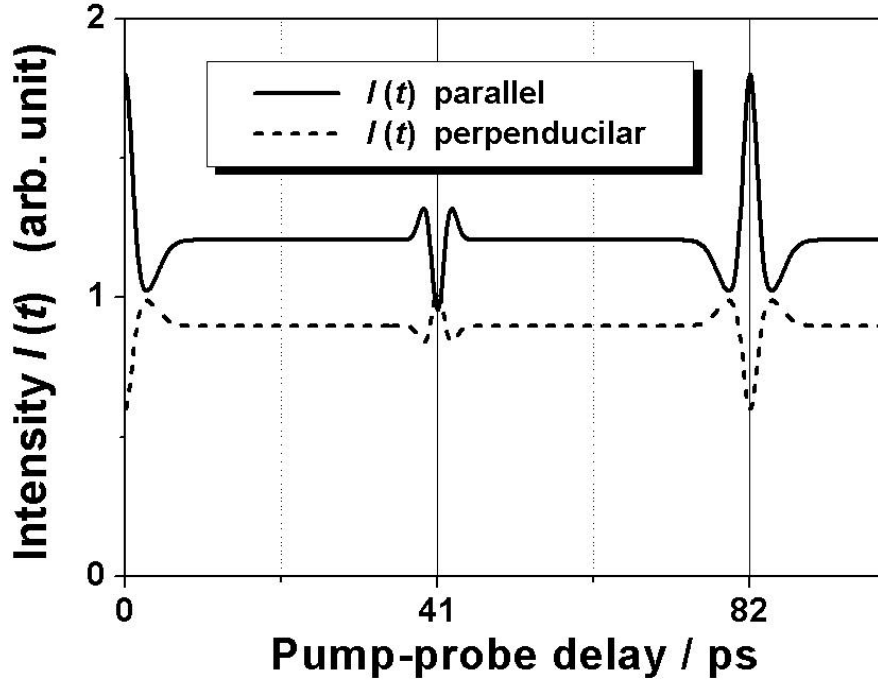


図 2-6 : ピラジンの  $Rydberg \leftarrow S_1(^1B_{3u}), v' = 0 \leftarrow S_0(^1A_g), v'' = 0$  二光子遷移において、平行、垂直遷移に伴うRydberg 状態への励起強度の時間変化。

ここで  $f_{pr}$  は遷移の型を表す係数で平行遷移の時 2、垂直遷移の時  $-1$  の値をとる。図 2-5(a) に、式(2.16b)と式(2.16c)で示した整列因子の時間変化の計算結果を示す。垂直遷移の  $A_{20}^{Ryd} / A_{00}^{Ryd}$  のみ、図 2-3(b)で示した  $g_{20}(t)$  に対して逆位相で時間変化している。図 2-5(b)に Rydberg 状態上に生成される分子軸分布を球座標表示で示す。 $S_1$  状態上の分子軸分布に対し、平行遷移では偏光方向にさらに強調された軸分布になり、また垂直遷移では偏光に対して分子軸が垂直に偏向することがわかる。

式(2.16)を角度積分すれば、Rydberg 状態への励起強度が求まる。

$$\begin{aligned}
 I(t)_{Ryd} &= \int d\mathbf{f} \int \sin \mathbf{q} d\mathbf{q} P(\mathbf{q}; t)_{Ryd} \propto A_{00}^{Ryd}(t) \propto 1 + f_{pr} g_{20}(t) / \sqrt{5} \\
 &\propto \frac{2X(t) + 3Y(t)}{2X(t) + Y(t)} \text{ (parallel)}, \quad \frac{4X(t) + Y(t)}{2X(t) + Y(t)} \text{ (perpendicular)} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

$X(t)$ ,  $Y(t)$  は式(2.13)で定義した関数である。図 2-6 に、 $I(t)$  の時間変化の計算結果を示す。

Rydberg  $\leftarrow S_1$  遷移が平行及び垂直遷移で、時間変化の傾向が逆になっている。これは、平行遷移と垂直遷移では同じ空間配向を持つ分子の励起確率が、正反対の傾向を示すために生じた結果である。

次節以降では、コヒーレント励起に伴い生成する分子軸分布の時間発展が、観測量である光電子強度及び光電子角度分布の時間変化に及ぼす影響について議論し、イオン化動力学や項間交差などの現象を解明するためにそれがどのように活用されるかを考察する。

## 2-2 部分波展開によるイオン化動力学の記述

### 2-2-1 散乱状態の波動関数の表現 ~ 部分波展開の方法

本研究で観測された物理量は、光イオン化過程で発生するイオンもしくは光電子である。従って観測された結果の解釈のためには、光イオン化過程の理解が必須である。光イオン化  $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$  は、中性状態(M)からイオン状態( $M^+$ )へのイオン化遷移過程と、イオンコア( $M^+$ )の作るポテンシャル  $V(\vec{r})$  下での光電子の散乱過程とで表される。イオン化遷移を考察する場合、イオン化前の束縛状態の波動関数と、イオンコアの電子状態と光電子散乱状態により構成されるイオン連続状態の波動関数を求め、それをもとに遷移行列要素を計算する必要がある。まず光電子散乱波動関数を記述する方法を考察する。散乱波動関数  $y^-(\vec{k}_M, \vec{r})$  は、散乱状態を表す Schrödinger 方程式、

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 y^- + V(\vec{r})y^- = Ey^- \quad (2.18)$$

の無限遠での境界条件

$$y^-(\vec{k}_M, \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(i\vec{k}_M \cdot \vec{r}) + f(\vec{q}, \vec{r}) \frac{\exp(-i\vec{k}_M \cdot \vec{r})}{r} \quad (2.19)$$

を満たす必要がある。ここで、 $\vec{k}_M$ ,  $\vec{r}$  はそれぞれ光電子の散乱運動量ベクトル、位置ベクトルを表す。また  $V(\vec{r})$  は分子軸系で定義される関数なので、ここで議論する波動関数  $y^-(\vec{k}_M, \vec{r})$  も分子軸系で定義されている。以降添字  $M$  の付いた変数は、分子軸系での物理量を表す。

このような境界条件を満たす解を構成する方法として、一般に部分波展開の手法が採られている。部分波展開の仕方は、式(2.18)に含まれるポテンシャル $V(\vec{r})$ の対称性、つまりイオン化される分子の点群によって異なる。二原子分子の場合は Dill が示したように、球面調和関数による展開を行う[9]。

$$\mathbf{y}^-(\vec{k}_M, \vec{r}) = \sum_l i^l \exp(-i\mathbf{s}_l) Y_{ll}^*(\hat{k}_M) \mathbf{j}_{ll}(k_M, \vec{r}) \quad (2.20)$$

つまり散乱波動関数は、軌道角運動量  $l$  とその分子軸への射影成分  $l$  で指標付けられる光電子部分波により展開される。ここで  $\mathbf{s}_l$  は、光電子が影響を受けるポテンシャルのうちで遠距離力にあたるクーロン場成分により生じる位相のずれ (Coulomb phase) を表し、 $\mathbf{s}_l = \arg \Gamma(l+1 - i\mathbf{a}/k)$  と解析的に表現される。

一方多原子分子の場合、分子の対称性を考慮して部分波を点群の既約表現に沿って定義し直す必要がある。Chandra が一般化球面調和関数 (generalized harmonics) として定義した基底は、次式に示すように球面調和関数の線形結合として表される[10]。

$$\mathbf{y}^-(\vec{k}_M, \vec{r}) = \sum_l i^l \exp(-i\mathbf{s}_l) \sum_{\Gamma g^l} X_{hl}^{\Gamma g^*}(\hat{k}_M) \mathbf{j}_{hl}^{\Gamma g}(k_M, \vec{r}) \quad (2.21)$$

$$X_{hl}^{\Gamma g}(\hat{k}) = \sum_l b_{hl}^{\Gamma g} Y_{ll}(\hat{k}) \quad (2.22)$$

ここで  $\Gamma$  は  $M^+ + e^-$  系の点群の既約表現を示す指標、 $g$  は二次以上の既約表現 ( $E, T$  など) の異なる成分を区別する指標、さらに  $h$  は同じ  $\Gamma g$  の値を持った異なる基底を区別する指標である。 $X_{hl}^{\Gamma g}(\hat{k})$  の具体的な形として、Chandra は  $C_{2v}, C_{3v}, T_d$  点群に対する基底[10]、Seideman は  $C_{2h}$  点群[11]、Underwood と Reid は  $C_{3v}$  点群に対する基底[12]を示している。本研究で用いたピラジンは  $D_{2h}$  点群に属し、この点群に対する部分波の基底は Seideman の式を拡張すれば容易に求めることができる。基底の求め方とその具体的な表現については、補遺 2-C に示した。

## 2-2-2 分子軸系で観測される光電子角度分布 (MF-PAD)

分子軸系で定義された光電子散乱波動関数、式(2.20)または式(2.21)を用いて、光電子角度分布の分子軸系での表現を導出する。束縛-散乱状態間の遷移強度は、

$$I(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) \propto \left| \langle \Psi^+, \mathbf{y}^-(\bar{\mathbf{k}}_M, \bar{\mathbf{r}}) | \bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{e}} | \Psi^i \rangle \right|^2 \quad (2.23)$$

と表される。ここで  $\Psi^+$  はイオンコアの波動関数、 $\Psi^i$  はイオン化される中性分子の波動関数を表す。二原子分子のMF-PADは多原子分子の場合から容易に導くことができるため、ここでは式(2.21)の波動関数からMF-PADを求める。式(2.7)より  $\bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{e}}$  を分子軸系の量に変換して、

$$I(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) = \left| \sum_{ll'} \sum_{\Gamma^g \Gamma^{g'}} (-i)^{l-l'} \exp(i\mathbf{s}_l \cdot \mathbf{s}_{l'}) b_{hl}^{\Gamma^g} Y_{ll}(\hat{\mathbf{k}}_M) \right. \\ \left. \times \langle \Psi^+ | \mathbf{j}_{hl}^{\Gamma^g}(k_M, \bar{\mathbf{r}}) | \sum_q (-1)^q \mathbf{m}_q D_{-p-q}^1(\Omega) | \Psi^i \rangle \right|^2 \quad (2.24)$$

$\Omega$  は実験室系から見た分子軸系のオイラー角を表し、実験室系の  $Z$  軸をイオン化光の偏光と平行としたとき、分子軸と偏光との関係を示す。ここで  $\mathbf{m}_{hl}^{\Gamma^g}(q) = \langle \Psi^+ | \mathbf{j}_{hl}^{\Gamma^g}(k_M, \bar{\mathbf{r}}) | \mathbf{m}_q | \Psi^i \rangle$  とおくと

$$I(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) = \sum_{ll'} \sum_{\Gamma^g \Gamma^{g'}} (-i)^{l-l'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'}) \cdot \mathbf{s}_{l'}\} b_{hl}^{\Gamma^g} b_{h'l'}^{\Gamma^{g'}*} Y_{ll}(\hat{\mathbf{k}}_M) Y_{l'l'}(\hat{\mathbf{k}}_M)^* \\ \times \sum_{qq'} (-1)^{q+q'} D_{-p-q}^1(\Omega) D_{-p-q'}^1(\Omega)^* \mathbf{m}_{hl}^{\Gamma^g}(q) \mathbf{m}_{h'l'}^{\Gamma^{g'}}(q')^* \quad (2.25)$$

さらに補遺 2-D で示した回転行列の積の公式を適用すると

$$I(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) \propto \sum_L \sqrt{2L+1} \sum_P (-1)^P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ p & -p & 0 \end{pmatrix} \\ \times \sum_{qq'} (-1)^{q'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q & -q' & q'-q \end{pmatrix} D_{0q'-q}^P(\Omega) \\ \times \sum_{ll'} (-1)^{l-l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 1 & -1' & l'-l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times (-i)^{l-l'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'}) \cdot \mathbf{s}_{l'}\} \sum_{\Gamma^g \Gamma^{g'}} b_{hl}^{\Gamma^g} b_{h'l'}^{\Gamma^{g'}*} \mathbf{m}_{hl}^{\Gamma^g}(q) \mathbf{m}_{h'l'}^{\Gamma^{g'}}(q')^* Y_{L,l'-l} \quad (2.26)$$



最後に  $l'-l = M$  とおき、球面調和関数の展開として MF-PAD を表すと

$$I(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) = \sum_{LM} B_{LM} Y_{LM}(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} B_{LM} = & \sqrt{2L+1} \sum_P (-1)^P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ p & -p & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{qq'} (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q & -q' & q'-q \end{pmatrix} D_{0q'-q}^P(\Omega) \\ & \times \sum_{\substack{l \\ l'}} (-1)^{l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ l & -l' & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times (-i)^{l-l'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'})\} \sum_{\substack{\Gamma g_l \\ \Gamma' g' l'}} b_{hl}^{\Gamma g} b_{h'l'}^{\Gamma' g'} \mathbf{m}_{hl}^{\Gamma g}(q) \mathbf{m}_{h'l'}^{\Gamma' g'}(q')^* \end{aligned} \quad (2.28)$$

と導かれる。同様な式は Underwood と Reid によって示されているが、彼らの式では回転行列の添字が  $D_{q-q',0}^P(\Omega)$  と異なっている[12]。回転の定義は、空間は固定しており、対象とする系（分子軸系）がオイラー角  $\Omega$  で回転する「能動回転」と、分子軸系は固定され、空間座標がオイラー角  $\Omega$  で回転する「受動回転」の二種類存在する[8]。 $D_{0,q'-q}^P(\Omega)$  と  $D_{q-q',0}^P(\Omega)$  の違いはそれぞれ能動的、受動的に回転行列を表したときの関係と等価である。本節での回転行列の取り扱いには能動回転に統一しており、Underwood と Reid の論文では受動回転の定義に従っていると考えられる。

### 2-2-3 実験室系で観測される光電子角度分布 (LF-PAD)

次に、実験室系で観測される光電子角度分布の式を導出する。分子軸とオイラー角  $\Omega$  をなす実験室系で観測した場合、分子軸系で表された球面調和関数の実験室系への変換式、

$$Y_{LM}(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) = \sum_Q D_{QM}^L(\Omega)^* Y_{LQ}(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) \quad (2.29)$$

を用いて、観測される光電子角度分布は、

$$\begin{aligned}
I(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) &= \sum_{LM} B_{LM} \sum_Q D_{QM}^L(\Omega)^* Y_{LQ}(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) \\
&= \sum_{LQ} \left( \sum_M B_{LM} D_{QM}^L(\Omega)^* \right) Y_{LQ}(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L)
\end{aligned} \tag{2.30}$$

と表される。ここで添字  $L$  を付した変数は、実験室系での物理量を示す。分子軸空間分布が、

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{f}) = \sum_{KQ'} A_{KQ'} Y_{KQ'}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \tag{2.31}$$

と表される場合、式(2.30)をこの軸分布で平均化すれば LF-PAD の式が導かれる。

$$\begin{aligned}
I(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) &= \int d\Omega \sum_{KQ'} A_{KQ'} Y_{KQ'}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \sum_{LQ} \left( \sum_M B_{LM} D_{QM}^L(\Omega)^* \right) Y_{LQ}(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) \\
&= \sum_{LQ} b_{LQ} Y_{LQ}(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L)
\end{aligned} \tag{2.32}$$

$$b_{LQ} = \int d\Omega \sum_{KQ'} A_{KQ'} Y_{KQ'}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \sum_M B_{LM} D_{QM}^L(\Omega)^* \tag{2.33}$$

式(2.33)の角度依存の項のみ抜き出し、補追 2-D の式を用いて角度積分を計算すると

$$\begin{aligned}
&\int d\Omega Y_{KQ'}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) D_{QM}^L(\Omega)^* D_{0,q'-q}^P(\Omega) \\
&\propto (-1)^M \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} K & L & P \\ Q' & Q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K & L & P \\ 0 & M & q-q' \end{pmatrix} d_{M,q'-q} d_{Q,-Q'}
\end{aligned} \tag{2.34}$$

となり、求める展開係数は、

$$\begin{aligned}
b_{LQ} &= \sqrt{2L+1} \sum_P (-1)^P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ p & -p & 0 \end{pmatrix} \sum_K \sqrt{2K+1} A_{K-Q} \\
&\times \begin{pmatrix} P & K & L \\ 0 & -Q & Q \end{pmatrix} \sum_{qq'} (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q & -q' & q'-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & K & L \\ q-q' & 0 & q'-q \end{pmatrix} \\
&\times \sum_{\substack{l \\ l'}} (-1)^{l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 1 & -l' & q'-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\times (-i)^{l-l'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'})\} \sum_{\substack{\Gamma g' \\ \Gamma' g' h'}} b_{hl}^{\Gamma g} b_{h'l'}^{\Gamma' g'}{}^* \mathbf{m}_{hl}^{\Gamma g}(q) \mathbf{m}_{h'l'}^{\Gamma' g'}(q')^*
\end{aligned} \tag{2.35}$$

と表される。この  $b_{LQ}$  には、分子軸分布の整列因子  $A_{KQ}$  が含まれ、LF-PAD と分子軸分布とを

関係づけている。2-1 節で議論したように、フェムト秒パルスで励起された電子状態では、整列

因子  $A_{KQ}$  は回転波束の時間発展に伴って変化する。このような状態からイオン化を行った場合、観測される LF-PAD も分子軸分布すなわち回転波束の時間変化に伴って変化する。

以上のように、LF-PAD は二つの量に依存する。

分子軸分布の整列因子 :  $A_{KQ}$

$$\text{イオン化動力学因子} : (-i)^{l-l'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'})\} \sum_{\substack{\Gamma^g h \\ \Gamma^g h'}} b_{hl}^{\Gamma^g} b_{h'l'}^{\Gamma^g *} \mathbf{m}_{hl}^{\Gamma^g}(q) \mathbf{m}_{h'l'}^{\Gamma^g}(q')^* \quad (2.36)$$

については既に 2-1 節で議論され、計算により厳密に求められる。一方  $\mathbf{m}$  はイオン化動力学を研究する上で、最終的に決定したい物理量である。つまり観測量  $b_{LQ}$  の中に、計算で決定される量と実験で決定したい因子双方が含まれていることになる。

## 2-2-4 イオン化動力学因子

分子のイオン化を考える場合、遷移行列要素  $\mathbf{m}_{hl}^{\Gamma^g}(q) = \langle \Psi^+ | \mathbf{j}_{hl}^{\Gamma^g}(k_M, \vec{r}) | \Psi^i \rangle$  は、散乱位相シフト(scattering phase shift)  $\mathbf{d}_{hlq}^{\Gamma^g}$  を含んだ形の複素数となる。従って式(2.36)は次のように変形される[12]。

$$\begin{aligned} & (-i)^{l-l'} \exp\{i(\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'})\} \sum_{\substack{\Gamma^g h \\ \Gamma^g h'}} b_{hl}^{\Gamma^g} b_{h'l'}^{\Gamma^g *} \mathbf{m}_{hl}^{\Gamma^g}(q) \mathbf{m}_{h'l'}^{\Gamma^g}(q')^* \\ &= \exp\left[\left\{-\frac{\mathbf{p}(l-l')}{2} + (\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_{l'})\right\}i\right] \\ & \quad \times \sum_{\substack{\Gamma^g h \\ \Gamma^g h'}} b_{hl}^{\Gamma^g} b_{h'l'}^{\Gamma^g *} \exp\{(\mathbf{d}_{hlq}^{\Gamma^g} - \mathbf{d}_{h'l'q'}^{\Gamma^g})i\} T_{hl}^{\Gamma^g}(q) T_{h'l'}^{\Gamma^g}(q') \\ &= \sum_{\substack{\Gamma^g h \\ \Gamma^g h'}} \exp\{(\mathbf{h}_{hlq}^{\Gamma^g} - \mathbf{h}_{h'l'q'}^{\Gamma^g})i\} r_{hl}^{\Gamma^g} r_{h'l'}^{\Gamma^g} \end{aligned} \quad (2.37)$$

ここで、

$$\mathbf{h}_{hlq}^{\Gamma^g} = -\frac{\mathbf{p}l}{2} + \mathbf{s}_l + \mathbf{d}_{hlq}^{\Gamma^g} \quad (2.38)$$

$$r_{hl}^{\Gamma^g} = b_{hl}^{\Gamma^g} T_{hl}^{\Gamma^g}(q) \quad (2.39)$$

をそれぞれ位相シフト(phase shift)、遷移行列要素(real transition matrix element)と定義し直す。

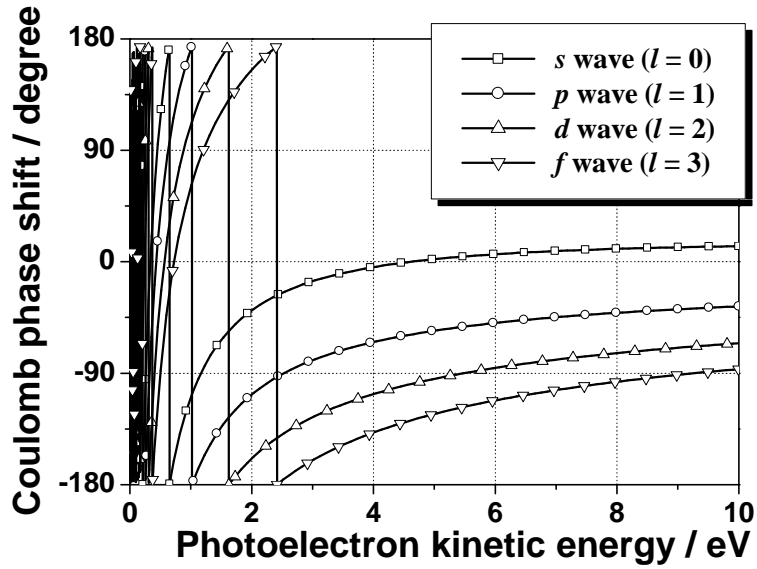


図 2-7：クーロン位相シフトの光電子エネルギー依存性。□、○、△、▽ はそれぞれ、軌道角運動量  $l=0, 1, 2, 3$  の部分波のクーロン位相シフトを示す。

以上の動力学因子について、名称とその物理的な意味をまとめる。

a)  $s_l (= \arg \Gamma(l+1 - ia/k))$  : クーロン位相シフト [Coulomb phase shift]

式(2.18)のポテンシャルがクーロン場  $V(\vec{r}) = -Zze^2/r$  で表される時の、散乱波の位相のずれを表す。光電子散乱の場合は特に、 $s_l = \arg \Gamma(l+1 - 3.6886i/\sqrt{E})$  と表される。ここで、 $E$  は光電子エネルギーを eV 単位で表した変数である。図 2-7 に  $s_l$  のエネルギー依存性を示した。1 eV 以内の低エネルギー領域で激しく変化し、4 ~ 5 eV を超えるとほぼ一定になることがわかる。

b)  $d_{hlq}^{\Gamma g}$  : 散乱位相シフト [Scattering (short range) phase shift]

複素数である遷移行列要素を極表示した際の位相部分。分子イオンが成すポテンシャルは球状ではなく、特にイオンコアの近傍ではその異方性の効果を受ける。このような近距離での異方性ポテンシャルによる散乱波の位相のずれを表す。

c)  $T_{hl}^{\Gamma g}(q)$  : 遷移強度 [Real transition amplitude]

複素数である遷移行列要素を極表示した際の動径部分。この値の二乗が、中性電子状

態からのイオン化で発生する光電子部分波の強度を表す。

d)  $b_{hl}^{\Gamma g}$  : 対称係数 [Symmetry coefficient]

2-2-1 節で説明した、分子の対称性に適合する光電子散乱部分波を構成する際に用いた係数。ピラジンの場合の具体的な形は補追 2-C に示した。

## 2-3 時間分解光電子画像観測法によるイオン化動力学の解明

### 2-3-1 パラメータ $a_{KLQ}$ の決定

本節では、時間分解 LF-PAD の観測結果から実際にイオン化動力学因子を得るための解析手法を議論する。イオン化動力学因子が完全に決定されれば、観測に依らずに式(2.28)及び式(2.35)からMF、LF-PAD それぞれの計算が可能となる。

まず式(2.35)を Underwood と Reid の展開にならって整理する[12, 13]。但し、ここで示した表記は全て能動回転に基づいた。

$$b_{LQ} = \sum_K A_{K-Q} a_{KLQ} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} a_{KLQ} = & \sqrt{(2L+1)(2K+1)} \sum_P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & K & L \\ 0 & -Q & Q \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{qq'} (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q & -q' & q'-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & K & L \\ q-q' & 0 & q'-q \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{\substack{l \\ l'}} (-1)^{l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 1 & -1' & q'-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{\substack{\Gamma g \\ \Gamma' g' h'}} \exp\{i(\mathbf{h}_{hlq}^{\Gamma g} - \mathbf{h}_{h'l'q'}^{\Gamma' g'})\} r_{hl}^{\Gamma g} r_{h'l'}^{\Gamma' g'}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

式(2.40)から LF-PAD の観測で得られる異方性因子  $b_{LQ}$  は、分子軸分布の整列因子  $A_{KQ}$ 、

イオン化動力学を表現する因子  $a_{KLQ}$ 、に分離して表現されることがわかる。の  $A_{KQ}$  は 2-1 節で議論したように、回転温度さえわかれば計算によって求めることができる。従って LF-PAD の展開係数  $b_{LQ}$  の時間発展を観測すれば、係数  $A_{KQ}$  の時間変化と式(2.40)から、非線形最小

二乗法に基づく最適化により $a_{LKQ}$ が決定される。

個々のイオン化過程で求められる因子  $a_{KLQ}$  について説明する。本節で考察する励起 イオン化過程では、互いに平行な偏光を持つレーザーを用い、角度 $(q, f)$ はこれらの偏光ベクトルから測った極角と方位角を示す。

#### a) 一光子励起により生成された状態のイオン化

まず一光子励起により励起電子状態上に回転波束を生成し、さらに一光子のイオン化光で検出する場合を考える。励起状態上での分子軸分布は式(2.14)で表される。また発生する光電子角度分布は、

$$I(q, f) = b_{00} Y_{00}(q, f) + b_{20} Y_{20}(q, f) + b_{40} Y_{40}(q, f) \quad (2.42)$$

と表され[14]、各展開係数は、

$$\begin{aligned} b_{00} &= a_{000} A_{00} + a_{200} A_{20} \\ b_{20} &= a_{020} A_{00} + a_{220} A_{20} \\ b_{40} &= a_{240} A_{20} \end{aligned} \quad (2.43)$$

となる。観測された LF-PAD から異方性因子 $b_{LQ}$ を求める際、式(2.42)を、

$$I(q, f) = b_{00} Y_{00}(q, f) \left\{ 1 + \frac{b_{20}}{b_{00}} \frac{Y_{20}(q, f)}{Y_{00}(q, f)} + \frac{b_{40}}{b_{00}} \frac{Y_{40}(q, f)}{Y_{00}(q, f)} \right\} \quad (2.44)$$

と規格化し、非線形最小二乗法による最適化から、係数 $b_{20}/b_{00}$  及び $b_{40}/b_{00}$  を決定した。各係数は、 $a_{000}=1$  と規格化して、

$$\frac{b_{20}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{a_{020} + a_{220} g_{20}(t)}{1 + a_{200} g_{20}(t)}, \quad \frac{b_{40}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{a_{240} g_{20}(t)}{1 + a_{200} g_{20}(t)} \quad (2.45)$$

と表される。求まったこれらの異方性因子の時間変化を再現するように、式(2.40)と  $g_{20}(t) = A_{20}(t)/A_{00}(t)$  から、最小二乗法による最適化により係数  $a_{KLQ}$  の組を決定する。非線形最小二乗法のアルゴリズムには Levenberg – Marquardt 法[15]を採用し、複数の初期値を乱数発生させたとき、どの初期値からも同じ最適化値が得られることを確認した。式(2.45)で示さ

れるように、この測定からは4個の係数  $a_{KLQ}$  が決まる。この時、式(2.41)で表される4個の式が立式され、それらを連立方程式として解くことで、式に含まれる動力学因子  $\mathbf{h}_{hlq}^g, r_{hl}^g$  を独立に4個決定することができる。しかし、これは複数の部分波発生の動力学を理解するには不十分であり、さらに多くの係数  $a_{KLQ}$  を決める必要がある。

## b) 二光子励起により生成された状態のイオン化

次に二光子で励起された電子状態から、LF-PAD を観測する場合を考える。この場合の分子軸分布とLF-PAD の式はそれぞれ、式(2.16)及び

$$I(\mathbf{q}, f) = \mathbf{b}_{00}^{Ryd} Y_{00}(\mathbf{q}, f) + \mathbf{b}_{20}^{Ryd} Y_{20}(\mathbf{q}, f) + \mathbf{b}_{40}^{Ryd} Y_{40}(\mathbf{q}, f) + \mathbf{b}_{60}^{Ryd} Y_{60}(\mathbf{q}, f) \quad (2.46)$$

で表され、LF-PAD の異方性因子は次のように表現される。

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{b}_{20}^{Ryd}(t)}{\mathbf{b}_{00}^{Ryd}(t)} &= \frac{a_{020} + a_{220} g_{20}^{Ryd}(t) + a_{420} g_{40}^{Ryd}(t)}{1 + a_{200} g_{20}^{Ryd}(t)} \\ \frac{\mathbf{b}_{40}^{Ryd}(t)}{\mathbf{b}_{00}^{Ryd}(t)} &= \frac{a_{240} g_{20}^{Ryd}(t) + a_{440} g_{40}^{Ryd}(t)}{1 + a_{200} g_{20}^{Ryd}(t)}, \quad \frac{\mathbf{b}_{60}^{Ryd}(t)}{\mathbf{b}_{00}^{Ryd}(t)} = \frac{a_{460} g_{40}^{Ryd}(t)}{1 + a_{200} g_{20}^{Ryd}(t)} \end{aligned} \quad (2.47)$$

ここで、 $g_{K0}^{Ryd}(t) = A_{K0}^{Ryd}(t) / A_{00}^{Ryd}(t)$  である。この検出過程では計7個の変数  $a_{KLQ}$  の決定が可能となる。

しかし式(2.47)の基底関数  $g_{20}^{Ryd}(t)$  と  $g_{40}^{Ryd}(t)$  は線形独立ではなく、全ての変数を同時に決定することは出来ない。 $g_{40}^{Ryd}(t)$  は、 $g_{20}^{Ryd}(t)$  を用いて次のように表される。

$$g_{40}^{Ryd}(t) = \frac{4}{9} \left[ \sqrt{5} g_{20}^{Ryd}(t) - 2 \right] \quad f_{pr} = 2 \text{ の時} \quad (2.48a)$$

$$g_{40}^{Ryd}(t) = -\frac{1}{3} \left[ \sqrt{5} g_{20}^{Ryd}(t) + 1 \right] \quad f_{pr} = -1 \text{ の時} \quad (2.48b)$$

そこで新たに、

$$\frac{\mathbf{b}_{20}(t)}{\mathbf{b}_{00}(t)} = \frac{b_{02} + b_{22} g_{20}^{Ryd}(t)}{1 + b_{20} g_{20}^{Ryd}(t)} \quad (2.49a)$$

$$\frac{b_{40}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{b_{04} + b_{24} g_{20}^{Ryd}(t)}{1 + b_{20} g_{20}^{Ryd}(t)} \quad (2.49b)$$

$$\frac{b_{60}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{b_{06} [1 - \sqrt{5} g_{20}^{Ryd}(t) / f_{pr}] }{1 + b_{20} g_{20}^{Ryd}(t)} \quad (2.49c)$$

と変数を組み直すと、独立に決定可能な変数は  $b_{02}, b_{04}, b_{06}, b_{20}, b_{22}, b_{24}$  の6個となる。各変数  $b_{KL}$  と  $a_{KL0}$  との関係は表 2-3 にまとめた。

原理的にはイオン化前に入射する光子数を増やすほど、決定可能な係数  $a_{KLQ}$  の数は増え、より多くのイオン化動力学因子が求まる。しかし実験自体の困難さに加え、観測された LF-PAD から高次の  $b_{LQ}$  まで高い信頼性で決定することが困難なため、誤差無く多くのイオン化動力学因子を得ることは難しい。

### 2-3-2 全光電子強度の時間変化

光電子角度分布だけではなく、角度積分された全光電子強度の時間変化からもイオン化動力学因子に関する知見を得ることができる。LF-PAD の式、 $I(\mathbf{q}, \mathbf{f}; t) = \sum_{LQ} b_{LQ}(t) Y_{LQ}(\mathbf{q}, \mathbf{f})$

を角度積分すると、光電子強度の時間発展の式が得られる。

$$\begin{aligned} I_{||}(t) &= \int d\mathbf{f} \int \sin \theta d\theta I(\mathbf{q}, \mathbf{f}; E_e; t) \\ &\propto b_{00}(t) = \sum_K a_{K00} A_{K0}(t) = a_{000} A_{00}(t) + a_{200} A_{20}(t) \end{aligned} \quad (2.50)$$

イオン化過程は、最終的に到達した中性電子状態からの一光子過程なので、 $K = 2$  までの展開でうち切ることができる。各  $a_{KLQ}$  係数を書き下すと

$$a_{000} = \frac{1}{3} \sum_{||} [R_{||}(0)^2 + R_{||}(+1)^2 + R_{||}(-1)^2] \quad (2.51a)$$

$$a_{200} = \frac{1}{3\sqrt{5}} \sum_{||} [2R_{||}(0)^2 - R_{||}(+1)^2 - R_{||}(-1)^2] \quad (2.51b)$$

と表される。ここで



表 2-3：式(2.49)で示された各変数  $b_{KL}$  と  $a_{KLO}$  との関係。変数  $a_{KLO}$  は 7 個、変数  $b_{KL}$  は 6 個存在するため、 $a_{KLO}$  を  $b_{KL}$  で完全に表すことはできず、変数  $a_{020}$  と  $a_{220}$  は変数  $a_{420}$  に依存する。

	$a_{020} =$	$a_{200} =$	$a_{220} =$	$a_{240} =$	$a_{440} =$	$a_{460} =$
平行遷移 ( $f_{pr} = 2$ )	$b_{02} + \frac{8}{9}a_{420}$	$b_{20}$	$b_{22} - \frac{4\sqrt{5}}{9}a_{420}$	$\frac{\sqrt{5}}{2}b_{04} + b_{24}$	$-\frac{9}{8}b_{04}$	$-\frac{9}{8}b_{06}$
垂直遷移 ( $f_{pr} = -1$ )	$b_{02} + \frac{1}{3}a_{420}$	$b_{20}$	$b_{22} + \frac{\sqrt{5}}{3}a_{420}$	$-\sqrt{5}b_{04} + b_{24}$	$-3b_{04}$	$-3b_{06}$

$$R_{ll}(q) = \sum_{\Gamma g_i} b_{hl}^{\Gamma g} m_{hl}^{\Gamma g}(q) \quad (2.52)$$

として遷移双極子を表した。 $a_{000}$  は全光電子部分波の強度の和を表し、 $a_{200}$  はイオン化光の偏光に平行な成分  $[R_{ll}(0)]$  と垂直な成分  $[R_{ll}(\pm 1)]$  との強度比(anisotropy)を表す。

ここまでは、励起光とイオン化光の偏光が平行な場合を考察した。一方偏光が互いに垂直な時、イオン化光の偏光軸に対する分子軸分布は次のように表される。

$$\begin{aligned} P_{\perp}(q, f; t) &= \mathbf{R}(0, \mathbf{p}/2, 0) P_{//}(q, f; t) \\ &= \sum_Q [A_{00}(t) D_{Q0}^0(0, \mathbf{p}/2, 0) Y_{00}(q, f) + A_{20}(t) D_{Q0}^2(0, \mathbf{p}/2, 0) Y_{20}(q, f)] \quad (2.53) \\ &= A_{00}(t) Y_{00}(q, f) - \frac{1}{2} A_{20}(t) Y_{20}(q, f) + \sqrt{\frac{3}{8}} A_{20}(t) \{Y_{22}(q, f) + Y_{2-2}(q, f)\} \end{aligned}$$

ここで  $\mathbf{R}(c, q, f)$  は回転操作の演算子を表す。また  $P_{//}(q, f; t) = A_{00}(t) Y_{00}(q, f) + A_{20}(t) Y_{20}(q, f)$  は、励起光とイオン化光の偏光が平行な場合の、イオン化光の偏光軸に対する分子軸分布を表す。分子軸分布が式(2.53)で示される時、イオン化強度は、

$$I_{\perp}(t) = a_{000} A_{00}(t) - \frac{1}{2} a_{200} A_{20}(t) \quad (2.54)$$

と表され、偏光配置の違いによるイオン強度の差は、分子軸分布の二次の係数  $A_{20}(t)$  に依存する。式(2.50)と(2.54)から回転異方性の式を導くと

$$R(t) = \frac{I_{//}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{//}(t) + 2I_{\perp}(t)} = \left( \frac{a_{200}}{2a_{000}} \right) \frac{A_{20}(t)}{A_{00}(t)} = R_{ion} \left( \frac{2}{\sqrt{5}} \frac{A_{20}(t)}{A_{00}(t)} \right) \quad (2.55)$$

となる。ここで  $R_{ion}$  は、イオン化で発生する光電子散乱部分波の、イオン化光の偏光に対する異方性を表し、1 から -0.5 の間の値をとる。また括弧で囲んだ残りの項は分子軸整列を表し、正の極限值 0.4 から負の極限值 -0.2 までの値をとる[16]。このように、イオン強度観測により得られる回転異方性  $R(t)$  は、分子軸整列と光電子散乱異方性の積として表される。分子軸整列は既知であるため、観測結果を式(2.55)で最適化することにより、光電子散乱波の異方性  $a_{200}/a_{000}$  を決定することが出来る。

ピラジンなどの多原子分子では、対称性を考慮した基底のもとでイオン化動力学を考察する必要があり、含まれる部分波の数が多くなると共に用いる解析式も複雑になる。概念を簡潔に理解するためには、単純な系を用いてイオン化動力学因子とLF-PAD 及び MF-PAD との関係性を考察する必要がある。そこで、NO の  $A(3s\sigma; ^2\Sigma^+)$  状態からのイオン化を例に行った考察を Appendix に示した。

## 2-4 項間交差(Intersystem crossing: ISC)

自由分子に対する電子状態間の無輻射遷移の理論的取り扱い方は、1960 ~ 1980 年代にかけて精力的に研究された[17-20]。無輻射遷移は Robinson によって幾つかの型に分類され[17]、その後それぞれの型について実験結果をモデル化する理論的な考察が行われ、またそれらの理論式は実験的に証明されてきた。ここではまず、無輻射遷移を理解するために Bixon と Jortner によって導入された、分子固有状態についての理論的基礎[18]を概説する。Robinson が提示した相互作用の型による分類を紹介し[20]、特にピラジンの  $S_1 - T_1$  項間交差が属する、強い相互作用 (Strong coupling) を有する、中間的な大きさの分子 (Intermediate molecule) の場合について詳細に説明を行う。最後に本研究で新規に取り扱った、スピン軌道相互作用の回転状態依存項を厳密に考慮した分子固有状態計算について説明し、第5章での議論につなげる。

### 2-4-1 分子固有状態とその時間発展

電子基底状態から光学遷移許容な単一の状態 $|s\rangle$ と、その状態と相互作用する状態の組 $\{|i\rangle\}$ で表される部分系を考える。この部分系の波動関数を、

$$|n\rangle = a_n |s\rangle + \sum_i b_n^i |i\rangle \quad (2.56)$$

とゼロ次状態の線形結合で表したとき、波動関数 $|n\rangle$ を分子固有状態(Molecular eigenstates)と呼ぶ。部分系に作用する有効ハミルトニアンを $H = H_0 + V$ とする。ここで $H_0$ はゼロ次状態のハミルトニアンを表し、 $H_0 |s\rangle = E_s |s\rangle$  及び  $H_0 |i\rangle = E_i |i\rangle$  を満たす。また $V$ は $|s\rangle - |i\rangle$ 間の相互作用を表す演算子で、その行列要素は $\langle s|V|i\rangle = V_{si}$ と表される。式(2.56)で表される分子固有状態の、固有値 $E_n$  (状態 $|n\rangle$ のエネルギー)と固有ベクトル $a_n, b_n^i$  (展開係数)を決定するためには、

$$\begin{pmatrix} E_s & \cdots & V_{si} & \cdots \\ \vdots & \ddots & & 0 \\ V_{si} & & E_i & \\ \vdots & 0 & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ \vdots \\ b_n^i \\ \vdots \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} a_n \\ \vdots \\ b_n^i \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

で表される固有方程式を解く必要がある。扱った有効ハミルトニアンは部分系での相互作用のみを表し、 $S_0$ 状態などとの摂動項は含まない。そのため有効ハミルトニアンはエルミート演算子ではなく、エネルギー固有値 $E_n = e_n - i\hbar g_n/2$ は複素数となる[19, 21]。ここで実部 $e_n$ は各固有状態 $|n\rangle$ のエネルギーを表す。また虚部 $g_n$ は各固有状態の線幅(寿命の逆数)を表し、ゼロ次状態の線幅 $g_s, g_i$ から導かれる[21]。

それぞれの分子固有状態の時間発展は、エネルギー位相項で表される。従って分子固有状態で構成された系の時間依存波動関数は、以下のように表される。

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (2.58)$$

一次の摂動論より係数 $C_n(t)$ は、

$$\begin{aligned}
C_n(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(iE_n t'/\hbar) \langle n | \vec{m} \cdot \vec{e}(t) | S_0 \rangle dt' \\
&= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t a_n \exp(iE_n t'/\hbar) \langle n | \vec{m} \cdot \vec{e}(t) | S_0 \rangle dt' = -\frac{i}{\hbar} a_n \mathbf{m}_{sS_0}
\end{aligned} \tag{2.59}$$

と変形されるため式(2.58)は、

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{\mathbf{m}_{sS_0}}{i\hbar} \sum_n a_n |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \tag{2.60}$$

と表される。ここで励起パルス幅をデルタ関数[  $\vec{e}(t) = \mathbf{d}(t-0)$  ]と仮定して積分を解き、また  $\mathbf{m}_{sS_0}$  は  $S_0$  状態からの光学遷移行列要素を示した。

蛍光強度、つまり一重項成分の時間発展は式(2.60)より

$$\begin{aligned}
I(t)_s &= \left| \langle s | \Psi(t) \rangle \right|^2 \sim \left| \sum_n (a_n)^2 \exp(-iE_n t/\hbar) \right|^2 \\
&= \sum_n (a_n)^4 \exp(-\mathbf{g}_n t) \\
&\quad + 2 \sum_{n>m} (a_n)^2 (a_m)^2 \cos[i(\mathbf{e}_n - \mathbf{e}_m)t/\hbar] \exp[-(\mathbf{g}_n + \mathbf{g}_m)t/2]
\end{aligned} \tag{2.61}$$

と表される。しかし蛍光検出されない状態  $\{|i\rangle\}$  に関する分光学的情報が欠如している場合、式(2.57)の固有方程式を完全に解くことはできず、式(2.61)から蛍光減衰曲線を計算することも不可能である。従って分子の電子状態がどのような無輻射遷移の型に属するか判断し、その型で適用される近似の範囲内で分子固有状態を決定し、時間発展を計算する必要がある。

## 2-4-2 分子固有状態を基にした無輻射遷移の時間発展の記述

### I. 大きな分子の極限 [Large molecule limit (Statistical limit)]

ベンゼンの  $S_1$  状態の単一振動準位の減衰(~ 70 ns[22])に代表されるように、蛍光の減衰が単一指数関数 (single-exponential) で表される極限である。この極限では、状態  $|s\rangle$  と相互作用する状態  $|i\rangle$  はそのエネルギー領域で密に存在しており  $|i\rangle$  が等エネルギー間隔  $\epsilon \ll 1$  で分布していると仮定するモデル (Step Ladder Model) [18, 20] が巨視的にみて成立する。

$$E_i = E_s - \mathbf{a} + i\epsilon, \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{2.62}$$

ここで  $a$  は  $E_s$  と  $E_{i=0}$  の間のエネルギー差を表す任意の実数である。また全ての状態  $|i\rangle$  を等価とみなし  $|s\rangle$  と  $\{|i\rangle\}$  の間の相互作用は状態  $|i\rangle$  に依らず一定であるとする  $V_{si} = V$ 。また  $\{|i\rangle\}$  の状態密度が充分大きいのでこれ以上の緩和は起きず、 $|s\rangle$  と  $\{|i\rangle\}$  で系が閉じていると考え、ゼロ次状態の線幅  $g_i$  は無視できる。この時、固有方程式(2.57)の解は以下のように求まる。

$$a_n^2 = V^2 \left[ (E_n - E_s)^2 + V^2 + (pV^2/e)^2 \right]^{-1} \quad (2.63a)$$

$$b_n^i = -[Va_n / (E_s - a + ie - E_n)] \quad (2.63b)$$

$$E_n = E_s - (pV^2/e) \cot[(p/e)(E_n - E_s - a)] \quad (2.63c)$$

ここで規格化条件  $a_n^2 + \sum_i (b_n^i)^2 = 1$  を用いた。式(2.63c)は両辺に  $E_n$  が含まれているが、こ

の式から固有エネルギーが近似的に  $E_n = E_s + ne$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) と求まる[18, 20]。式(2.61)に上で求めた  $a_n$  を代入して蛍光減衰の式を求めると

$$\begin{aligned} I(t) &= \left| \sum_n (a_n)^2 \exp(-iE_n t/\hbar) \right|^2 \\ &= \left| \sum_n \left[ 1 + (e/V)^2 n^2 + (pV/e)^2 \right]^{-1} \exp[-ient/\hbar] \right|^2 \\ &\rightarrow \left| \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ (e/V)^2 z^2 + (pV/e)^2 \right]^{-1} \exp[-ietz/\hbar] \right|^2 = \exp(-2pV^2 t/e\hbar) \end{aligned} \quad (2.64)$$

と表される。ここで三行目への変形は、エネルギー間隔  $e$  が  $V$  に比べて充分小さいという条件を用いて  $(pV/e)^2 \gg 1$  とし、積分はローレンツ関数のフーリエ変換の形になっているため解析的に解ける。式(2.64)の結果は速度定数  $k = 2pV^2/e\hbar$  で減衰する単一指数関数であり、実験結果を再現する形が導かれた。この速度定数  $k$  はフェルミ黄金律から導かれる結果と等しく、相互作用の二乗及び状態密度に比例する関数となっている。

## II. 小さな分子の極限 [Small molecule limit]

$\text{SO}_2$  などの励起状態動力学に代表されるように[23]、非常に長い蛍光減衰を示す系であ

る。SO<sub>2</sub> の励起状態は、数百 cm<sup>-1</sup> と大きな相互作用エネルギー  $V_{si}$  で無輻射状態と結合している。三原子系などの小さな分子では振動状態密度が小さいため、分子固有状態のエネルギー間隔  $e$  は大きい。従ってコヒーレントに励起可能な分子固有状態は一個ないし数個程度となり有効な光学遷移強度  $(a_n)^2$  を持つ全ての固有状態を同時に励起することはできない。そのため、大きな分子の極限で導かれた単純な指数関数で蛍光減衰を表すことができず、また相互作用が強いにも関わらず同時励起される分子固有状態の数が不足しているため、一般に減衰速度は遅い。

### III. 中間的な分子 (弱い相互作用) [Intermediate molecules (Weak coupling)]

I, II で示した極限の中間、つまり光学遷移で励起される状態と相互作用する無輻射状態の密度が、連続状態とみなせるほど高くなく、また生成された分子固有状態がレーザー線幅に収まらないほど広がってはいない領域での無輻射遷移を議論する。

まず弱い相互作用で両状態が結びついている場合を考察する。極端な例を示すと 各  $S_1$  状態の振動回転準位がそれぞれ単一の  $T_1$  準位としか相互作用しない場合である。この場合分子固有状態は次の二つしか存在せず、

$$\begin{aligned} |y_1\rangle &= (1-C)^{1/2} |S_1\rangle + C^{1/2} |T_1\rangle \\ |y_2\rangle &= C^{1/2} |S_1\rangle + (1-C)^{1/2} |T_1\rangle \end{aligned} \quad (2.65)$$

また相互作用が弱いため、それぞれの固有状態は独立に時間発展すると考えられる。それぞれの状態が独立に指数関数的に蛍光減衰するため、全蛍光強度の減衰は両者の非コヒーレントな和で表され、指数関数的な挙動を示さない。このような現象は methylglyoxal の蛍光減衰に見られる[24]。

### IV. 中間的な分子 (強い相互作用) [Intermediate molecules (Strong coupling)]

III とは逆に、相互作用が強く多数の分子固有状態を生成するが、大きな分子の極限と比べれば状態が離散的に存在する場合を考察する。本研究で主に取り扱ったピラジンの  $S_1 - T_1$

項間交差がこの場合に当てはまる。 $\{|i\rangle\}$ の状態密度が離散的であるために、個々のゼロ次状態から他の熱浴状態 (ピラジンの場合なら $S_0$ の高振動状態)への緩和が無視できない。そのため系は $|s\rangle$ と $\{|i\rangle\}$ だけで閉じているとは考えられず、ゼロ次状態の線幅 $g_i$ は無視できない。

このような系の無輻射遷移の時間発展に対する記述は、Tric らのグループによって精力的に研究がなされてきた[19, 21, 25]。彼女らは、光学遷移許容な状態 $|s\rangle$ と、その状態と直接相互作用する無輻射状態 $\{|i\rangle\}$ の部分系に関しては有効ハミルトニアンを用いて表現し、部分系と強く相互作用しない状態 (熱浴)に関する情報は、全て各分子固有状態の減衰として取り扱った。Delory とTric は状態 $\{|i\rangle\}$ の分布が完全に 無秩序、等間隔な場合の蛍光減衰曲線について、分布関数を数学的に厳密に取り扱うことによりそれぞれ解析的に、

無秩序な分布 ~ 二重指数減衰

$$I(t) = \exp[-(\Delta + \bar{g})t] + (2N)^{-1} \exp(-\bar{g}t) \quad (2.66a)$$

等間隔分布 ~ 単一指数減衰 × 強度変調

$$I(t) = \exp(-\bar{g}t) \sum_{n \geq 0} \exp(-\Delta|t - n2p\bar{r}|) \quad (2.66b)$$

と求めた[25]。ここで $\Delta = 2p\bar{r}V^2/\hbar$ は分子固有関数の分布幅、 $N = 2(p\bar{r}V)^2$ は $|s\rangle$ と相互作用する無輻射状態の総数を表し、 $\bar{r}$ はその状態密度を示す。状態 $\{|i\rangle\}$ が無秩序に分布するとき、式(2.66a)で示したように二重指数減衰で表されるが、これを一般化して、

$$I(t) = A_+ \exp(-t/t_+) + A_- \exp(-t/t_-) \quad (2.67)$$

と表す[19, 25]。 $t_+ < t_-$ とすると、成分比は $A_+/A_- = N = 2(pV\bar{r})^2$ と表され、また速い成分の減衰の時定数は $1/t_+ = 2pV^2\bar{r}/\hbar$ となり、これは Fermi の黄金律から導かれる反応速度と等しい。

Tric らのグループによる先駆的な計算に続き、de Lange らはピラジンの $S_1$ 状態からの項間交差で観測された蛍光減衰の速い成分( $t \sim 100$  ps)について、数値計算により定量的に再現することを試みた[26]。彼らは、状態 $|s\rangle$ が $\{|i\rangle\}$ と相互作用するエネルギー領域及び状態 $\{|i\rangle\}$ の密度を、超高分解能測定による分子固有状態の直接観測の結果[27]から引用し、さらに $|s\rangle$

と $\{|i\rangle\}$ との相互作用の強さ及び $\{|i\rangle\}$ のエネルギー位置はランダムとして、蛍光減衰の計算を行った。 $S_1$  状態の単一振動回転準位に対して12個の分子固有状態を生成して減衰曲線の計算を行った結果、実験結果は良く再現されなかった。しかし12個の $S_1$  状態の振動回転準位について同様な減衰曲線を独立に計算し、それらの非コヒーレントな和を計算すると、実測の約100 ps の指数減衰が再現された。Felker とZewail はさらに、van der Meer らによる高分解能測定[27]から得られた各分子固有状態の強度とエネルギー位置を計算に取り入れて減衰曲線の計算を行った[28]。彼らは  $S_1$  状態の単一の振動回転状態のみを考慮して、指数減衰を導くことができたが、100 ps の時定数の再現はできなかった。

本研究で用いた時間分解光電子画像観測法に現れる諸量は、これまで示してきたように回転波束に強く依存する。また  $S_1$  状態及び  $T_1$  状態それぞれの特性を完全に分離した観測が可能であり、各電子状態上の回転波束を独立に検出できる。回転波束は回転状態間のコヒーレンスを示す指標であり、項間交差の過程でその変化が実験及び計算結果から検出されれば、ピラジンの項間交差動力学をコヒーレンスの観点から議論することができる。De Lange ら及び Felker とZewail によりなされた計算で使用された理論式には、回転準位に依存する項が含まれておらず、それらの式を用いて回転波束の厳密な数値計算を行うことは出来ない。そこで次節以降では、スピン軌道相互作用  $V_{si}$  の回転状態依存性を露わに表現することにより、これまで単なる定数かランダムに変化するとされてきた  $V_{si}$  を厳密に取り扱い、回転波束計算の手法を新たに構築する。

## 2-4-3 分子固有状態の概念に基づく回転波束の計算

### a) スピン軌道相互作用 $V_{si}$ の導出

一重項と三重項間の相互作用の回転量子数依存性及び回転選択律を論じた理論的研究は古くから行われている。Hougen による双極子遷移の考察[29]に始まり、Stevens と Brand によるスピン軌道相互作用やスピン軌道回転相互作用に関する考察[30]、最近でも Medvedev と Pratt によるパリティ(parity)まで厳密に考慮した定式化[31]が行われており、観測



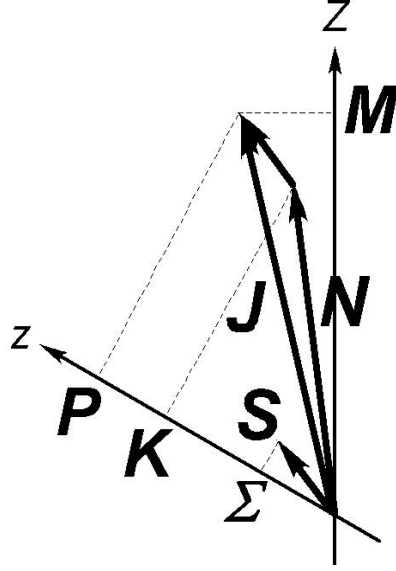


図 2-8 : 各量子数の定義と その座標軸との関係。Z は空間軸を表し、 $a$  は分子主軸を表す。各回転量子数については本文中に説明した。

結果をより完全に再現しようとする試みが継続的になされている[32]。

ピラジンの  $S_1$  状態、 $T_1$  状態の回転の結合型はそれぞれ一般に Hund's case(a)、case(b)で表される。case(a)は“Uncoupled spin”基底表現、case(b)は“Coupled spin”基底表現を指す。

$$S_1 : |\Gamma_{S_1}; v=0\rangle |S=0, \Sigma=0\rangle |JPM\rangle \quad \text{case(a)} \quad (2.68a)$$

$$T_1 : |\Gamma_{T_1}; v_i\rangle |N, J, K, S=1, M\rangle \quad \text{case(b)} \quad (2.68b)$$

ここで  $v$  は振動量子数、 $J$  と  $P$  及び  $M$  は全角運動量とその分子軸及び空間軸への射影量子数を表し、 $N$  と  $K$  は回転角運動量とその分子軸への射影量子数を表す。また  $S$  と  $\Sigma$  はスピン角運動量とその分子軸への射影量子数を表す。以上の角運動量量子数についてその座標軸との関係を図 2-8 に示した。しかしスピン軌道相互作用  $V_{st}$  を表記する際、いずれかの基底で統一する必要がある。本研究では以後 case(a)の基底で統一して表記するが、case(b)からcase(a)への基底の変換は、Hougen の表記[29, 33]に従う。

$$\begin{aligned}
& |N, J, K, S=1, M\rangle \\
&= \sum_{P\Sigma} (-1)^{J-S+K-\Sigma} \sqrt{2N+1} \begin{pmatrix} J & S & N \\ P & -\Sigma & -K \end{pmatrix} JPM \rangle |S-\Sigma\rangle
\end{aligned} \tag{2.69}$$

と表される。この式は  $\vec{N} = \vec{J} + (-\vec{S})$  で表されるベクトルに対して、3-j symbol を用いて “Coupled base” から “Uncoupled base” へ基底を変換することにより得られた[8]。

また上に示した基底において、 $P$  と  $-P$  の準位は縮退しており 新たに case(a)の基底を次のように取り直す必要がある。

$$|t JPM\rangle = f_P [|JPM\rangle + t |J-PM\rangle] / \sqrt{2} \tag{2.70}$$

状態のパリティを表す量子数  $t = \pm 1$  が新たに加わり 量子数  $P$  は 0 以上の値に制限される。また  $f_P = 1$  ( $P > 0$ )、 $1/\sqrt{2}$  ( $P = 0$ ) の値をとる。以上よりスピン軌道相互作用  $V_{si}$  の式を書き下すと 次のように表される。

$$\begin{aligned}
V_{tK}^{it'N'K'} &= \langle \Gamma_{S_1}; v=0; S=0, \Sigma=0; t JPM | \hat{H}_{so} | \Gamma_{T_1}; v'_i; t' N' J' K', S'=1, M' \rangle \\
&= \frac{\langle 0 | v_i \rangle f_P f_{K'}}{2} \sum_{\Sigma'} (-1)^{K'+\Sigma'} \sqrt{2N'+1} \begin{pmatrix} J & 1 & N' \\ P & \Sigma' & -K' \end{pmatrix} \\
&\quad \times [(-1)^{J-1} \langle \Gamma_{S_1}; 00 | \hat{H}_{so} | \Gamma_{T_1}; 1\Sigma' \rangle + tt' (-1)^{N'} \langle \Gamma_{S_1}; 00 | \hat{H}_{so} | \Gamma_{T_1}; 1-\Sigma' \rangle]
\end{aligned} \tag{2.71}$$

ここで  $T_1$  状態の量子数はプライムを付けて区別した。

## b) 分子固有状態の計算

スピン軌道相互作用が決定されれば、式(2.57)の固有方程式から分子固有状態の数値計算が可能となる。

$$\begin{pmatrix} E_{tK} & \cdots & V_{tK}^{it'N'K'} & \cdots \\ \vdots & \ddots & & 0 \\ V_{tK}^{it'N'K'} & & E_{it'N'K'} & \\ \vdots & 0 & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n^{tK} \\ \vdots \\ b_n^{it'N'K'} \\ \vdots \end{pmatrix} = E_n^{tK} \begin{pmatrix} a_n^{tK} \\ \vdots \\ b_n^{it'N'K'} \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{2.72}$$

ここで  $V_{tK}^{it'N'K'}$  は式(2.71)で定義されたスピン軌道相互作用を表し、 $E_{tK}$ 、 $E_{it'N'K'}$  はそれぞれ

$S_1$ 、 $T_1$  ゼロ次状態の電子振動回転エネルギーを表す。 $S_1$  状態では  $P = K$  なので、以後  $S_1$  状態の角運動量  $J$  の分子軸への射影量子数は  $K$  と表す。固有方程式を解く際、依然未知数として残る変数は三個存在する。

振電状態間の Franck-Condon 因子： $\langle 0 | v_i \rangle$

$T_1$  状態のゼロ次準位の振動エネルギー： $E_i^{vib}$  ( $E_{it'N'K'} = E_{T_1}^{ele} + E_{t'N'K'}^{rot} + E_i^{vib}$ )

各ゼロ次状態の線幅： $g$

いずれも観測結果等のデータに頼ることは困難であり、何らかの近似を施す必要がある。この Franck-Condon 因子については、全ての振動状態  $v_i$  について等しいとするか、0 ~ 1 の範囲内でランダムに変化させる近似方法が存在する。またこのゼロ次状態の振動エネルギーについては、計算及び時間分解測定の結果から見積もられた振動状態密度を用いて、振動状態を均等もしくはランダムに分布させることが可能である。最後にこのゼロ次状態の線幅、つまり寿命についてであるが、今対象にしている現象が約 110 ps で生じる項間交差であるのに対して、各ゼロ次状態の寿命は数 100 ns 以上であることが観測結果からわかっており、本研究で述べる計算では  $g$  を無視した。

実際の計算は式(2.72)に現れる有効ハミルトニアン行列を対角化して、固有値、固有ベクトルを求めることに尽きる。式(2.72)の行列は  $g$  を無視すれば実対称行列であり、Householder 法により三重対角化を行った後、陰的シフトつき QL 法を用いることによって対角化することができる。対角化で用いたルーティンは *Numerical Recipes in Fortran*[15]から引用した。また乱数発生アルゴリズムは、Park と Miller の手法を Bays と Durham が改良したもの、具体的には上記教科書で示された ran1 関数を用いた。最終的に次式に示す分子固有状態が計算される。

$$|n\rangle_{tJKM} = a_n^{tJK} |\Gamma_{S_1}; 0\rangle |S=0, \Sigma=0\rangle |tJKM\rangle + \sum_{it'N'K'} b_n^{it'N'K'} |\Gamma_{T_1}; v'_i\rangle |t'N'JK', S=1, M\rangle \quad (2.73)$$

### c) 波束の時間発展の計算

式(2.73)で示された  $\{|n\rangle_{tJKM}\}$  は、 $S_1$  状態のある回転準位  $|t JKM\rangle$  について計算された分子固有状態の組である。フェムト秒パルスにより  $S_0$  状態からこれら全ての固有状態がコヒーレントに励起されるが、さらに他の  $S_1$  状態の回転準位に属する分子固有状態の組も同時に励起される。つまり回転波束には、 $S_0$  状態の回転準位  $|t_0 J_0 K_0 M_0\rangle$  から  $P, Q, R$  枝を介して励起される  $S_1$  状態の複数の回転準位、 $S_1$  状態の各回転準位それぞれについて発生する分子固有状態群、がコヒーレントに含まれている。

式(2.60)及び 2-1 節で述べた  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の議論にパリティを含めた式を用いて、

$$\Psi_{J_0 K_0 M_0}(t) \propto \sum_{tJKM} I(tJKM; t_0 J_0 K_0 M_0) \sum_n a_n^{tJK} |n\rangle_{tJKM} \exp(-iE_n^{tJK} t/\hbar) \quad (2.74a)$$

$$I(tJKM; t_0 J_0 K_0 M_0) = \frac{f_{K_0} f_K (-1)^{M-K}}{2} \{1 + t_0 t (-1)^{J_0+J+1}\} \sqrt{(2J_0+1)(2J+1)} \quad (2.74b)$$

$$\times \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J \\ K_0 & 0 & -K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J \\ M_0 & 0 & -M \end{pmatrix} d_{K_0 K} d_{M_0 M}$$

と  $S_0$  状態の回転準位  $|t_0 J_0 K_0 M_0\rangle$  からの平行遷移で生成される回転波束の式が導かれる。

### 2-4-4 分子軸分布の時間発展

式(2.74a)で表された波束は、一重項と三重項の二つの成分に分離することができる。波束が求まれば式(2.4)によりそれぞれの電子状態上での分子軸分布が計算できる。まず  $S_1$  状態上での波束及び分子軸分布をそれぞれ求めると

$$\Psi_{J_0 K_0 M_0}^S(t) \propto \sum_{tJKM} I(tJKM; t_0 J_0 K_0 M_0) \quad (2.75a)$$

$$\times \sum_n (a_n^{tJK})^2 |\Gamma_{S_1}; 0\rangle |0,0\rangle |t JKM\rangle \exp(-iE_n^{tJK} t/\hbar)$$

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{q};t)_{J_0 K_0 M_0}^S &\propto \sum_{t_1 J_1} \sum_{t_2 J_2} \frac{(f_{K_0})^6}{4} \{1 - \mathbf{t}_0 \mathbf{t}_1 (-1)^{J_0+J_1}\} \{1 - \mathbf{t}_0 \mathbf{t}_2 (-1)^{J_0+J_2}\} \\
&\times (2J_0+1)(2J_1+1)(2J_2+1) \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_1 \\ K_0 & 0 & -K_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_2 \\ K_0 & 0 & -K_0 \end{pmatrix} \\
&\times \sum_k \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_1 \\ k & -k+K_0 & -K_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_2 \\ k & -k+K_0 & -K_0 \end{pmatrix} D_{0,-k+K_0}^1(\Omega)^2 \\
&\times \sum_{n,m} (a_n^{t_1 J_1 K_0})^2 (a_m^{t_2 J_2 K_0})^2 \exp\{-i(E_n^{t_1 J_1 K_0} - E_m^{t_2 J_2 K_0})t/\hbar\}
\end{aligned} \tag{2.75b}$$

となる。ここで下付きの 1, 2 を付けた量子数は  $S_1$  状態の量子数を指す。分子軸分布を求める際に平行遷移の回転選択律  $K_1 = K_2 = K_0$ 、 $M_1 = M_2 = M_0$  を用い、さらに case(a) 回転波動関数の定義式(2.8)を用いて回転行列への変換を行った。式(2.75b)では既に空間の等方性から  $M_0$  についての和をとっており、補遺 2-B で示した方法で変形している。

一方  $T_1$  状態上での波束、分子軸分布は式(2.69)による基底の変換を用い、 $S_1$  状態の場合で行った手法と同様にしてそれぞれ次のように導かれる。

$$\begin{aligned}
\Psi_{J_0 K_0 M_0}^T(t) &\propto \sum_{tJKM} I(tJKM; \mathbf{t}_0 J_0 K_0 M_0) \\
&\times \sum_n a_n^{tJK} \exp(-iE_n^{tJK}t/\hbar) \sum_{it'N'K'} b_n^{it'N'K'} |\Gamma_{T_1}; v'_i\rangle |t'N'JK'1M\rangle
\end{aligned} \tag{2.76a}$$

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{q};t)_{J_0 K_0 M_0}^T &\propto \sum_{t_1 J_1} \sum_{t_2 J_2} \frac{(f_{K_0})^4}{8} (-1)^{J_1+J_2} \{1 - \mathbf{t}_0 \mathbf{t}_1 (-1)^{J_0+J_1}\} \{1 - \mathbf{t}_0 \mathbf{t}_2 (-1)^{J_0+J_2}\} \\
&\times (2J_0+1)(2J_1+1)(2J_2+1) \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_1 \\ K_0 & 0 & -K_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_2 \\ K_0 & 0 & -K_0 \end{pmatrix} \\
&\times \sum_k \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_1 \\ k & -k+K_0 & -K_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_0 & 1 & J_2 \\ k & -k+K_0 & -K_0 \end{pmatrix} D_{0,-k+K_0}^1(\Omega)^2 \\
&\times \sum_{n,m} a_n^{t_1 J_1 K_0} a_m^{t_2 J_2 K_0} \exp\{-i(E_n^{t_1 J_1 K_0} - E_m^{t_2 J_2 K_0})t/\hbar\} \\
&\times \sum_{it_1'N_1'K_1'} \sum_{jt_2'N_2'K_2'} (-1)^{K_1'+K_2'} \{1 + \mathbf{t}_1' \mathbf{t}_2' (-1)^{N_1'+N_2'}\} b_n^{jt_1'N_1'K_1'} b_m^{jt_2'N_2'K_2'} f_{K_1} f_{K_2} \\
&\times \langle v_j | v_i \rangle \sqrt{(2N_1'+1)(2N_2'+1)} \sum_{\Sigma'} \begin{pmatrix} J_1 & 1 & N_1' \\ K_0 & \Sigma' & -K_1' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & 1 & N_2' \\ K_0 & \Sigma' & -K_2' \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.76b}$$

最後に式(2.13)で行ったように基底状態の回転準位の熱分布で平均化すれば、分子軸分布

の時間発展が計算される。式(2.75b)、式(2.76b)で表された分子軸分布は、いずれもrank 1の回転行列の二乗の形として角度依存性が現れている。そのため分子軸分布の時間発展は  $P(\mathbf{q};t) = X(t)\sin^2 \mathbf{q} + Y(t)\cos^2 \mathbf{q}$  と展開され、分子軸整列の時間変化は式(2.15)、また  $S_1$ 、 $T_1$  状態の占有数の時間変化は、

$$I(t) \propto 2X(t) + Y(t) \quad (2.77)$$

を用いて計算することができる。

第5章では主に、軸分布の整列因子及び占有数の時間変化の数値計算による、実験結果の再現を試み、項間交差の動力学について考察する。

## 補追 2-A 双極子演算子の座標変換

系の単位ベクトルを  $\hat{n}_0 = \hat{z}$ ,  $\hat{n}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} \pm i\hat{y})$  と定義する時、双極子演算子の内積を分子軸系で展開すると

$$\vec{m} \cdot \vec{e} = \sum_{q, q'} \mathbf{m}_q \hat{n}_q (\mathbf{e}_{q'} \cdot \hat{n}_{q'}) = \sum_q (-1)^q \mathbf{m}_q \mathbf{e}_{-q} \quad (2.A1)$$

と表される。偏光ベクトルは実験室系で定義されるので、

$$\mathbf{e}_q = \sum_p D_{pq}^1(\Omega) \mathbf{e}_p \quad (2.A2)$$

と表され、 $\Omega$  は実験室系からみた分子軸系のオイラー角を示す。レーザー偏光が純粋な偏光を持つとすると  $p$  についての和を外すことができる。

$$\vec{m} \cdot \vec{e} = \sum_q (-1)^q \mathbf{m}_q \mathbf{e}_{-q} = \sum_q (-1)^q \mathbf{m}_q D_{-p-q}^1(\Omega) \mathbf{e}_{-p} = \sum_q (-1)^q \mathbf{m}_q D_{-p-q}^1(\Omega) \quad (2.A3)$$

## 補追 2-B $C_{J_g K_g}^{(i)}(q)$ の導出

ここでは式(2.12)に含まれる関数、 $C_{J_g K_g}^{(i)}(q)$  の導出法について説明する。今計算を行う分子軸分布の式は、

$$\begin{aligned} P_{J_g K_g}(q; t) &\propto \sum_{M_g} \sum_{J_{f1} J_{f2}} (2J_{f1} + 1)(2J_{f2} + 1)(2J_g + 1) D_{M_g K_g}^{J_{f1}}{}^* D_{M_g K_g}^{J_{f2}} \mathbf{m}_0^{fg} \\ &\times \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \quad (2.B1) \\ &\times \exp\{-i2\mathbf{p} \cdot \mathbf{B}_f [J_{f1}(J_{f1} + 1) - J_{f2}(J_{f2} + 1)]t\} \exp(-\Gamma t) \end{aligned}$$

である。まず  $M_g$  の和の計算を行うと

$$\begin{aligned}
& \sum_{M_g} \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ M_g & 0 & -M_g \end{pmatrix} D_{M_g K_g}^{J_{f1}}{}^* D_{M_g K_g}^{J_{f2}} \\
&= \sum_{M_g} \sum_{k_1, k_2} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ k_1 & -k_1 + K_g & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ k_2 & -k_2 + K_g & -K_g \end{pmatrix} \\
&\quad \times D_{M_g k_1}^{J_g}{}^* D_{M_g k_2}^{J_g} D_{0, -k_1 + K_g}^1{}^* D_{0, -k_2 + K_g}^1 \\
&= \sum_k \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ k & -k + K_g & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ k & -k + K_g & -K_g \end{pmatrix} \left| D_{0, -k + K_g}^1 \right|^2
\end{aligned} \tag{2.B2}$$

となる。ここで一行目から二行目への変換は、Clebsch-Gordan 級数の式[8]を 3-j symbol に置き換え変形を加えた形、

$$\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} D_{M_3 K_3}^{J_3}{}^* = \sum_{K_1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ K_1 & K_2 & K_3 \end{pmatrix} D_{M_1 K_1}^{J_1} D_{M_2 K_2}^{J_2} \tag{2.B3}$$

を用いた。また二行目から三行目の変換は、回転行列の規格直交条件

$$\sum_M D_{MK_1}^J{}^* D_{MK_2}^J = \delta_{K_1 K_2} \tag{2.B4}$$

を用いた。式(2.B2)中の回転行列の項が角度依存性を含み、 $\left| D_{0, \pm 1}^1 \right|^2 = (\sin^2 \mathbf{q})/2$ 、 $\left| D_{0, 0}^1 \right|^2 = \cos^2 \mathbf{q}$  と表される。

分子軸分布の時間変化の式の最終形は、次式のように表される。

$$\begin{aligned}
P_{J_g K_g}(\mathbf{q}; t) &\propto m_0^{fg} \sum_{J_{f1} J_{f2}} (2J_{f1} + 1)(2J_{f2} + 1)(2J_g + 1) \begin{pmatrix} J_{f1} & 1 & J_g \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} J_{f2} & 1 & J_g \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \left[ \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ K_g & 0 & -K_g \end{pmatrix} \cos^2 \mathbf{q} \right. \\
&\quad \left. + \left\{ \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ K_g - 1 & 1 & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ K_g - 1 & 1 & -K_g \end{pmatrix} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ K_g + 1 & -1 & -K_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ K_g + 1 & -1 & -K_g \end{pmatrix} \right\} \frac{\sin^2 \mathbf{q}}{2} \right] \\
&\quad \times \exp\{-i2\mathbf{p} B_f [J_{f1}(J_{f1} + 1) - J_{f2}(J_{f2} + 1)]t\} \exp(-\Gamma t)
\end{aligned} \tag{2.B5}$$

この式に含まれる 3-j symbol の具体的な形は文献[8]中に掲載されているため、その式を用いれば表 2-2 で示された関数形が求まる。



## 補追 2-C $D_{2h}$ 点群に属する分子の光電子散乱部分波展開の基底

$D_{2h}$  点群には、8個の対称操作  $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), \mathbf{s}(xy), \mathbf{s}(xz), \mathbf{s}(yz), i$  が存在し、それぞれの対称操作によって球面調和関数は次のように変換される。

$$\begin{aligned} EY_{ll} &= Y_{ll}, \quad C_2(x)Y_{ll} = (-1)^l Y_{ll}, \quad C_2(y)Y_{ll} = (-1)^l Y_{l-l}, \quad C_2(z)Y_{ll} = (-1)^{l-l} Y_{l-l} \\ iY_{ll} &= (-1)^l Y_{ll}, \quad \mathbf{s}_2(xy)Y_{ll} = (-1)^l Y_{l-l}, \quad \mathbf{s}_2(xz)Y_{ll} = Y_{l-l}, \quad \mathbf{s}_2(yz)Y_{ll} = (-1)^{l+l} Y_{ll} \end{aligned} \quad (2.C1)$$

式(2.22)の  $X_{hl}^{\Gamma g}(\hat{k})$  を次のように表すと

$$X_{hl}^{\Gamma g}(\hat{k}) = X_{ll}^{\Gamma}(\hat{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ Y_{ll} + (-1)^{p_{\Gamma}} Y_{l-l} \} \quad (2.C2)$$

下の  $D_{2h}$  点群の指標表を使って、各既約表現の基底の形が求まる。

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\mathbf{s}(xy)$	$\mathbf{s}(xz)$	$\mathbf{s}(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

$$X_{ll}^{A_g} = \sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \cos(l\mathbf{f}); \quad l = \text{even}, \quad l = \text{even}, \quad p_{\Gamma} = 0 \quad (2.C3a)$$

$$X_{ll}^{B_{1g}} = \sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \cos(l\mathbf{f}); \quad l = \text{even}, \quad l = \text{odd}, \quad p_{\Gamma} = 1 \quad (2.C3b)$$

$$X_{ll}^{B_{2g}} = i\sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \sin(l\mathbf{f}); \quad l = \text{even}, \quad l = \text{odd}, \quad p_{\Gamma} = 0 \quad (2.C3c)$$

$$X_{ll}^{B_{3g}} = i\sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \sin(l\mathbf{f}); \quad l = \text{even}, \quad l = \text{even}, \quad p_{\Gamma} = 1 \quad (2.C3d)$$

$$X_{ll}^{A_u} = i\sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \sin(l\mathbf{f}); \quad l = \text{odd}, \quad l = \text{even}, \quad p_{\Gamma} = 1 \quad (2.C3e)$$

$$X_{ll}^{B_{1u}} = i\sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \sin(l\mathbf{f}); \quad l = \text{odd}, \quad l = \text{odd}, \quad p_{\Gamma} = 0 \quad (2.C3f)$$

$$X_{ll}^{B_{2u}} = \sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \cos(l\mathbf{f}); \quad l = \text{odd}, \quad l = \text{odd}, \quad p_{\Gamma} = 1 \quad (2.C3g)$$

$$X_{ll}^{B_{3u}} = \sqrt{2} Y_{ll}(\mathbf{q}, 0) \cos(l\mathbf{f}); \quad l = \text{odd}, \quad l = \text{even}, \quad p_{\Gamma} = 0 \quad (2.C3h)$$

## 補追 2-D 球面調和関数・回転行列に関する変換式

$$Y_{LM}^* = (-1)^M Y_{L-M} \quad (2.D1)$$

$$Y_{LM}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) Y_{L'M'}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) = \sum_N (-1)^{2(L-L')+M+M'} \sqrt{\frac{(2N+1)(2L+1)(2L'+1)}{4p}} \times \begin{pmatrix} L & L' & N \\ M & M' & -M-M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{N, M+M'}^* \quad (2.D2)$$

$$Y_{LM}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) = \sqrt{\frac{2L+1}{4p}} D_{M0}^L(\Omega)^* \quad (2.D3)$$

$$D_{M'M}^J(\Omega)^* = (-1)^{M'-M} D_{-M'-M}^J(\Omega) \quad (2.D4)$$

$$D_{M_1'M_1}^{J_1}(\Omega) D_{M_2'M_2}^{J_2}(\Omega) = \sum_{J_3} (-1)^{2(J_1-J_2)+M_3+M_3'} (2J_3+1) \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & -M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1' & M_2' & -M_3' \end{pmatrix} D_{M_3'M_3}^{J_3}(\Omega)^* \quad (2.D5)$$

$$\int d\Omega D_{M_3'M_3}^{J_3}(\Omega) D_{M_2'M_2}^{J_2}(\Omega) D_{M_1'M_1}^{J_1}(\Omega) = 8p^2 \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1' & M_2' & M_3' \end{pmatrix} \quad (2.D6)$$

## 第 2 章参考文献

- [1] V. Engel, H. Metiu, R. Almeida, R. A. Marcus, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 1, (1988).; T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672, (1988). ; T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7415, (1989).
- [2] J. P. Heritage, T. K. Gustafson, and C. H. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1299, (1975).
- [3] G. Leuchs, S. J. Smith, E. Khawaja, and H. Walther, *Opt. Commun.*, **31**, 313, (1979).
- [4] J. S. Baskin, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4708, (1986). ; P. M. Felker, J. S. Baskin, and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **90**, 724, (1986).
- [5] P. M. Felker and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2460, (1987). ; J. S. Baskin, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2483, (1987).
- [6] B. S. Ray, *Z. Physik*, **78**, 74, (1932).
- [7] K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492, (1988).
- [8] R. N. Zare, *Angular Momentum: Understanding spatial aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, (1988).
- [9] D. Dill, *J. Chem. Phys.*, **65**, 1130, (1976).
- [10] N. Chandra, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **20**, 3405, (1987).
- [11] T. Seideman, *Phys. Rev. A*, **64**, 042504, (2001).
- [12] J. G. Underwood and K. L. Reid, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1067, (2000).
- [13] K. L. Reid and J. G. Underwood, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3643, (2000).
- [14] C. N. Yang, *J. Chem. Phys.*, **74**, 764, (1948).
- [15] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Fortran*, Cambridge University, Cambridge, (1986).
- [16] T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5094, (1972).
- [17] G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1967, (1967).
- [18] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715, (1968).
- [19] F. Lahmani, A. Tramer, and C. Tric, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4431, (1974).

- [20] P. Avouris, W. M. Gelbart, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **77**, 793, (1977)., and references cited therein.
- [21] C. Tric, *Chem. Phys. Lett.*, **21**, 83, (1973).
- [22] B. K. Selinger and W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5482, (1970). ; B. K. Selinger and W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3160, (1970). ; K. G. Spears and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5561, (1971).
- [23] L. E. Brus and J. R. McDonald, *J. Chem. Phys.*, **61**, 97, (1974). , and references cited therein.
- [24] R. A. Coveleskie and J. T. Yardley, *Chem. Phys.*, **9**, 275, (1975).
- [25] J. M. Delory and C. Tric, *Chem. Phys.*, **3**, 54, (1974).
- [26] P. J. de Lange, K. E. Drabe, and J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.*, **84**, 538, (1986).
- [27] B. J. van der Meer, H. Th. Jonkman, J. Kommandeur, W. L. Meerts, and W. A. Majewski, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 565, (1982).
- [28] P. M. Felker and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 221, (1986).
- [29] J. T. Hougen, *Can. J. Phys.*, **42**, 433, (1964).
- [30] C. G. Stevens and J. C. D. Brand, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3324, (1973).
- [31] E. S. Medvedev and D. W. Pratt, *J. Exp. Theor. Phys.*, **87**, 35, (1998).
- [32] V. I. Makarov and I. V. Khmelinskii, *Adv. Chem. Phys.*, **118**, 45, (2001).
- [33] F. Creutzberg and J. T. Hougen, *Can. J. Phys.*, **45**, 1363, (1967).

## 第 3 章

### 実験装置

### 3-1 フェムト秒レーザー光学系

本研究で行った実験の大部分は図 3-1 に示した繰り返し周波数 1 kHz で発振するフェムト秒レーザー装置を用いて行われた。一部の測定で 10 Hz フェムト秒装置、及び 10 Hz ナノ秒エキシマー・色素レーザー装置を用いたが、ここではそれらの詳細は割愛する。

#### a) 発振器 (Seed Laser)

発振器として半導体レーザーと Ti:sapphire レーザーが一体となったコヒーレント社製の Vitesse を用いた。半導体励起固体レーザーの 1.8 W、532 nm 光出力が Ti:sapphire レーザーの共振器に導入され、繰り返し周波数 82 MHz で 312 mW、800 nm フェムト秒パルス光を発振する。光学系の温度は空冷型冷却機が供給する冷却水により 25 度に保たれている。

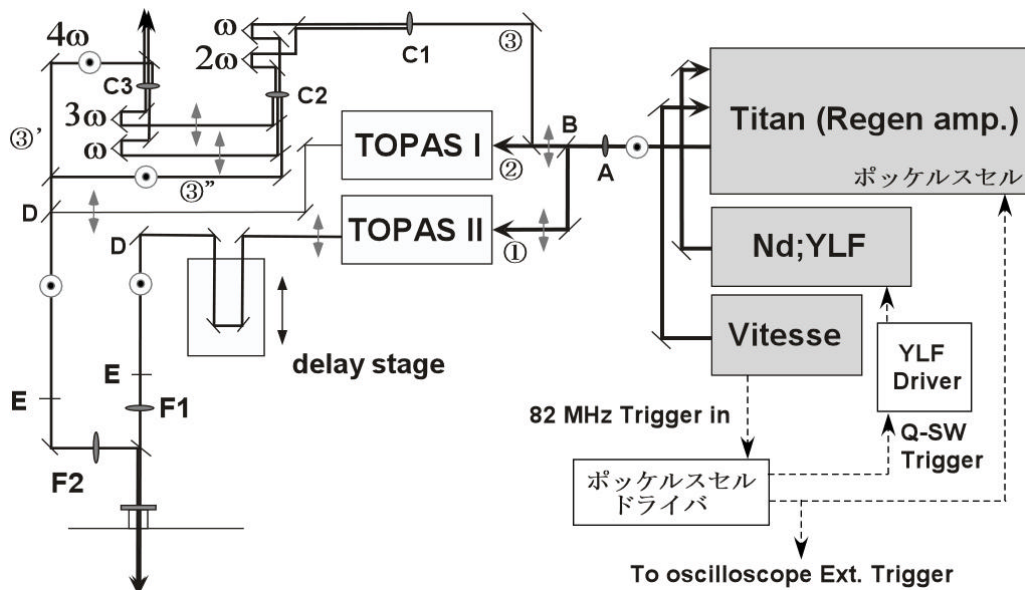


図 3-1: 本研究で使った繰り返し周波数 1 kHz フェムト秒レーザー装置。実線は光路をその偏光方向と併せて示し、点線は電気系統を示す。A: 800 nm 用  $I/2$  波長板、B: 800 nm 50 % 反射ミラー、C: 非線形光学結晶 (C1: SHG(LBO) 結晶、C2: THG(BBOII) 結晶、C3: FHG(BBOI) 結晶)、D: ペリスコープ (潜望鏡型 90 度偏光変換器)、E: アイリス (虹彩絞り)、F: 平凸レンズ (F1:  $f=450$  mm、F2:  $f=500$  mm)

#### b) 励起レーザー (Pump laser)

Vitesse からの 800 nm 光を増幅するために使われる励起光の光源として、繰り返し周波数 1 kHz で発振する Nd:YLF レーザー (Quantronix 社製, model 527) を用いた。LBO 結晶及び共振器系は、水冷型冷却機が供給する冷却水により 29 ~ 31 度に温度調節された二次冷却水を用いて温度制御され、安定な出力が保たれている。フラッシュランプの電流値 23.9 A で約 15 W 出力の 527 nm 光が得られ、強度変調は  $\pm 0.1$  W 以内に抑えられている。

#### c) 再生増幅器

Vitesse からの 800 nm 光と Nd:YLF レーザーからの 527 nm 光を再生増幅器 (Quantronix 社製, TITAN) に導入し、繰り返し周波数 1 kHz、2.5 W の出力で 802 nm 光を得た。TITAN 内部ではまず入射された 800 nm 光がパルス伸張され、527 nm 励起光と共に一次増幅器 (再生増幅器) へ導入される。充分 800 nm 光が増幅された後、ペルチェ素子により温度制御されたポッケルスセルを用いて一次増幅器からパルスを取り出し、二次増幅器 (二段階直線型増幅器) へ励起光と共に導入する。得られた高強度光を再びパルス圧縮してフェムト秒光源に戻し、TITAN からの出力としてその後の光学系に導入した。

#### d) 光パラメトリック発振器

TITAN からの 2.5 W 出力 802 nm 光を、 $1/2$  波長板によって水平偏光としたのち、50 % 反射ミラーにより等強度の二つの光に分けそれぞれ励起光、検出 (イオン化) 光とした。励起光 (光路 1) は光パラメトリック発生・増幅システム (Optical Parametric Amplifier; Light Conversion 社製, TOPAS) に導入し、ピラジンの  $S_1 \leftarrow S_0$ ,  $0_0^0$  遷移と共鳴する 15  $\mu\text{J/pulse}$  出力 323 nm 光を発生させた。また検出光は、大部分の測定では光路 2 で示した厚さ 1 mm の LBO 及び BBO 結晶を用いた二倍 (200  $\mu\text{J/pulse}$ , 401 nm)、三倍 (20  $\mu\text{J/pulse}$ , 267 nm)、四倍波 (2  $\mu\text{J/pulse}$ , 200.5 nm) 発生器を用いて生成した。各段階で用いた結晶から、同軸上にこれらの波長の異なる光が発生するが、誘電体多層膜ミラーを用いて異なる波長の光を分離し、遅延時間を揃えた上でさらに高周波発生用結晶に入射した。これは結晶媒質中で光の進行速度が波長により異なるため、その光路差を補正するためである。また一部の測定で検出光の

波長掃引を行ったが、この時は光路 1 で示すようにもう一台の TOPAS を用いて波長 300 ~ 390 nm の光 (5 ~ 20  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ) を発生させた。最終的なパルスの強度変調は 5 ~ 10 % 以内に抑えられている。

さらに TOPAS ではコンピュータで全ての結晶角度が制御されているため、240 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  以上の波長領域まで、比較的容易に波長掃引することが可能である。また 215 ~ 240 nm の短波長光も、TOPAS の出力と再生増幅器の出力 802 nm の和周波を BBO I 結晶で発生させることにより 1 ~ 3  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  の出力で得ることができる。

#### e) 遅延時間掃引

励起光と検出光の光路間遅延時間の掃引は、コンピュータ制御された一軸ステージ(シグマ光機社製, STM-160)を用いて励起光の光路長を掃引することにより行った。ステージ上に置かれた、入射光と平行な反射光が得られるホローコーナークューブにより励起光は反射され、ステージの移動により移動距離の往復分光路長が変化する。ステージの掃引で光軸がずれないように、ホローコーナークューブへの入射光のあおりを注意深く調整した。

#### f) レーザー光の真空槽(チャンバー)への入射

レーザー偏光は、プリスコープ及び偏光子(Berek polarizer; new-focus)を用いて偏光方向をMCP面と平行にした後、3 mm 厚の石英窓を通して同じ方向からチャンバーへ入射した。チャンバー前で 5 ~ 10 mm 程の直径を持つレーザー光を、XYZ 三軸ステージ上に設置した石英製平凸レンズ(焦点距離  $f = 450$  または 500 mm)を用いてチャンバー内で分子線と交差する点に焦点をあわせて絞った。また二つのレーザー光及び分子線との交差は、チャンバーの逆側から入射させた光路調整用半導体レーザーで粗調整した後、観測される二波長イオン化信号強度が最大となるように、XYZ ステージでレンズ位置を動かして微調整した。またレーザー強度が強すぎる場合、二波長イオン化信号に加えて、励起光及び検出光のみによる共鳴及び非共鳴多光子イオン化信号が現れ観測を妨げる。後者の信号強度を無視できる量に減らすため、絞りを用いてレーザー強度を調整し、最善の条件に設定した。

さらにチャンバー内のレーザー光路にライトバッフルを設置し散乱光の除去を行った。そ



のライトバッフル及びイオン電極に用いた材質であるステンレス鋼の仕事関数は 4.5 eV で、200.5 nm (6.18 eV)の検出光はそのエネルギーを超えている。そのため迷光の散乱により発生する散乱光電子が観測画像に強い雑音として現れ、光電子画像観測に重大な影響を及ぼす。このような散乱光電子を極力減らすため、ライトバッフルにアクアダックを塗布して、金属表面の露出を避けた。アクアダックとは、コロイド状の炭素を水に溶解したものであり、塗布することによって金属表面に薄い炭素膜ができる。炭素膜からは 11.26 eV のイオン化しきい値を超えるまで電子が放出されないため、散乱光電子による雑音を抑制することができる。

#### g) レーザーの相互相関時間 (時間分解能)

励起・検出パルス間の相互相関時間を直接測定することは困難なため、本来階段関数的に立ち上がるピラジンの二波長イオン化強度の、遅延時間ゼロ近辺での立ち上がり要する時間から判断した。323 nm 励起 200.5 nm イオン化の[1+1'] REMPI を用いた測定では約 400 fs の相互相関時間が得られ、401 nm イオン化の[1+2'] REMPI を用いた測定では約 200 fs の相互相関時間が得られた。

## 3-2 真空、イオン光学系

用いた装置の真空系の概略図を図 3-2(a)に示す。チャンバーは一段の差動排気をしており、二つの領域に分かれている。一段目の領域 (分子線源領域)は排気量 2000 L/s のターボ分子ポンプ (セイコー精機社製, STP-2000)で排気され、0.8 mm のスキマーを介して接続された二段目の領域 (イオン化領域)は排気量 500 L/s のターボ分子ポンプ (Pfeiffer-Balzers 社製, TPU-500)で排気されている。それぞれのターボ分子ポンプから排気された気体は、さらに液体窒素トラップを介して排気量 37 m<sup>3</sup>/hour のスクロールポンプ (Edwards 社製, ESDP30)により排気されている。全ての真空系は油分の無い環境に保たれている。

試料は純度 97 % のピラジン (固体試料)を精製せずに用い、よどみ圧 500 Torr の窒素ガスに室温の蒸気圧 10 Torr で混合させた。この 2 % 混合比の試料気体を直径 50  $\mu$ m の穴から

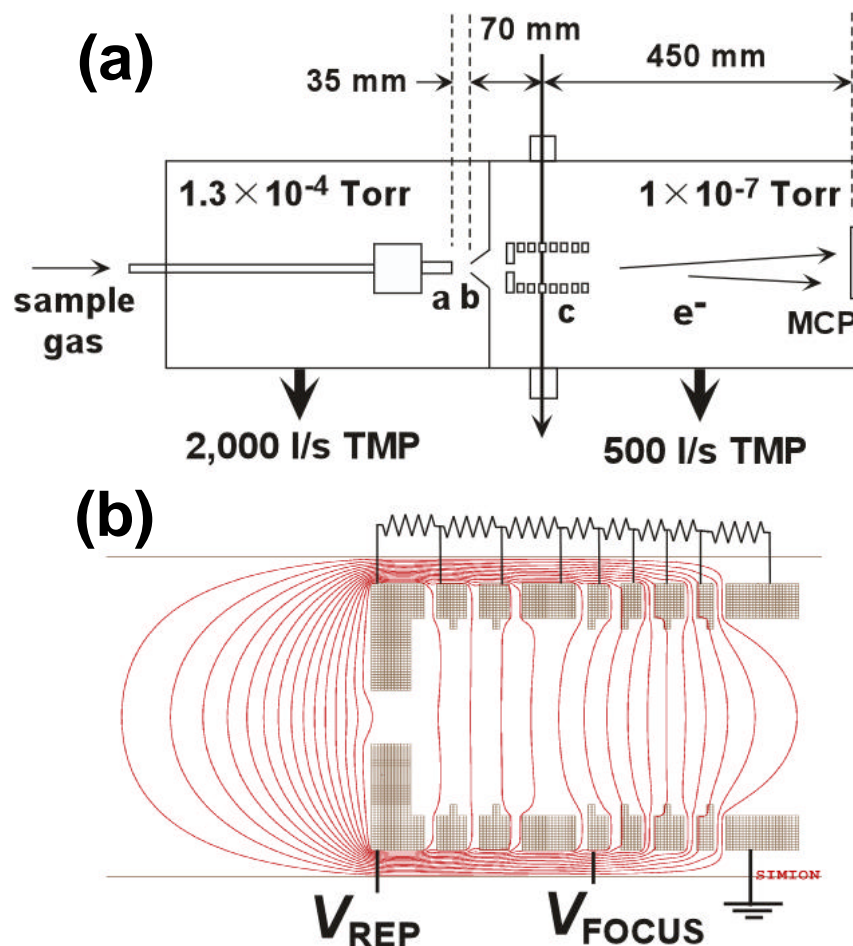


図 3-2 : (a) 本研究で用いたチャンバー内部。a: CW ノズル ( $f = 50 \mu\text{m}$ ) b: スキマー ( $f = 0.8 \text{ mm}$ ) c: 速度収束型イオン電極、TMP: ターボ分子ポンプ。(b) イオン電極の拡大図。左から分子線が導入され、レーザーによりイオン化された後右へ荷電粒子は反跳される。同時に SIMION 5 で計算された等電位面を示す。

連続的に分子線源領域に吹き出し、スキマーで切り出した後分子線としてイオン化領域に導入した。分子線を導入した状態での各領域の真空度は、分子線源領域で  $1.3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、イオン化領域で  $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  以下である。イオン化領域に導入された分子線は、ノズルから 105 mm 下流にあるイオン電極の中心部でレーザー光と交差し、イオン及び光電子が発生する。発生した荷電粒子はイオン電極により形成された約 160 V/cm の電場によって約 2 keV まで加速され、交差領域からさらに 450 mm 下流にある二次元検出器 (マイクロチャンネルプレート

MCP)に向けて反跳される。光電子(イオン)の飛行領域には磁気遮蔽材(*m-metal*)が設置され、地磁気や磁気浮上型ターボ分子ポンプから発生する外磁場を遮蔽し、ローレンツ力による光電子の偏向を防いだ。

用いたイオン電極はEppinkとParkerにより考案された速度収束(Velocity mapping)型電極[1]であり、図3-2(b)に示すように、形成される電場は平行ではなくレンズ状の勾配曲線を持つ。この形の電極では、電極の対称軸に対して垂直方向の速度成分が同じ荷電粒子を、MCP上の同じ位置に到達させることができる。市販の荷電粒子軌道計算ソフトウェアSIMION 5を用いて電場及び荷電粒子の軌道を計算して電極に引加すべき電圧を見積もり、さらに実際に光電子画像をみながら電圧を微調整することで最適の電圧条件を探した。

### 3-3 データ取得系

図3-3にデータ取得系の簡単な模式図を示す。直径40 mmのMCP面に衝突した荷電粒子はそれぞれ700~800 Vの電位差をつけた二枚のMCPにより増幅され、MCPから発生した光電子雲はさらに2 kVの電位差をつけたP20 蛍光板の光電面に衝突する。光電面から発生した光子は、光ファイバ束を介して二次元検出器上の位置を保ったまま大気中に放出される。発生した光子の像は空冷 CCD カメラ(Princeton Instruments 社製, TE-CCD, 512×512 pixels)またはインテンシファイア付きビデオ CCD カメラ(浜松フォトニクス社製, C5609-09, 572×768 pixels)によって撮影され、得られた画像データはパソコンに接続された画像処理用ボードに転送され、アナログ積算された。

全光電子(イオン)強度を観測する場合、蛍光板からの電流をコンデンサーを介して直接オシロスコープ(Hewlett-Packard 社製, Infinium model HP54845A)に取り込んだ。オシロスコープ上のデジタルデータは GPIB ボードを介して LabView で開発したソフトウェアにより取り込み、光電子(イオン)量や質量スペクトルを記録した。全光電子強度のポンプ・プローブ時間依存性を観測する場合は、同じソフトウェアを用いてオシロスコープと前述の遅延時間掃引用ステージの同期をとり、ステージの位置を掃引しながら光電子量をステージの位置と共にパソコ

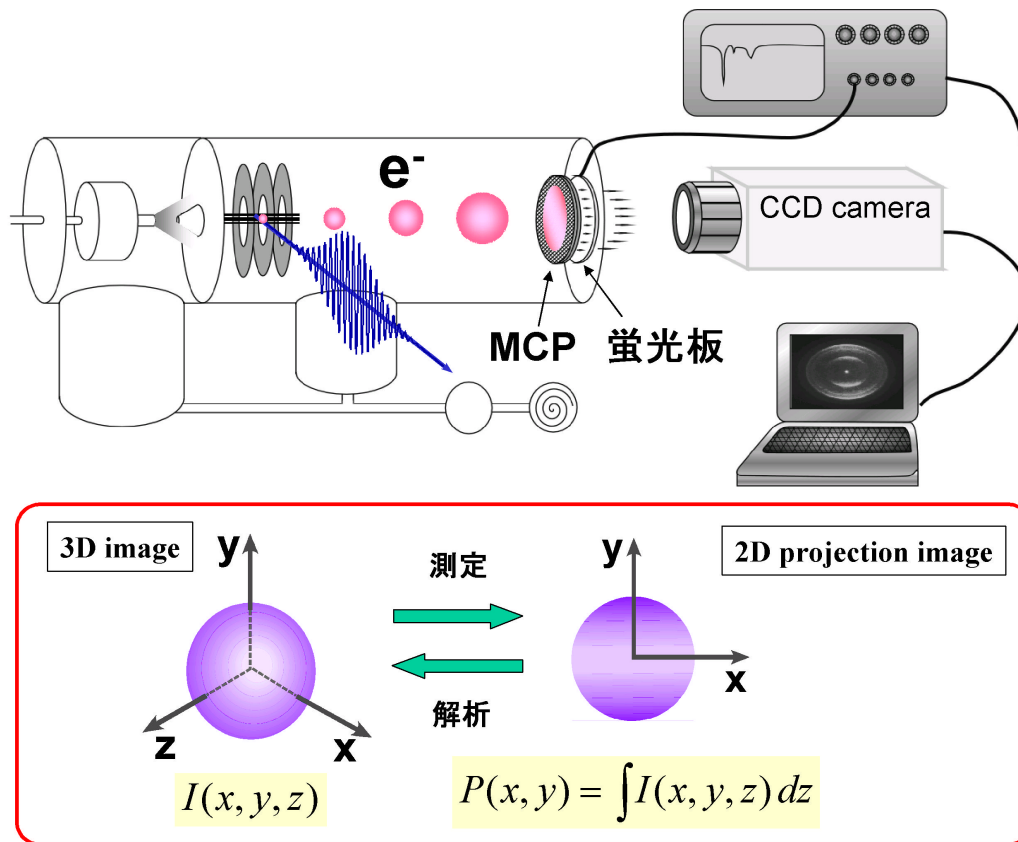


図 3-3 : (上図)発生した光電子をMCPで捕捉し、光子へ変換したのちCCDカメラで撮像する概念図。(下図)3次元分布のMCP上への二次元射影像。

ンに記録した。

### 3-4 画像処理手法

#### a) 射影像から断層像への変換

図 3-3 に示すように、得られた画像は三次元散乱分布の MCP 面への射影像である[2]。そのため真の光電子速度角度分布を得るためには、射影像から三次元分布へ変換をする必要がある。本研究では直線偏光レーザーを用いて光電子を発生させ、また励起光イオン化光の偏光は互いに平行で、かつ MCP 面に対しても平行とした。そのため得られた光電子三次元散乱分布は、偏光軸に対して円筒対称な分布となる。このような三次元分布は、対称軸を含

んだ断層面における二次元分布だけで全てが表現される。円筒対称な分布の二次元射影像から三次元分布の二次元断層像を得る方法は既に数学的に確立されており[3, 4]、容易に実行することができる。ここでは本研究で用いた Abel 変換に基づくアルゴリズムについて簡単に述べる。画像観測法に対する Abel 変換の適用については、文献[2]に詳しい。

図 3-4(a)で示すように  $xyz$  座標を定義する。三次元散乱分布  $I(x, y, z)$  が  $y$  軸に対して円筒対称な時、その分布は円筒座標  $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ 、 $y$  を用いて  $I(r, y)$  と表すことができる。このような分布の  $xy$  平面への射影像は以下の様に表される。

$$P(x, y) = 2 \int_0^\infty I(r, y) dz = 2 \int_{|x|}^\infty \frac{r I(r, y)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (3.1)$$

この積分は Abel 積分として知られており、その逆変換

$$I(r, y) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{(dP(x, y)/dx)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (3.2)$$

により、二次元射影像からもとの三次元分布が得られる。しかしこの式は微分の積分を含んでおり、また  $x = r$  で特異点を持つため数値計算上式(3.2)を直接解くことは困難である。そこで実際は式(3.1)からの変換は Fourier-Hankel 法[3]を用い、

$$I(r, y) = H[F\{P(x, y)\}] = 2\pi \int_0^\infty q J_0(2\pi r q) \left[ \int_{-\infty}^\infty P(x, y) \exp(-2\pi i x q) dx \right] dq \quad (3.3a)$$

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iz \cos q) dq \quad (3.3b)$$

により計算を行う。ここで  $J_0$  はゼロ次のベッセル関数である。

## b) 画像処理

観測された二次元射影像を式(3.3)に基づいて三次元分布の二次元断層像に変換する際、 $y$  軸からの各ピクセルの距離  $r$  を定義する必要がある。この場合画像の対称軸である  $y$  軸を決定しなくてはならない。また直線偏光レーザーの使用により散乱分布は上下対称であり  $x$  軸についても画像は対称となるため、画像には対称中心が存在するはずである。もし理想的

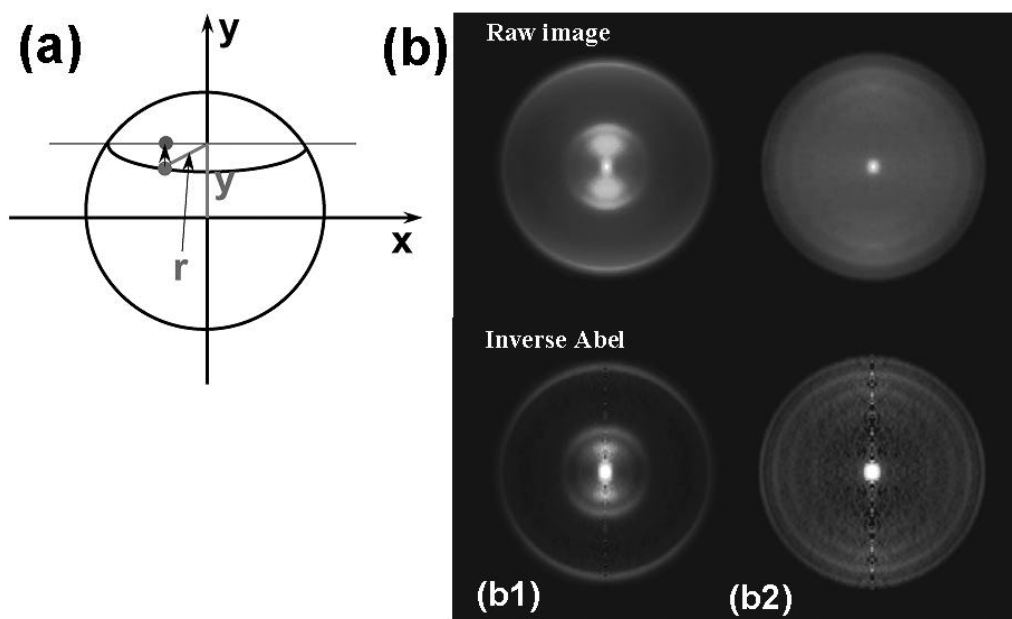


図 3-4 : (a) 射影像の概念図。本文中で説明。(b) MCP 上への投影像の観測結果と その逆 Abel 変換による三次元分布の二次元断層像。(b1)はピラジン  $S_1$  ゼロ振動準位經由[1+2'] REMPI で観測された画像 (遅延時間 40 ps ) (b2)は[1+1'] REMPI で観測された画像 (遅延時間 0 ps )

な画像が観測されれば、画像の強度重心点が中心となり容易に中心ピクセルを探すことが可能であるが、実際観測される画像は MCP や CCD カメラの感度ムラが存在するため、厳密な対称形ではなく何らかの方法で中心を決定しなければならない。またカメラの傾き及び装置全体の傾きなどにより、画像の対称軸が上下方向に走るとは限らず画像自身が傾いている可能性もある。さらに CCD カメラの各ピクセルが厳密な正方形でない場合 (ピクセルの縦横比をアスペクト比という)、真円の画像を測定した場合でも  $x$  または  $y$  軸方向への画像の伸縮が起こり、精円形の画像として認識されてしまう。これら 中心を探す問題、アスペクト比の問題、画像の傾きの問題を補正するために、式(3.3)を用いて画像変換する前に処理を施す必要がある。

まず画像の中心を探す問題であるが、決定的な手段は存在しない。本研究では次の手法により中心のピクセルを決定した。

- 1) 観測された画像から目視でおおまかな中心位置を決める。
- 2)  $x$  及び  $y$  軸について画像を対称化する。
- 3) 決定した中心を用いて、後述する手法により動径分布関数を求める。
- 4) 多くの光電子画像には、各イオン化遷移に基づいた輪が存在する。画像を動径分布関数に変換したとき、その輪はピークとなって現れるが、そのピークの半値全幅を計算する。
- 5) 目視で決定した中心のまわりで仮の中心座標を変化させ、2)～4) の処理を施す。
- 6) 偽の中心の場合、本来一本のピークが分裂するかまたは幅が太くなる。最もピーク幅が狭くなった時に用いた中心を、真の中心座標とする。

次に、決められた中心を用いてアスペクト比の補正を行う

- 1)  $I(x, y)$  で得られている二次元画像を後述する手法を用いて座標変換し、極座標系で  $I(r, q)$  と表す。
- 2)  $I(r, q)$  を横軸  $r$ 、縦軸  $q$  とした二次元平面上に描く。 $(x, y)$  平面上で半径  $r_0$  の真円の画像を観測した場合、アスペクト比が 1 なら  $(r, q)$  平面上では  $r = r_0$  の直線になる。逆に  $x$  または  $y$  軸方向への画像の伸縮がある場合は直線にならず伸縮に応じて曲がる。
- 3)  $(r, q)$  平面上で直線となるように、 $(x, y)$  平面上で得られた画像を  $y$  方向で伸縮させる。

最後に画像の傾きについての補正を行う

- 1)  $x$  及び  $y$  軸について画像を対称化する。
- 2) 画像に存在する輪の角度分布を後述する方法で計算し、その角度分布を  $I(q) \propto 1 + b_2 P_2(\cos q)$  で最適化し、角度分布の異方性  $b_2$  を求める。ここで、 $P_2(\cos q)$  は二次のルジャンドル関数を表す。
- 3) 画像が傾いている場合、異方性の値は減少する。最も強い異方性を示すように、画像を中心座標の周りに回転させる。

以上の手順で画像を下処理し、式(3.3)を用いて二次元断層像を計算する。式(3.3)の数値計算では高速フーリエ変換のアルゴリズムを使用するため、画像のピクセル数は  $x, y$  軸方向共に

$2^n$  ピクセル ( $n$  は整数) となるように調整する。図 3-4(b)に、観測された二次元射影像と 式(3.3) による変換から得られた断層像を二例示す。射影像に比べて断層像では二次元分布がはっきりと現れる。観測された画像上に一様に広がるノイズは、高速フーリエ変換の段階で低周波成分として認識されるため、変換後の画像の対称軸付近にノイズが蓄積される。このように式 (3.3)に基づいた変換手法では極方向にノイズが生じるという不可避な問題が生じる。このノイズを画像全体に拡散させ、極方向に特異的にノイズが残らない Abel 変換以外の手法[5]も考案されている。また、同じ逆 Abel 変換の概念に基づく Fourier-Hankel 法によらない手法[6]も考案されている。

### c) エネルギー及び角度分布の取得

得られた二次元断層像はデカルト座標系( $x, y$ )で表されている。しかし光電子の速度角度分布は極座標系( $r, q$ )で表される物理量であるため、座標系の変換を施す必要がある。座標及び各ピクセルでの強度は次の様に変換される。

$$x = x_0 + r \sin q, \quad y = y_0 - r \cos q \quad (3.4a)$$

$$I(r, q) = r I(x, y) \quad (3.4b)$$

ここで( $x_0, y_0$ )は中心座標を表す。扱う画像が離散データ、つまり整数の  $x, y$  を持った各ピクセルに強度が格納されているため、 $I(r, q)$ を計算する場合図 4-5(a)に示すように4つのピクセル強度の重み付き平均を計算する必要がある。

$$x_{resi} = x - \text{int}(x), \quad y_{resi} = \text{int}(y) - y \quad (3.5a)$$

$$I(r, q) = r \left[ (1 - x_{resi})(1 - y_{resi}) I(\text{int}(x), \text{int}(y)) + x_{resi}(1 - y_{resi}) I(\text{int}(x) + 1, \text{int}(y)) \right. \\ \left. + (1 - x_{resi})y_{resi} I(\text{int}(x), \text{int}(y) + 1) + x_{resi}y_{resi} I(\text{int}(x) + 1, \text{int}(y) + 1) \right] \quad (3.5b)$$

ここで  $\text{int}(x)$  は、ある( $r, q$ )で計算された実数  $x$  の整数部分を指し、 $x_{resi}$  は小数部分を表す。

次に極座標表示された強度分布  $I(r, q)$  から、動径分布及び角度分布を計算する方法を述べる。まず角度分布は任意の動径幅  $r_{in} \leq r \leq r_{out}$  に関して積分

$$I(q) = \int_{r_{in}}^{r_{out}} I(r, q) dr \quad (3.6)$$



を計算すれば求まる。一方動径分布は $q$  方向の積分に加えて、図 4-5(b)示すように、円筒対称性による $f$  方向での均等な分布を積分する必要がある。

$$I(r) = 2p \int_0^p r \sin q \, dq \, I(r, q) \quad (3.7)$$

画像の動径  $r$  は粒子の速度  $v$  に比例するため、関係  $E \propto v^2 \propto r^2$  を用いて、

$$I(E) \propto I(r)/r, \quad E = M r^2 \quad (3.8)$$

とエネルギー分布は導かれる。ここで  $M$  は画像の拡大率(Magnification factor)を表す。発生する光電子エネルギーの計算が可能な系、例えばイオン化ポテンシャルが精密に測定されているNO などの簡単な分子のイオン化で、事前に画像の拡大率  $M$  を決定しておけば、式(3.8)を用いてエネルギー分布に変換することができる。

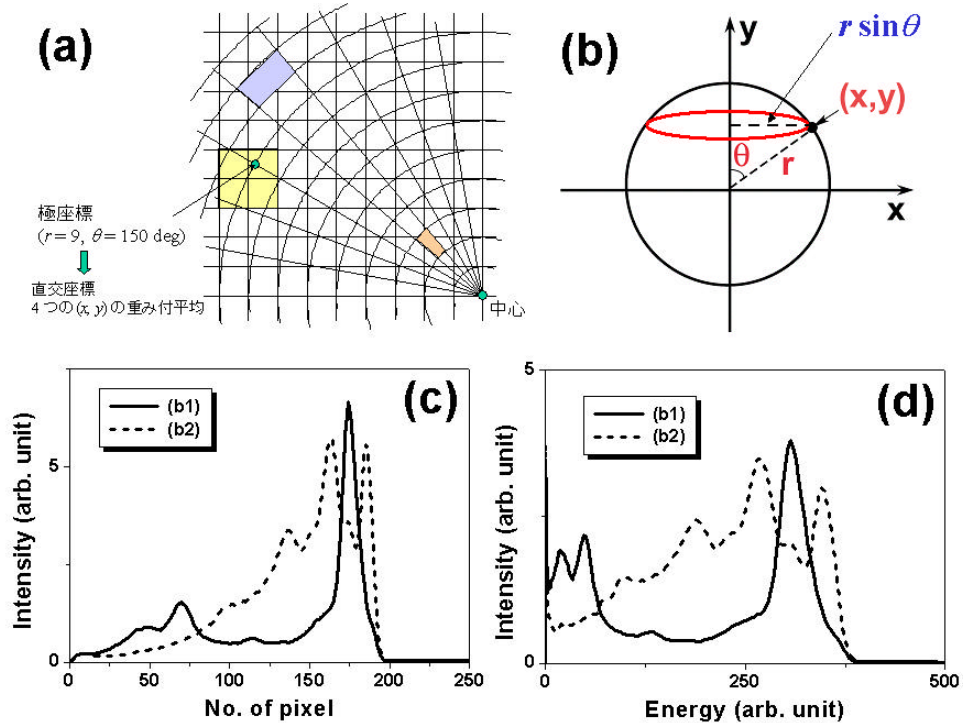


図 3-5 (a) 座標変換の概念図。(b) 画像から速度角度分布を導く際の概念図。(a)、(b)については本文中で説明。(c) 図 3-4(b)に示した画像から得られた動径分布関数。(d) 図(c)の横軸をエネルギーに変数変換した図。

#### d) 誤差の評価

光電子角度分布は、ルジャンドル関数で以下のように展開し

$$I(q) \propto 1 + b_2 P_2(\cos q) + b_4 P_4(\cos q) + \dots \quad (3.9)$$

得られる係数 $b_L$ で数値化される。ここで角度 $q$ はイオン化光の偏光軸に対する光電子の散乱角度を表し、本研究では励起光とイオン化光の偏光は互いに平行とした配置を用いたため、偶数次のルジャンドル関数のみで表現される。また $n$ 光子過程のイオン化の場合、 $2n$ 次で展開はうち切られる[7]。係数 $b_L$ の誤差は、複数の画像から得られる $b_L$ 値のばらつきから生じる統計誤差と、実測の角度分布を式(3.9)のモデル関数で表す場合に生じる誤差により構成される。

観測された画像は、直線偏光レーザーの使用による円筒対称性から理想的には上下左右対称となる。しかし現実には二次元観測器の感度ムラのため、完全な対称形にはならない。そこで一枚の画像を $x, y$ 軸により四象限に分割し、それを上下左右対称化することで四枚の画像を作成する。 $n$ 枚画像を観測した場合 $4n$ 枚同様な画像が得られ、それぞれの画像から係数 $b_L$ とその誤差を得、さらにそのばらつきから統計誤差を評価した。本研究では $b_L$ の値の微細な変化から回転波束運動の影響を解析するため、精密な $b_L$ 値の評価が必須である。現状では実験条件を変えない一連の観測からは0.01程度の $b_L$ 値の変化が検出されるが、日をかけて行った多数回の測定では0.05程度の誤差が生じた。

### 第 3 章参考文献

- [1] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3477, (1997).
- [2] B. J. Whitaker, in *Research in Chemical Kinetics, Vol. 1* (Eds.: R. G. Compton, G. Hancock), Elsevier, Amsterdam, p. 307, (1993); A. J. R. Heck and D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 335, (1995).
- [3] S. M. Candel, *Comput. Phys. Comm.*, **23**, 343, (1981).
- [4] R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*, McGraw-Hill, New York, (1986).
- [5] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4084, (2001).
- [6] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2634, (2002).
- [7] C. N. Yang, *Phys. Rev.*, **74**, 764, (1948).



# 第4章

## ピラジン $S_1(np^*)$ 状態に関する 時間分解光電子画像観測 ： 回転波束とRydberg 状態分光

< 本章の内容の一部は下記の論文に発表した >

1. “Photoelectron Imaging on Time-Dependent Molecular Alignment Created by a Femtosecond Laser Pulse”, M. Tsubouchi, B. J. Whitaker, L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4500 (2001)
2. “Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: Spectroscopy of 3s and 3p Rydberg states”, J. K. Song, M. Tsubouchi, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8810 (2001)

## 4-1 序論

ピラジンは、最も単純な複素環化合物の一つであり、分光的、また反応動学的な研究が数多く行われてきた。表 4-1 及び表 4-2 に示すように、高励起 Rydberg 状態に至るまで様々な電子状態の観測が詳細に行われ、電子基底状態の全 24 個の振動数と回転定数、さらに電子励起状態での主要な振動数や回転定数が決定されている[1, 2]。ピラジンは電子基底状態では平面分子であり、他の電子状態では厳密には非平面分子であるが、通常  $D_{2h}$  対称群に属する分子として取り扱われている。

$S_1(^1B_{3u}, n\pi^*)$ 状態は、Udagawa らによる単一振電準位分散蛍光スペクトルの観測から各振

表 4-1：ピラジンの電子状態の項値  $T$  の文献値と、本研究で時間分解光電子分光により決定された値。

電子状態	$T / \text{cm}^{-1}$			$d^*$
	文献値	Ref.	This work	
$S_0\ ^1A_g$	0			
$T_1\ (n, \pi^*)\ ^3B_{3u}$	26 820.3	[2]		
$S_1\ (n, \pi^*)\ ^1B_{3u}$	30 875.8	[2]		
$S_2\ (\pi, \pi^*)\ ^1B_{2u}$	37 840	[5]		
$^3R\ 3s\ (n^{-1})\ ^3A_g$	---		50 200	0.89
$^1R\ 3s\ (n^{-1})\ ^1A_g$	50 830	[6]	50 800	0.87
?	---		52 200	(0.80)
$^1R\ 3p_x\ (n^{-1})\ ^1B_{3u}$	54 413	[7]	~ 54 200	0.70
$^3R\ 3p\ (n^{-1})\ ^3?$	---		54 400	0.69
$^1R\ 3p_z\ (n^{-1})\ ^1B_{1u}$	55 154	[7]	55 200	0.64
$^1R\ 3p_y\ (n^{-1})\ ^1B_{2u}$	56 855	[7]	56 800	0.54
$IP\ (n^{-1})\ ^2A_g$	74 903, 74 915	[17,16]		
$IP\ (p^{-1})\ ^2B_{1g}$	82,670	[7]		

\* $d$  は、 $T = IP - Ry / (n - d)^2$  で与えられる量子欠損を示す。ここで、 $IP = 74\,915\text{ cm}^{-1}$  はイオン化ポテンシャル、 $Ry = 1.09737 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$  は Rydberg 定数、 $n$  は電子状態の主量子数を表す。

電状態の帰属が行われた[3]。10a( $b_{1g}$ )振動モードの振動数 383  $\text{cm}^{-1}$  は電子基底状態  $S_0(^1A_g)$  状態の振動数 919  $\text{cm}^{-1}$ [4]と大きく異なり、またこの振動モードは非全対称であるのに関わらず

表 4-2：ピラジンの  $S_0$ 、 $S_1$  状態と カチオンの電子基底状態の振動数の実験、及び *ab initio* 計算から得られた値。単位は  $\text{cm}^{-1}$ 。

対称性	振動 モード	$S_0$		$S_1$		cation	
		Exp.[4]*	cc-VTZ**	Exp.[3]*	Exp.[16]*	cc-VTZ**	
$a_g$	1	1015	1041	966	1004	1003	
	2	3055	3244			3081	
	6a	596	605	583	632	643	
	8a	1582	1641	1373	1580	1447	
	9a	1230	1281	1101	1180	1173	
$b_{1g}$	10a	919	944	383	502	416	
$b_{2g}$	4	756	747	622	709	629	
	5	983	949	517	620	914	
$b_{3g}$	3	1346	1395			1265	
	6b	704	717			625	
	7b	3040	3225			3055	
	8b	1525	1589			1590	
$a_u$	16a	341	343	399	384	397	
	17a	960	960			933	
$b_{1u}$	12	1021	1040		931	745	
	13	3012	3225			3061	
	18a	1136	1176			1101	
	19a	1484	1531			1415	
$b_{2u}$	14	1149	1365			1379	
	18b	1063	1113			1129	
	19b	1416	1470			954	
	20b	3063	3240			3074	
$b_{3u}$	11	785	801	898[16]	830	756	
	16b	420	423	234	450	460	

\*実験値は全て文献から引用した。\*\**ab initio* によるは、Gaussian 98[19]を用いた計算レベル B3LYP、及び基底関数 c-pVTZ による計算を、本研究で行った結果。

$S_0$  のゼロ振動準位からの強い吸収が観測されている。これは、 $10a(b_{1g})$ 振動が  $S_1(^1B_{3u})$ と  $S_2(^1B_{2u})$ 状態間の振電相互作用を媒介する唯一のモードであり、この相互作用を介して強い吸収が生じたと解釈される。またこの電子状態は  $4056\text{ cm}^{-1}$  低エネルギー側に存在する  $T_1(^1B_{3u}, np^*)$ 状態に、量子収率 1 で項間交差(Intersystem crossing: ISC)することが知られている[5]。しかし、 $(np^*) \rightarrow (np^*)$ 間のスピン軌道相互作用は本来禁制である。この現象を説明するために、El-Sayed はまず  $T_2(pp^*)$ へ項間交差し、その後  $T_1$  状態へ内部転換するという二段階機構を提唱した。一方、 $S_1$  状態が  $10a$  モードを介して  $S_2$  状態と振電相互作用しているとすると、スピン軌道相互作用に関する選択則は破れ、ISC が進行する可能性がある。この場合、 $10a$  振動が ISC に関して重要なモードとなりうる。しかしこれまで、中間  $T_2$  状態のが直接観測された例はなく、また  $S_1 - T_1$  エネルギー差は  $4056\text{ cm}^{-1}$  と大きいため  $10a$  振動の寄与が明確に観測された例もない。

価電子状態である  $S_1(np^*)$ 、 $S_2(pp^*)$ 状態のさらに高エネルギー側には、Rydberg 状態が存在し、最も低エネルギーの  $3s$  Rydberg 状態は、共鳴多光子イオン化法を用いてその振動構造まで明らかになっている[6]。  $3p$  Rydberg やさらに大きな主量子数を持つ Rydberg 状態は、真空紫外光吸収スペクトルや電子衝撃エネルギー損失スペクトルにより観測され[7-9]、*ab initio* 分子軌道計算との比較が行われている[9]。しかし、これまで観測されてきた Rydberg 状態は、 $n$  軌道の電子が Rydberg 軌道に励起された一重項状態のみで、 $p$  軌道励起の Rydberg 状態や三重項 Rydberg 状態の観測は行われていない。

本研究では、基底状態から  $30,875.8\text{ cm}^{-1}$  ( $3.828\text{ eV}$ ) 高エネルギー側に存在する  $S_1(np^*)$  状態を  $323\text{ nm}$  のフェムト秒パルスで励起し、その状態から  $T_1$  状態への項間交差を時間分解光電子画像観測法により観測した。Wang らは既に、 $[1+2']$  REMPI によるピラジンの  $S_1 - T_1$  項間交差の観測を行い、 $T_1$  状態の立ち上がりを観測することに成功している[10]。本研究では、光電子エネルギースペクトルと光電子角度分布の時間発展に見られる回転波束の影響を詳細に考察する。

$S_1$  状態上に発生させた回転波束や、ISC 後  $T_1$  状態上で発生した回転波束を、多光子イ



オン化過程を用いてそれぞれ独立に観測した。イオン化経路により 観測量に現れる回転波束の影響がどのように違うかを解析し、それぞれの REMPI 過程を用いた観測の特徴及び利点、欠点について考察した。また、光電子分光法の観測量は光電子速度ベクトルであり、特に光電子角度分布(PAD)には回転波束の影響が強く表れることが予想される。これは実験室系で観測される PAD が分子のイオン化動力学と、実験室系での分子軸分布双方に依存するためである。本章ではその PAD の時間変化に関する観測結果を回転波束運動の見地から解析し、ピラジンのイオン化動力学の解明を試みる。

## 4-2 実験装置・実験条件

フェムト秒時間分解光電子画像観測装置に関する詳細は第 3 章で説明した。用いたイオン化過程は、ピラジンの  $S_1$  状態経由、 $[1+1']$  または  $[1+2']$  二波長 REMPI である。 $[1+2']$  REMPI では、イオン化光一光子で主量子数 3 の Rydberg 状態と共鳴し、さらにもう一光子でこの Rydberg 状態からイオン化が生じる。超音速分子線中で等方的に配向している電子基底状態のピラジン分子に 323 nm のレーザー光 ( $2 \sim 3 \mu\text{J/pulse}$ ) を照射して、 $S_1$  状態のゼロ振動準位に励起した。遅延時間をおいてイオン化光を照射するが、 $[1+1']$  REMPI では Ti:Sapphire レーザーの基本波出力の四倍波 200.5 nm ( $\sim 1 \mu\text{J/pulse}$ ) を用いた。一方  $[1+2']$  REMPI では、大部分の観測は Ti:Sapphire レーザーの基本波出力の二倍波 401 nm ( $\sim 10 \mu\text{J/pulse}$ ) をイオン化光として用いたが、光電子スペクトルのイオン化波長依存性を観測した際には、光パラメトリック発振によって 330  $\sim$  390 nm の範囲で波長掃引して得られたレーザー光 ( $\sim 10 \mu\text{J/pulse}$ ) を用いた。励起光及びイオン化光の強度は、それぞれ単独のレーザー光による多光子イオン化信号が消え、なおかつ二波長イオン化信号の強度が最大となるように調整した。最適な条件において、分子線とレーザー光との相互作用領域でのレーザー強度は、励起光、イオン化光それぞれ約  $8 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 、 $4 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$  であった。

本研究では、ピラジンの  $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  遷移により  $S_1$  のゼロ振動準位に励起することが要求される。そのため  $S_0$  状態の励起振動準位からのホットバンドやクラスターの有無を確認する必要

がある。また回転波束を考察する際、分子線中に存在するピラジンの回転温度の見積もりが必要である。分子線の最適な条件を探すために、ナノ秒レーザーを用いた $[1+2']$  REMPI スペクトルの観測を、混合気体及びそのよどみ圧を変えながら行った。図 4-1(a)に、よどみ圧 500 Torr の  $N_2$ , He, Ar を混合気体として用いたときの、 $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  遷移付近の $[1+2']$  REMPI スペクトルの観測結果を示す。希ガス He, Ar を用いたときは、短波長側に小さなピークが現れ、これは  $16b_1^1$  ホットバンドと帰属された[3]。  $0_0^0$  バンドとの強度比から、これらの希ガスを用いたときの分子線の振動温度は約 100 K と見積もられ、振動冷却が充分に行われていないことがわかった。さらに Ar を用いたときには長波長側にもピークが現れ、これは過度な回転冷却のために生成したピラジン・Ar クラスタであると考えられる。実時間観測で用いたフェムト秒レーザーパルスの周波数幅( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ )を図 4-1(a)に点線で示した。希ガス使用時に観測された余分なピークは全てこの周波数幅に含まれてしまうため、 $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  遷移のみを選択的に励起する場合、 $N_2$  が最適な混合気体であることがわかった。以後本章での観測は全てよどみ圧 500 Torr の  $N_2$  を用いた。図 4-1(b)に、この条件で観測された REMPI スペクトルの  $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  遷移のバンド形と、その回転構造を考慮した計算結果を示す。計算はレーザーの周波数幅を考慮した

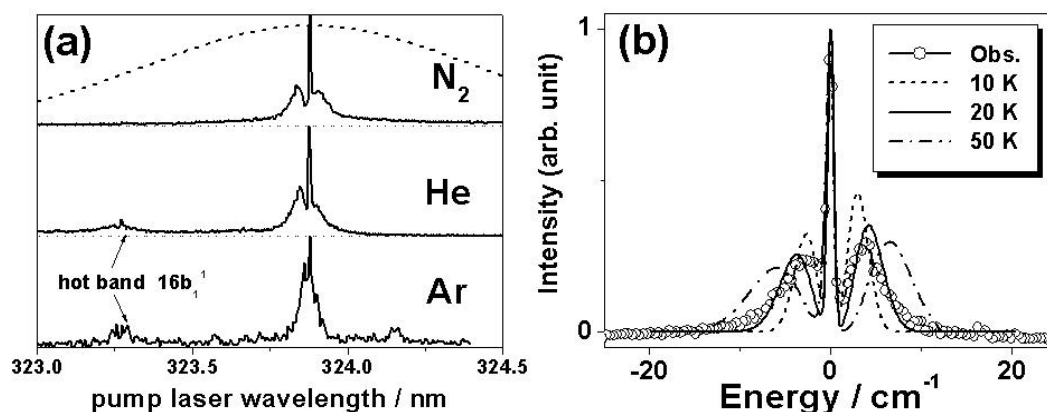


図 4-1 :  $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  振動バンド近傍のナノ秒 $[1+2']$  REMPI スペクトル。(a) 混合気体依存性。323.8 nm のピークは、 $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  振動バンド。よどみ圧は全て 500 Torr で測定。(b)  $N_2$  500 Torr で観測されたスペクトルと、回転温度を 10, 20, 50 K としたときの回転線の計算結果。

上で、分子線の回転温度を 10, 20, 50 K と仮定して行った。計算と実験結果との比較から、分子線内のピラジンの回転温度は  $20 \pm 5$  K と見積もられた。

### 4-3 全イオン化強度の時間発展

次節以降で、時間分解光電子画像観測から得られた光電子エネルギー・角度分布の結果を述べる前に、従来行われてきた手法である、イオン検出による時間分解測定の結果を概観する。その上で反応動力学研究における全イオン化強度観測法の限界、及び光電子エネルギー分離の必要性について考察する。

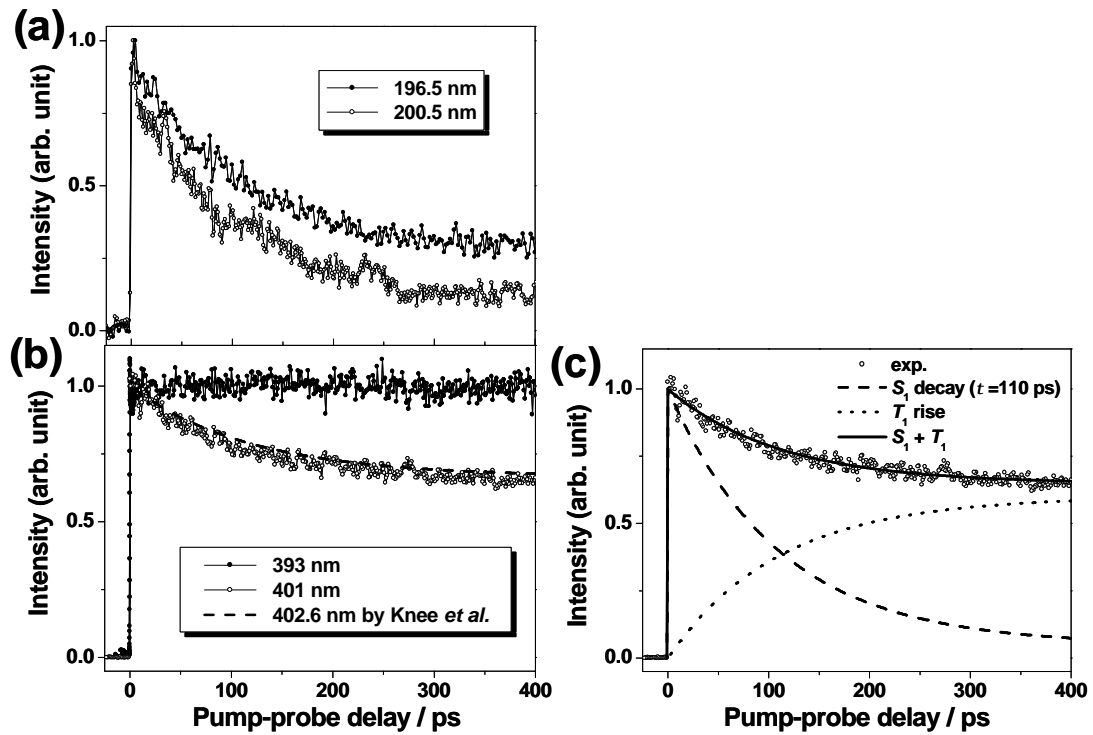


図 4-2 : (a) [1+1'], (b) [1+2'] REMPI スキームで観測した全イオン化強度の時間発展。励起波長は、 $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  振動バンドと共鳴する 323 nm、検出波長は図中に示した波長を用いた。(b)の 402.6 nm の結果は文献[11]から引用。(c) 401 nm [1+2'] REMPI の全イオン化強度の時間発展を式(4.2)で最適化した結果。 $S_1$  成分の遅延時間 110 ps、 $S_1$  と  $T_1$  の成分比を  $\sim 0.65$  とした時、最も良く実験を再現した。

### 4-3-1 実験結果

図 4-2(a)、(b)にそれぞれ、 $S_1$  状態のゼロ振動準位經由 $[1+1']$ 、 $[1+2']$ REMPI により観測された全ピラジニオン強度のポンプ・プローブ時間依存性を示す。図中に示した波長は、検出光として用いたレーザー波長である。 $[1+2']$ REMPI の 402.6 nm イオン化の結果は、Knee らの観測結果を引用した[11]。いずれの結果も同じ励起波長 323 nm を用いて観測されたため、項間交差による $S_1$  ゼロ振動準位の減衰の時定数 $t_f \sim 110$  ps が観測された。しかし図 4-2 から明らかのように、REMPI 過程を変更した場合や、検出波長を 5 ~ 10 nm 程度変化させた場合に減衰曲線の振る舞いが大きく変化している。特に図 4-2(b)に示したように、 $[1+2']$ REMPI を 393 nm 検出光で観測した場合は全イオン化強度が時間に対して一定となり この結果から ISC 過

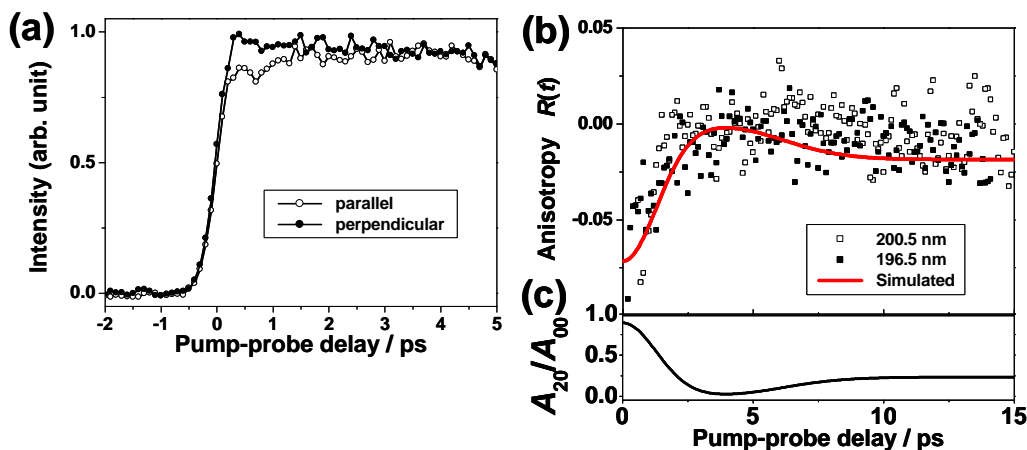


図 4-3：(a)  $[1+1']$  REMPI で観測された全イオン化強度の時間発展の偏光依存性。白丸は励起光とイオン化光の偏光が平行な場合、黒丸は垂直な場合の結果。励起波長は、 $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  振動バンドと共鳴する 323 nm、検出波長は 196.5 nm。(b) 図(a)の偏光依存性から導かれた回転異方性  $R(t) = (I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)) / (I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t))$  の実測値と それを式(4.9)により最適化した結果。 $a_{200}/2a_{000} = -0.08$  が最適化により得られた。(c)  $S_1$  状態における分子軸整列の時間発展を計算した結果。

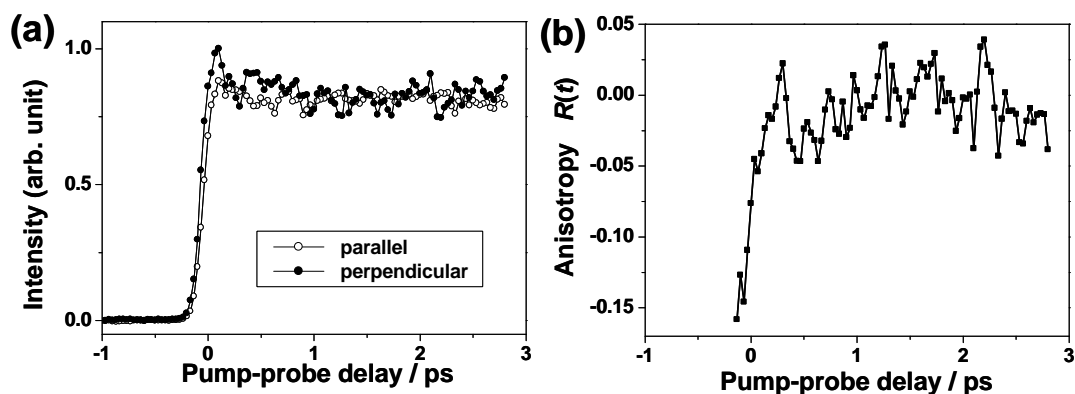


図 4-4 : (a) [1+2'] REMPI で観測された全イオン化強度の時間発展の偏光依存性。白丸は励起光とイオン化光の偏光が平行な場合、黒丸は垂直な場合の結果。励起波長は、 $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  振動バンドと共鳴する 323 nm、検出波長は 401 nm。(b) 図(a)の偏光依存性から導かれた回転異方性  $R(t) = (I_{//}(t) - I_{\perp}(t)) / (I_{//}(t) + 2I_{\perp}(t))$  の実測値。

程について理解することは不可能である。

図 4-3(a)に、励起波長 323 nm、検出波長 196.5 nm を用いた[1+1'] REMPI で観測された全イオン化強度の時間発展の偏光依存性を示した。時間原点付近で偏光による振る舞いの違いが見られ、イオン化光の偏光が励起光に対して垂直な時、イオン強度が増大していることがわかる。図 4-3(b) には、図 4-3(a) の偏光依存性から導かれた回転異方性  $R(t) = (I_{//}(t) - I_{\perp}(t)) / (I_{//}(t) + 2I_{\perp}(t))$  の実測値を示した。この値は、時間分解蛍光観測において、蛍光の偏光依存性から回転緩和を観測する際しばしば用いられる因子である。しかし 2-3-2 節で説明したように、イオン化過程におけるこの値の物理的解釈にはイオン化動力学的考察が必要であり単純ではない。図 4-4(a)、(b)には同様に、励起波長 323 nm、検出波長 401 nm を用いた[1+2'] REMPI で観測された全イオン化強度の時間発展の偏光依存性と回転異方性  $R(t)$ の時間変化を示した。[1+1']の場合に比べて偏光依存性は顕著ではないが、この場合もイオン化光の偏光が励起光に対して垂直な時イオン強度が増大している。

### 4-3-2 イオン化過程依存性に関する考察

図 4-2 に示した全イオン化強度の時間変化は、光学的に励起された  $S_1$  状態からのイオン化と、その  $S_1$  状態から ISC により遷移した  $T_1$  状態からのイオン化信号から構成されている。2-4 節で述べたように、ピラジンの  $S_1 - T_1$  相互作用は「中間的な分子の強い相互作用を持つケース」として分類され、 $S_1$  状態の占有数の時間変化は、 $S_1$  性の強い分子固有状態からその他の多数の分子固有状態群への速い散逸と、分子固有状態自身の  $S_0$  状態への遅い減衰の和として次のように表される[12]。

$$I_S(t) = \frac{S_S}{A_f + A_s} \{A_f \exp(-t/t_f) + A_s \exp(-t/t_s)\} \quad (4.1)$$

速い成分と遅い成分の強度比は、ピコ秒レーザー励起に伴う蛍光減衰の Felker と Zewail による観測から、 $A_f/A_s \sim 19.5$  と求められている[13]。一方  $T_1$  状態の占有数の時間変化は、

$$I_T(t) = \frac{S_S}{A_f + A_s} \{A_f [1 - \exp(-t/t_f)] + A_s \exp(-t/t_s)\} \quad (4.2)$$

と表されるため、図 4-2 で示された全イオン信号の時間変化は、それらの和  $I(t) = I_S(t) + I_T(t)$  で表される。 $S_T/S_S$  は  $S_1$  状態の分子に対する  $T_1$  状態の分子のイオン化効率を表す。この値が各イオン化過程について異なるため、図 4-2 で示されたようなイオン強度曲線の差異が現れる。401 nm イオン化[1+2']REMPI で観測されたイオン強度の時間変化を、上の式を用い

表 4-3：図 4-2 で示した全イオン化強度の時間発展を、式(4.2)を用いて最適化した際に用いた速い成分の減衰の時定数  $t_f$ (ps) と、その最適化から得られた  $S_1$  と  $T_1$  状態のイオン化効率の比  $S_T/S_S$ 。減衰の遅い成分は定数 ( $t_s \rightarrow \infty$ ) として近似し、速い成分と遅い成分の比は文献値  $A_f/A_s = 19.5$  を採用した[13]。

イオン化波長	[1+1'] REMPI			[1+2'] REMPI	
	196.5 nm	200.5 nm	393 nm	401 nm	402.6 nm*
$t_f$ (ps)	110	110	110	110	118
$S_T/S_S$	$0.26 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$	$\sim 1.0$	$0.60 \pm 0.01$	$0.62 \pm 0.01$

\*Knee らによる結果を引用 (参考文献[11]より)

て最適化した結果を図 4-2(c)に示す。同様な最適化を図 4-2(a)、(b)で示した各観測結果に対して行い、得られた  $S_T / S_S$  の値を表 4-3 に列記する。[1+1']、[1+2']REMPI 過程どちらも、短波長イオン化で  $T_1$  状態のイオン化効率が上昇していることがわかる。しかしこの結果の解釈において、[1+1']、[1+2']REMPI 過程ではそれぞれ大きく異なる。

#### a) [1+1'] REMPI の場合

分子軸配向の効果を無視して考える。この場合、 $S_1$  または  $T_1$  状態の分子の全イオン化強度  $I_{S(T)}(t)$  は次のように表される。

$$I_{S(T)}(t) = \int_0^{E_{\text{lim}}} dE P_{S(T)}(t) \left| \left\langle \Psi^+(E); \mathbf{y}^-(E_e) \left| \vec{m} \cdot \vec{e} \right| \Psi^{S(T)} \right\rangle \right|^2 \quad (4.3)$$

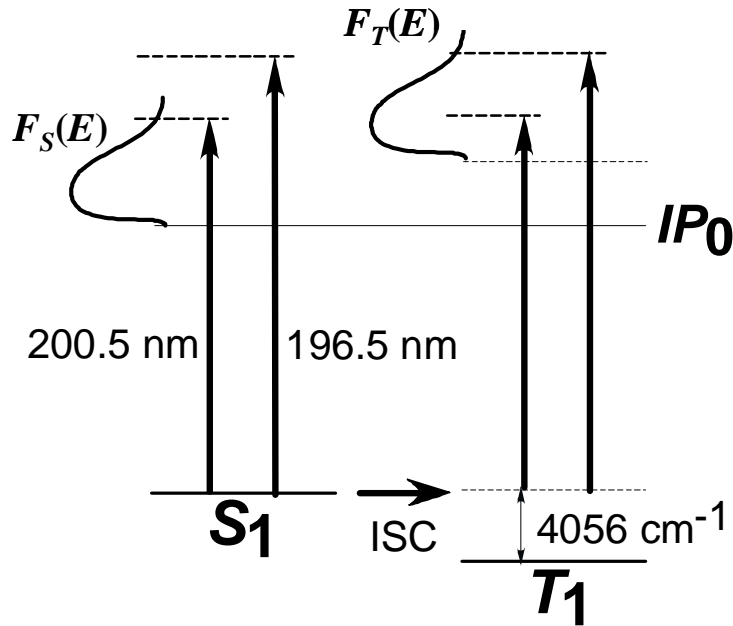


図 4-5 : [1+1'] REMPI のイオン化機構。  $T_1$  状態は  $S_1$  状態より  $4056 \text{ cm}^{-1}$  下方に存在するため、それだけ振動励起されている。従って  $S_1$  状態とイオン状態の間の Franck-Condon 重なり  $\left| \left\langle \Psi^+(E); E_e \left| \vec{m} \cdot \vec{e} \right| \Psi_S \right\rangle \right|^2$  が図の様に表される時、 $T_1$  との重なりを表す関数  $F_T(E)$  は高エネルギー側にシフトする。この事実から、長波長イオン化の場合  $T_1$  状態からのイオン化確率は低く、イオン化波長が短くなるに連れてイオン化確率が增大すると考えられる。

ここで  $P_{S(T)}$  は  $S_1(T_1)$  状態の占有数、 $\Psi^+$  及び  $\Psi^{S(T)}$  はそれぞれイオン状態、 $S_1(T_1)$  状態の波動関数を表す。また  $E$  はイオン状態の内部エネルギーを表し、 $E_{lim}$  は用いたイオン化波長で到達する最大の内部エネルギー、 $E_e = E_{lim} - E$  は光電子エネルギーを表す。表 4-3 で示したように短波長のイオン化光を用いた場合、すなわち  $E_{lim}$  が大きい時に  $S_T / S_S$  の値が大きくなっている。この結果を図 4-5 により説明する。 $T_1$  状態は  $S_1$  状態より  $4056 \text{ cm}^{-1}$  下方に存在するため、振動励起されている。従って  $S_1$  状態とイオン状態の間の Franck-Condon 重なり、イオン内部エネルギー依存性  $F_S(E) \propto \left| \left\langle \Psi^+(E); \mathbf{y}^-(E_e) \left| \vec{m} \cdot \vec{e} \right| \Psi^S \right\rangle \right|^2$  が図内の関数で表される時、 $T_1$  との重なりを表す関数  $F_T(E)$  は高エネルギー側にシフトする。この事実から、長波長イオン化の場合  $T_1$  状態からのイオン化確率は低く、イオン化波長が短くなるに連れてイオン化確率が増大すると考えられる。そのため短波長のイオン化光を用いた時に  $S_T / S_S$  の値が大きくなった。

#### b) [1+2'] REMPI の場合

イオン化過程で Rydberg 状態を経由するため状況は複雑になる。イオン化強度は、用いた検出波長で共鳴する Rydberg 状態への遷移確率と、その Rydberg 状態からのイオン化確率との積で表される。

$$I_{S(T)}(t) = \sum_i P_{S(T)}(t) \left| \left\langle \Psi^+(E_i^v); \mathbf{y}^-(E_e) \left| \vec{m}_2 \cdot \vec{e}_2 \right| \Psi_i^{Ryd}(E_i^v) \right\rangle \right|^2 \times \left| \left\langle \Psi_i^{Ryd}(E_i^v) \left| \vec{m}_1 \cdot \vec{e}_1 \right| \Psi^{S(T)} \right\rangle \right|^2 d(E_i^v - E_{S(T)} - h\nu_{pr}) \quad (4.4)$$

$h\nu_{pr}$  はイオン化光のエネルギー、 $\Psi_i^{Ryd}$  は共鳴する  $i$  番目の Rydberg 状態の波動関数を表す。また  $E_i^v$  はその Rydberg 状態の振動エネルギーを表す。Rydberg 状態とその Rydberg 状態が収斂するイオン状態とではイオンコアの構造が同様であるために、Franck-Condon 的に  $Dv = 0$  の対角イオン化遷移が起こる。そのため Rydberg 状態と同一の振動エネルギー  $E_i^v$  を持ったイオン状態にイオン化され、式(4.3)で示したイオンの内部エネルギーに関する積分は必要としない。つまり [1+2'] REMPI の場合、共鳴する Rydberg 状態の数とそれぞれの状態への遷移強度の和が全イオン化強度を決定する。従って  $S_T / S_S$  の値の解釈には中間 Rydberg 状態の分



光情報が必要となり 全イオン化強度の時間発展のみから結論することは出来ない。

### 4-3-3 回転異方性の時間変化に関する考察

#### a) [1+1'] REMPI の場合

図 4-3 で示した 10 ps 程度の領域では項間交差が殆ど進行しておらず、主に  $S_1$  状態が存在するため、 $S_1$  状態からのイオン化のみ生じていると考えられる。回転異方性の式は既に 2-3-2 節の式(2.55)で示したが、本節で取り扱った観測量は光電子エネルギーが分離されていないため、

$$R(t) = (I_{//}(t) - I_{\perp}(t)) / (I_{//}(t) + 2I_{\perp}(t)) = \left( \frac{a_{200}^{\text{int}}}{2a_{000}^{\text{int}}} \right) \frac{A_{20}(t)}{A_{00}(t)} = R_{\text{ion}}^{\text{int}} \left( \frac{2}{\sqrt{5}} \frac{A_{20}(t)}{A_{00}(t)} \right) \quad (4.5)$$

$$a_{K00}^{\text{int}} = \int_0^{E_{\text{lim}}} dE a_{K00}(E; E_e) \quad (4.6)$$

と、イオン化動力学因子は光電子エネルギーでの積分量として表される。図 4-3(b)で示した回転異方性  $R(t)$ の時間発展に対して、図 4-3(c)で示した分子軸整列  $A_{20}/A_{00}$  の時間変化と式(4.5)を用いて最適化した結果を、図 4-3(b)の実線で示す。最適化により得られた光電子散乱波の異方性は、 $R_{\text{ion}}^{\text{int}} = -0.09$  ( $a_{200}^{\text{int}}/2a_{000}^{\text{int}} = -0.08$ )と、負の極限値の 1/5 程度でしかない。この小さな光電子散乱の異方性が分子軸整列の効果を相殺し、全光電子量の時間発展に現れる回転波束運動の影響が小さく抑えられている。

#### b) [1+2'] REMPI の場合

4-3-2 節で述べたように、このイオン化過程では複数の中間 Rydberg 状態を経由する可能性があり、全イオン化強度や回転異方性の時間変化を[1+1']の時のように簡潔に表すことが出来ない。そのため、図 4-4 で示された結果の解釈は容易ではない。従って中間 Rydberg 状態に関する分光学的情報が全て既知であるか、または各中間状態を分離した観測が行われるかのいずれかの場合でのみ結果を解釈することができる。また複数の Rydberg 状態からのイ

オン化過程の混合により、回転波束に依存する回転異方性などの観測量が打ち消しあうため、実測では殆ど異方性の効果が現れていない。

#### 4-3-4 全イオン量観測から光電子画像観測へ

以上の様に、全イオン強度の時間変化から $S_1$ 及び $T_1$ 状態上での回転波束運動や $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差の実時間観測を行うには限界がある。

[1+2'] REMPI の場合では、イオン化光一光子で共鳴する複数の Rydberg 状態の寄与が混ざり合い、観測結果の解釈が困難となる。

[1+1'] REMPI の場合では、イオン化前後の状態間の Franck-Condon 重なり $F_{S(T)}(E)$ は、イオンの内部エネルギーによる積分値として表されてしまう。そのため Franck-Condon 重なり関数形を得る場合には、イオン化波長を細かく掃引しながら全イオン強度の変化を観測し、そのエネルギー微分量を決定することが必須となる。しかし、200 nm という短波長での波長の掃引は容易ではない。

REMPI 過程による全イオン化強度の時間変化から回転波束、即ち回転異方性の観測を行う場合、発生する光電子部分波の異方性が一般に大きくないために、観測量に現れる分子軸整列の効果が減少する。また[1+2']スキームの場合はさらに複数の中間 Rydberg 状態の寄与により解釈が困難となる。過去の研究で全イオン量の時間変化から回転波束の観測に成功した例は、Riehn らによる *para*-cyclohexylaniline の[1+1'] REMPI による観測[14]と Scherer らによる *trans*-stilbene の[1+2'] REMPI による観測[15]など数例しかない。

これらの限界は主に、全イオン量観測ではイオンの内部エネルギーを分離できない点に由来する。光電子分光法を用いれば、光電子エネルギーからイオンの内部エネルギーを分離することが可能であり、以上の限界を克服する可能性がある。で挙げた問題点は、[1+2'] REMPI の場合に各イオン化経路を分離した観測により、結果の解釈を容易にすることが可能である。また、の問題点は、光電子分光法を用いれば単一のイオン化波長から、Franck-Condon 重なり全体の観測が可能となる。さらにその時間変化を観測することによって、反応座

標に沿ったポテンシャルの変化の解明が期待される。 に関して、イオン化経路の分離による結果の単純化が可能である。また光電子画像観測法では、精度良い光電子角度分布 (PAD) の時間発展の観測が可能のため、PAD の時間発展から新たに回転波束運動の観測を行うことが出来る。

次節以降では、時間分解光電子画像観測法の使用による回転波束運動の観測結果を示し、その結果から展開される、項間交差 (ISC) やイオン化動力学、Rydberg 状態分光の研究結果について述べる。

## 4-4 光電子エネルギー・角度分布の時間発展 I

### ～ [1+1'] REMPI 過程による観測

まず、[1+1'] REMPI スキームでの観測結果について述べる。この場合  $S_1$  状態または  $T_1$  状態から直接一光子でピラジンイオンの電子基底状態にイオン化するため、観測される現象及びその解釈は [1+2'] REMPI の場合に比べて容易である。本節で取り上げた観測結果は、ピラジンの  $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  振動バンドを波長 323 nm で励起し、200.5 nm 一光子 (6.1838 eV) でイオン化することにより観測された。ピラジンの断熱的イオン化ポテンシャルは ZEKE スペクトルの観測から 9.2868 eV [16]、イオン化しきい値スペクトルの観測から 9.2883 eV [17] と求まっており、本研究の解析では同様な測定条件下で決定された前者の値を用いた。 $S_1$  状態の項値は 3.8281 eV なので、200.5 nm 一光子イオン化により注ぎ余る余剰エネルギーは 0.725 eV であり、これが光電子運動エネルギーとイオンの内部エネルギーとで分配される。

### 4-4-1 実験結果

#### a) 光電子エネルギー分布

図 4-6 に、励起光とイオン化光との間の遅延時間を掃引しながら観測した、三次元光電子散乱分布の二次元断層像の時間変化を示す。これらは繰り返し周波数 1 kHz でレーザーを照射し、3 分間 (180,000 laser shots) CCD カメラからの信号をアナログ積算することにより観測さ

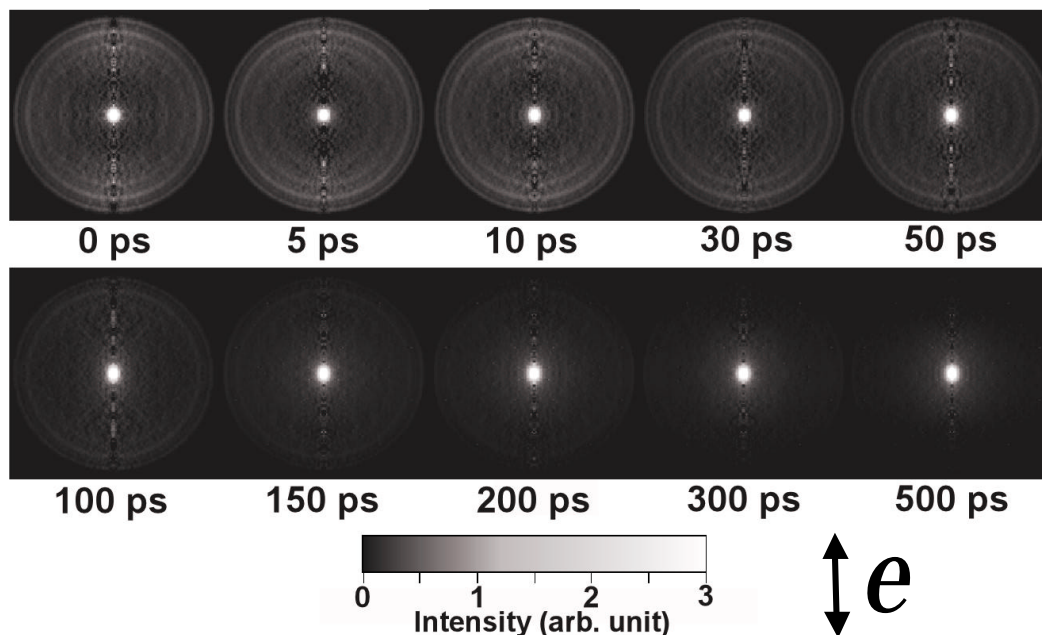


図 4-6 : [1+1'] REMPI により観測された、一連の時間分解光電子画像。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 200.5 nm を用いた。示した画像は、繰り返し周波数 1 kHz で 3 分積分 (180,000 laser shots) して得られた画像を逆 Abel 変換処理して得られた三次元分布の断層像であり、イオン化光の偏光方向は図の上下方向にとった。画像の中央で上下に走る線は、逆 Abel 変換処理の際蓄積されたノイズである。

れた二次元射影像を、逆 Abel 変換処理して得られた画像である。遅延時間 0 ps では複数の輪が観測されたが、時間を経るとともにそれらの強度は減衰し、一方で構造のない画像中央の成分の強度が増大した。時間変化の傾向から、明らかに前者の構造は光学的に励起された  $S_1$  状態からのイオン化による光電子信号であり、後者の構造のない成分は  $S_1$  状態からの ISC 過程により占有された  $T_1$  状態からの光電子信号である。このように時間分解光電子画像観測により  $S_1$  状態の減衰と  $T_1$  状態の立ち上がり が明確に区別して観測された。

3-4 節で示した変換手法を用いて、これらの画像から得られた光電子エネルギー分布の時間発展を図 4-7(a)に示す。 $S_1$  状態からのイオン化に対応する高エネルギー側の構造の減衰と  $T_1$  状態からのイオン化に対応する構造の無い成分の立ち上がり が明確に現れている。光

電子エネルギー分布の時間発展には 0.12 eV に等吸収点(isosbestic point)が現れ、これは始状態と終状態との占有数の和が一定な反応、つまり反応経路が単一であることを示唆する。従

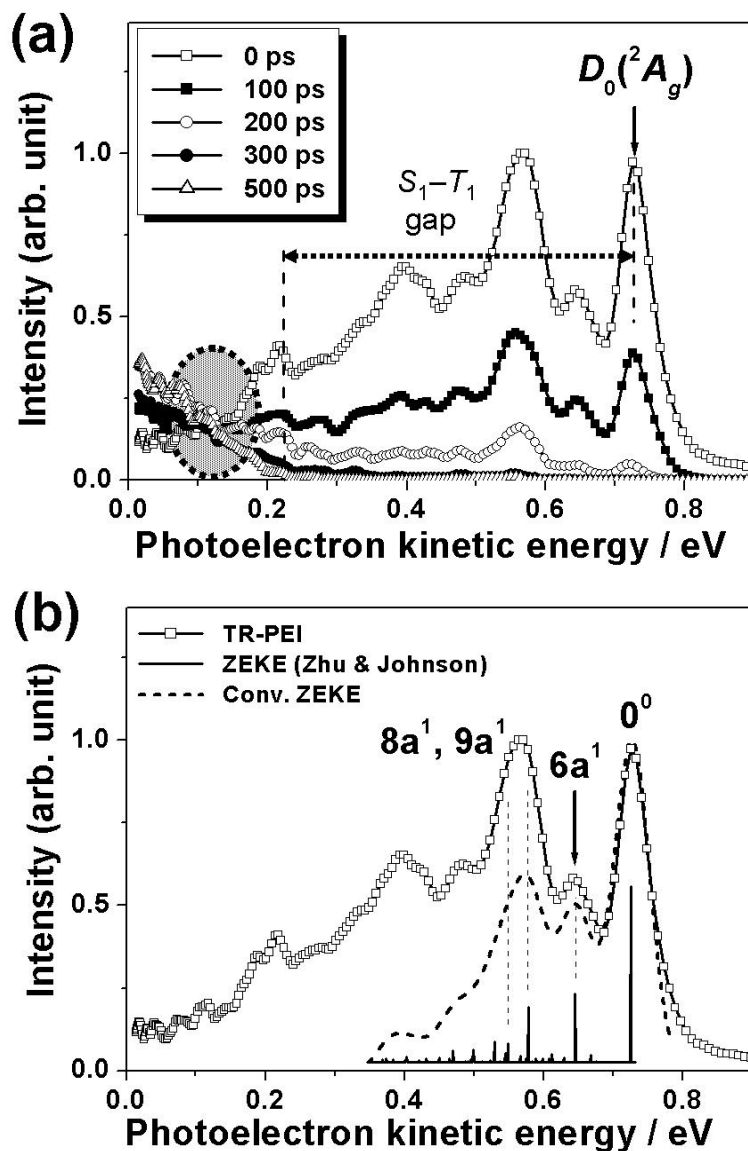


図 4-7 : (a) [1+1'] REMPI により観測された、光電子エネルギー分布の時間発展。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 200.5 nm を用いた。(b) 遅延時間 0 ps での光電子エネルギー分布と各ピークの振動準位の帰属。イオン化の余剰エネルギーは 0.725 eV である。実線は、Zhu と Johnson により測定された ZEKE スペクトル[16]の横軸を光電子エネルギーに修正したもの。点線は、そのスペクトルから装置分解能を考慮して計算された線形。

って図 4-7(a)の結果は、ピラジンの  $S_1$  状態の減衰により ISC を経て量子収率 1 で  $T_1$  状態に遷移するという過去の研究結果[5]を良く再現している。図 4-7(b)に、遅延時間 0 ps で観測された光電子エネルギー分布を示す。最も高エネルギー側のピークのエネルギーは 0.73 eV であり、これはイオン化の全余剰エネルギーの値と一致し、イオンの振動基底状態へのイオン化により発生した光電子であることを意味する。低エネルギー側に観測された各ピークはそれぞれイオンの振動励起状態へのイオン化により生じる。これらの振動状態を帰属するために、Zhu らにより観測された ZEKE スペクトル[16]の結果を実線で、光電子画像観測装置のエネルギー分解能を考慮して ZEKE スペクトルをから計算された線形を点線で図 4-7(b)に示す。Zhu らの ZEKE スペクトルの横軸はイオンの振動エネルギーであるが、図では  $0^0$  振動準位へのイオン化により 0.725 eV の光電子が発生するとして計算された、光電子エネルギーを横軸として書き直した。また、画像観測装置のエネルギー分解能は光電子速度に比例し、0.73 eV で光電子のエネルギー分解能は 0.05 eV であった。点線で示されたスペクトルは、本研究で観測された光電子エネルギー分布とピーク位置はほぼ一致しているが、その線形には大きな違いが見られる。

遅延時間 500 ps での光電子エネルギー分布は、ISC により生成した  $T_1$  状態からのイオン化による信号と考えられるが、エネルギーに対して単調減少し約 0.2 eV で完全に消失している。 $S_1$  状態のエネルギー分布との大きな差異は、 $4056\text{ cm}^{-1}$  (0.503 eV) の  $S_1 - T_1$  エネルギー差から生じる  $T_1$  状態の高い振動励起が原因であると考えられる。Franck-Condon 的な対角遷移が起こるとした場合、図 4-7(a)に示した 0.22 eV の位置に  $T_1$  状態からのイオン化によるピークが期待されるが実際は観測されず、より低い光電子エネルギーの成分が強く観測された。

## b) 光電子角度分布

まず  $S_1$  状態からのイオン化で得られた光電子角度分布を示す。図 4-7 の 0.69 ~ 0.82 eV の領域( $0^0$  band)についてエネルギー積分して得られた光電子角度分布の時間発展を図 4-8(a)に示す。角度分布は極座標表示で表し、図の上下方向はイオン化光の偏光方向にとつ

た。ここで白丸は観測結果を表し、実線はルジャンドル関数による展開、 $I(\mathbf{q}) \propto 1 + b_2 P_2(\cos \mathbf{q}) + b_4 P_4(\cos \mathbf{q})$  で観測結果を最適化した結果を示す。励起直後の  $S_1$  状態からのイオン化では、偏光に平行方向に散乱する光電子の成分の他に、垂直方向に散乱する成分も観測されている。後者の構造は 2.5 ps 経過した段階で消失してしまう。この現象を定量的にみるために、得られた角度分布の異方性  $b_2$ ,  $b_4$  の時間変化を図 4-8(b) に示す。 $b_2$  の時間変化は小さいが、 $b_4$  は 82 ps 周期で周期的に変動している。この 82 ps という周期は、2-1-2 節で議

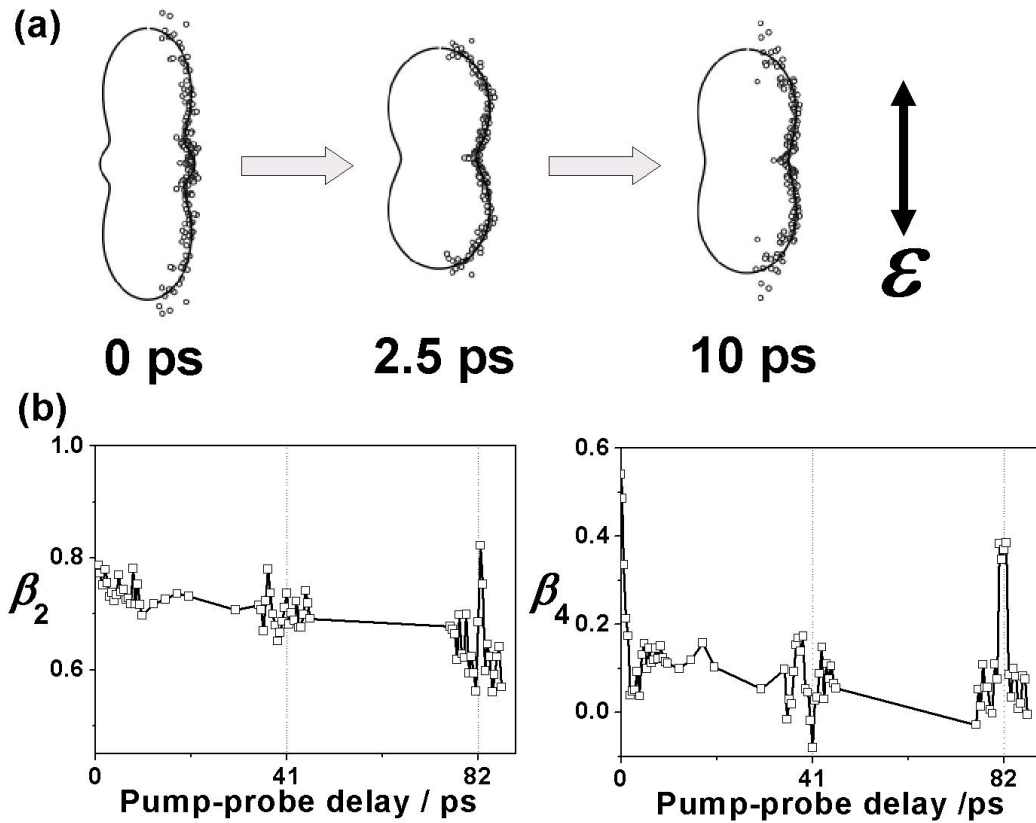


図 4-8 : (a) [1+1'] REMPI により観測された光電子角度分布の時間発展。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 200.5 nm を用い、図 4-7 の 0.69 ~ 0.82 eV( $0^0$  band)についてエネルギー積分して得た。図の上下方向はイオン化光の偏光方向を示し、角度分布は極座標表示で示した。(b) 上記のエネルギー領域において求めた、光電子角度分布の異方性の時間変化。各異方性は観測結果を式  $I(\mathbf{q}) \propto 1 + b_2 P_2(\cos \mathbf{q}) + b_4 P_4(\cos \mathbf{q})$  で最適化して得られ、最適化の結果は図(a)の実線で示した。

論したピラジンの回転波束の再帰時間  $t = 1/2B$  に対応し、光電子角度分布の時間変化に回転波束運動の影響が表れた結果である。 $b_4$  の値の短時間的変化を見ると、励起直後約 0.5 と比較的大きな値をとるが、その後急速に減衰し遅延時間 3 ps でほぼゼロまで減少する。その後値は約 0.1 まで復活し一定値に落ち着く。全イオン化強度から得られた回転異方性の時間変化に比べて、 $b_4$  の値は大きく変化している。つまり「1+1」 REMPI スキームでの観測では、全イオン化強度の時間変化に比べて、光電子角度分布の時間発展により強く回転波束の影響が現れることがわかった。

ここまでは、イオンの振動基底状態へのイオン化により発生する光電子角度分布の時間変化を見てきた。次に、光電子角度分布の異方性の時間変化に対する、光電子エネルギー依存性を観測した結果を図 4-9 に示す。どのエネルギー領域でも  $b_2$  の値は時間に対してほぼ一定であるが、エネルギー依存性がみられ、単調な変化ではないがエネルギーの減少に従って徐々に異方性の値が減少した。 $b_2$  の測定誤差は  $\pm 0.1$  以内であるため、この絶対値の変化は有意なものと考えられる。この光電子エネルギー依存性は、 $S_1$  状態からのイオン化動力学が、イオンの内部状態と光電子散乱状態で表されるイオン化の終状態に応じて変化していることを示唆している。一方、 $b_4$  は全てのエネルギー領域で回転波束運動に従って短時間で減衰したが、エネルギーによる変化は見られなかった。

最後に  $T_1$  状態からのイオン化により発生する光電子角度分布の異方性について述べる。図 4-7 をみても分かるように、 $T_1$  状態からの光電子のエネルギー領域は、 $S_1$  状態からの光電子エネルギー分布の裾と重なっている。そのため、遅延時間の短い領域 ( $< 100$  ps) では  $S_1$  状態の成分と重なって、純粋に  $T_1$  状態からのイオン化による光電子角度分布を求めることが出来ない。従ってここでは、 $S_1$  性が消失した遅延時間 500 ps での観測結果についてのみ述べる。この時 0.02 ~ 0.20 eV の光電子をエネルギー積分して得られた角度分布の異方性は、 $b_2 = 0.73$ ,  $b_4 = -0.01$  とそれぞれ求めた。この値は  $S_1$  状態からのイオン化で観測された異方性の、変化の乏しい時間領域 (~ 10 ps) での値とほぼ一致している。



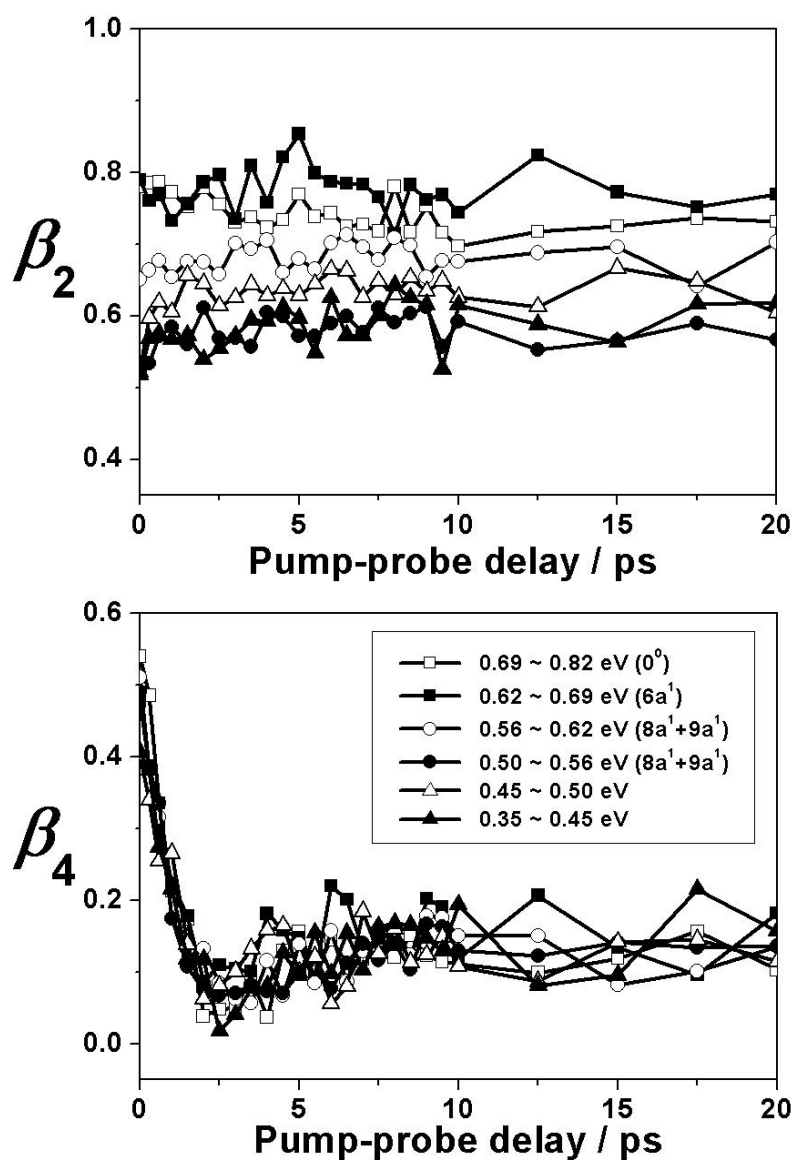


図 4-9 : [1+1'] REMPI により観測された、光電子角度分布の異方性の時間変化の光電子エネルギー依存性。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 200.5 nm を用いた。

#### 4-4-2 光電子スペクトルの帰属

ピラジンの  $S_1(np^*)$  状態は ~ 110 ps で減衰するため、パルス幅の長いレーザーによって  $S_1$  状態からの光電子スペクトルを観測することは困難である。Hillenbrand らにより  $S_1$  状態のゼロ振動準位経由 [1+1'] REMPI 過程を用いて観測された光電子スペクトルでは、 $S_1$  からのイオン

表 4-4：遅延時間ゼロで[1+1'] REMPI により観測された、光電子エネルギー分布上の各ピークの振動状態の帰属と文献値との比較。*PKE* は図 4-7(b)で観測された各ピークの光電子エネルギー。 $\nu_{\text{obs}}$  は各ピークに対応するイオンの振動エネルギー。計算は表 4-2 から抜粋。

<i>PKE</i> / eV	$\nu_{\text{obs}}$ / $\text{cm}^{-1}$	振動 モード	計算 / $\text{cm}^{-1}$	文献値 / $\text{cm}^{-1}$		
				Ref.[17]	Ref.[16]	Ref. [7]
0.73	0	$0^0$				
0.65	630	$6a^1$	643.4	626	632	605
		$1^1$	1003.1	1005	1004	1067
0.56	1320	$9a^1$	1173.4	1251	1180	
		$6a^2$	1287*	1267	1268	1210
		$8a^1$	1447.2	1508	1580	1371
		$9a^1 6a^1$	1817*			
0.48	2000	$6a^3$	1930*		1907	1815
		$8a^1 6a^1$	2091*		2208	1976
		$9a^2$	2347*		2356	
0.42	2500	$9a^1 6a^2$	2460*			
		$6a^4$	2574*			2419
		$8a^1 6a^2$	2734*			2581
0.21	4100	$8a^1 6a^4$	4021*			3790
		$8a^2 6a^2$	4181*			3952

\*各基準振動数から計算された値

化による構造は、強い  $T_1$  からの光電子により覆われている[18]。本研究では短パルスレーザーの使用により、純粋な  $S_1$  状態からの光電子スペクトルの観測が可能となり、図 4-7(b)に示すスペクトルが観測された。このスペクトルに現れた主な 6 個のピークの帰属を、*ab initio* 計算及び文献値との比較から行った。

表 4-4 に、スペクトルをガウシアン関数で最適化して得られたピーク位置の光電子エネルギーと、そのエネルギーから導かれたイオンの振動エネルギーの値を示す。これらの観測結果を、*Gaussian 98*[19]プログラムを用いて B3LYP レベル、基底関数 c-pVTZ によって得られた振動エネルギーの計算結果と比較した。全 24 個の振動モードに対する計算結果は既に表 4-2

に示している。また表 4-4 には文献値として Zhu と Johnson による ZEKE スペクトル、Goto らによるイオン化しきい値スペクトル、Fridh らによる  $S_0$  状態からの He(I) 光電子スペクトルによりそれぞれ決定された振動数を併せて示した。但し Fridh らの結果は、断熱イオン化ポテンシャルが  $74,330\text{ cm}^{-1}$  と決定されており、これは他の二つの観測結果より約  $570\text{ cm}^{-1}$  低い値である。この差は  $S_0$  状態の  $6a$  振動の周波数  $596\text{ cm}^{-1}$  に近いことから、彼らは  $6a_1^0$  ホッドバンドを  $0_0^0$  と誤って帰属した可能性があり、振動モードの帰属に対する信憑性も低い。計算及び文献値との比較により、各ピークの振動モードは表 4-4 に示すように帰属されたが、光電子スペクトルのエネルギー分解能が  $300\text{ cm}^{-1}$  程度であるために、複数の振動モードが完全に分離されていない。

図 4-7(b)の点線で示された、Zhu らの ZEKE スペクトルから装置分解能を考慮して計算された線形は、本研究で得られた光電子エネルギー分布と、ピーク位置はほぼ一致しているが、低エネルギー側で強度に大きな違いが見られる。これは、光電子スペクトルを再現するには、ナノ秒レーザーによる ZEKE スペクトルで観測されたピークの数では少なすぎるためであるが、その原因は解決されていない。

#### 4-4-3 [1+1'] REMPI の観測量に対する回転波束の効果

図 4-3 に示した全イオン化強度の時間発展では、励起光とイオン化光の偏光が互いに垂直なとき、分子軸整列されている状態 (遅延時間ゼロ) で強度が増加した。これは分子軸とイオン化光の偏光が垂直なとき、即ち分子軸と直交する分子面と偏光が平行なときにイオン化が促進される傾向を表している。但しこの分子軸整列の効果は小さく、最も分子軸整列されている状態でも強度の増加は 10 % 以下である。そのため  $S_1$  状態の占有数が半分以下になる回転波束の再帰時間 82 ps で、このような強度の変動は雑音に紛れて観測されなかった。これは光電子エネルギーを分離して、各ピークの時間発展を見た場合も同様であった。Felker と Zewail は彼らの総説の中で [1+1'] REMPI 過程での回転異方性の効果について触れている[20]。本研究でも見たように全イオン化強度に対する回転異方性の効果は極めて小さくなることが理論的に予見され、そのため時間分解測定で回転異方性の効果の除去が望まれる際に、このイオ

ン化過程を用いることを彼らは推奨している。

一方光電子角度分布の時間発展には、図 4-8 で見たように顕著な分子軸整列に対する効果が現れ、82 ps 周期の回転波束の再帰構造が現れている。この回転波束に対する効果を定量的に見るために、時間領域 0 ~ 10 ps における角度分布の異方性の変化を、式(2.45)のモ

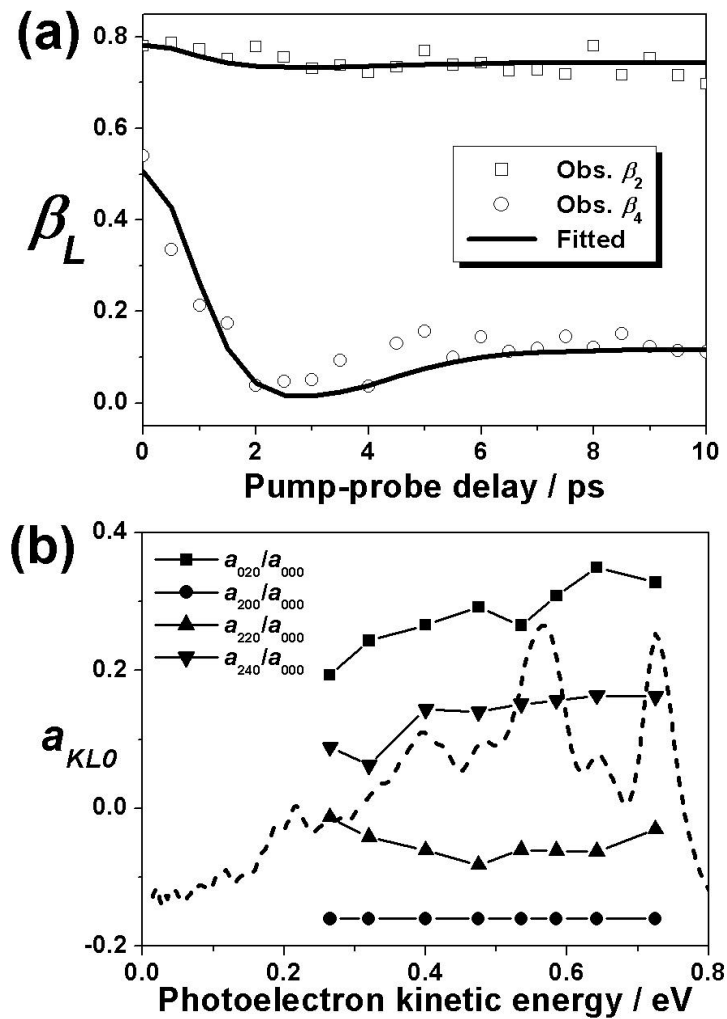


図 4-10 : (a) [1+1'] REMPI により観測された、光電子角度分布の異方性の時間発展 (白丸)と、式(4.7)を用いて最適化した結果 (実線)。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は200.5 nmを用い、図 4-7 の0.69 ~ 0.82 eV( $0^0$  band)についてエネルギー積分して角度分布を得た。(b) 最適化によって得られた係数  $a_{KLQ}$  の光電子エネルギー依存性。図に挿入した点線のスペクトルは、遅延時間ゼロでの光電子スペクトルを示す。

デル関数[21]、

$$b_2 = \sqrt{5} b_{20} / b_{00} = \sqrt{5} (a_{020} + a_{220} g_{20}(t)) / (a_{000} + a_{200} g_{20}(t)) \quad (4.7a)$$

$$b_4 = 3 b_{40} / b_{00} = 3 a_{240} g_{40}(t) / (a_{000} + a_{200} g_{20}(t)) \quad (4.7b)$$

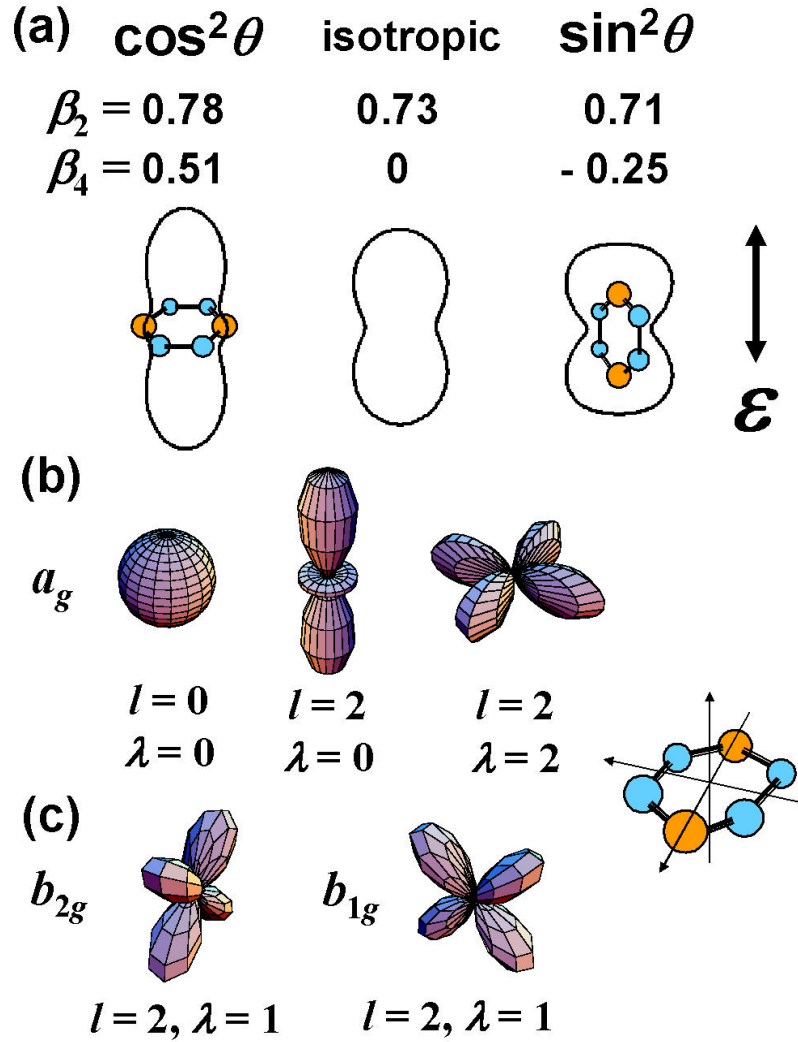


図 4-11 : (a) 実験結果から得られた  $a_{KL0}$  係数を用いて計算された、 $S_1$  状態からのイオン化で予測される光電子角度分布。図の上下方向はイオン化光の偏光方向を表す。分子軸分布が、イオン化光の偏光方向に対して  $\cos^2 q$ 、等方的、 $\sin^2 q$  で表されるとき光電子角度分布の計算結果を示した。イオン化が (b) 平行遷移、(c) 垂直遷移の時発生する光電子部分波の例。右に示した分子軸座標系で描いた。

を用いて最適化した。ここで  $b_L$  はルジャンドル関数による、また  $b_{L0}$  は球面調和関数による光電子角度分布の展開係数を示し、 $b_L = \sqrt{2L+1} b_{L0} / b_{00}$  である。 $g_{20} = A_{20} / A_{00}$  は分子軸の整列因子を表し、ピラジンの  $S_1$  状態における時間変化は図 4-3(c)に既に示している。式(4.7)から明らかなように、光電子角度分布の異方性を表現する際  $a_{KL0}$  の絶対値には意味がないため、ここでは  $a_{000} = 1$  となるように規格化した。4-3-3 節での全イオン化強度に対する回転異方性の効果の考察から  $a_{200} / a_{000} = -0.16$  は既に求まっており、式(4.7)に残る変数は  $a_{020}$ ,  $a_{220}$ ,  $a_{240}$  の三個である。図 4-10(a)に、0.69 ~ 0.82 eV( $0^0$  band)の光電子エネルギー領域で求めた光電子角度分布の異方性の時間変化を、式(4.7)により最適化した結果を示す。式(4.7)で示した関数により実験結果は良く再現された。このような最適化を各光電子エネルギー領域で得られた角度分布に対して行い、求めた各変数の値を図 4-10(b)にエネルギーの関数として示す。対応する光電子エネルギー分布も図中に点線で示した。 $a_{200}$  はエネルギーとともに単調増加するが、他の係数は顕著な変化を示さずほぼ一定であった。

これらの係数が求まれば、分子軸分布が  $A_{20} / A_{00}$  のみで表現される時、 $S_1$  状態からのイオン化で得られる全ての物理量を計算することが可能である。例として分子軸分布が  $\cos^2 q$ 、等方的、 $\sin^2 q$  で表されるとき光電子角度分布の計算結果を図 4-11(a)に示す。光電子の分子面内及び面外散乱が分子軸とイオン化光の偏光方向との関係によって、観測結果にどのように現れるかが図から判断できる。

#### 4-4-4 イオン化動力学に関する考察

イオン化動力学は分子固定系で定義されるため、光イオン化の分子固定系での観測が理想である。しかし本研究での観測量は全て実験室系で得られるため、分子固定系の物理量を直接得ることは出来ない。しかし、短パルスレーザーで励起直後の分子軸整列された状態は「擬分子固定系」とみなすことができ、実際ピラジンの  $S_1$  状態経由[1+1']REMPI による光電子角度分布には、特徴ある構造が観測された。そこで本節では、実験室系で観測された光電子角度分布と分子軸分布との関係から、ピラジン  $S_1$  状態からの光電子散乱現象を議論する。

まずピラジン分子の属する点群  $D_{2h}$  の対称性から、光電子散乱波について考察する。イオン化の遷移双極子は 2-2-2 節で示したように、次式で表される。

$$m_l^\Gamma(q) \equiv \langle \Psi^+ | j_{ll}^\Gamma(\vec{k}) | m_q | \Psi^{S_1} \rangle \quad (4.8)$$

ここで  $\Psi^+$ 、 $\Psi^{S_1}$  はイオンコア及び  $S_1$  状態の波動関数を表し、 $j_{ll}^\Gamma(\vec{k})$  は運動量  $\vec{k}$  を持った光電子散乱波動関数を、補追 2-C で示した対称性許容球面調和関数を用いて部分波展開して得られた波動関数を示す。添字  $l, l, G, q$  については 2-2 節で説明した。イオン化により発生する光電子部分波を理解するためには、まず式(4.8)で表された遷移行列要素が全対称  $A_g$  となる条件を考察する必要がある。ここでは簡単のために、 $S_1$  の HOMO 軌道である  $p^*(b_{3u})$  軌道の電子が散乱する一電子的描像を考える。 $\Psi^+$ 、 $\Psi^{S_1}$  の対称性はそれぞれ  $A_g$ 、 $B_{3u}$  であり、双極子  $m_q$  の対称性は平行遷移( $q=0$ )の時  $b_{3u}(\vec{m} // \hat{x})$ 、垂直遷移( $q=\pm 1$ )の時  $b_{1u}(\vec{m} // \hat{z})$ 、 $b_{2u}(\vec{m} // \hat{y})$  である。これらの直積をとった時遷移行列要素が全対称となるためには、光電子部分波の対称性は以下のようなにならねばならない。

平行遷移：  $m_q$  の対称性  $b_{3u}$      $j_{ll}^\Gamma(\vec{k})$  の対称性  $a_g$

垂直遷移：  $m_q$  の対称性  $b_{1u}$      $j_{ll}^\Gamma(\vec{k})$  の対称性  $b_{2g}$

$m_q$  の対称性  $b_{2u}$      $j_{ll}^\Gamma(\vec{k})$  の対称性  $b_{1g}$

従って  $S_1$  状態からの光電子散乱を考える場合、上記三個の対称性に属する部分波のみ考えれば充分である。

平行遷移の場合、面外に伸びた分子軸( $x$  軸)と遷移双極子は平行である。遷移双極子とイオン化光の偏光も平行と考えて良く(厳密には  $\cos^2 q$  の確率で分布)、そのため分子軸とイオン化光の偏光は平行となる。これは図 4-11(a)で示した分子軸分布が  $\cos^2 q$  で表される場合と近似的に対応しており、この時観測・計算された実験室系光電子角度分布から、分子固定系での光電子散乱が予測される。対称性の考察から、この時  $a_g$  対称の部分波が発生する。 $a_g$  に属する部分波の分子軸系での形状の例を図 4-11(b)に示す。実際の光電子散乱は、これらを含む複数の部分波のコヒーレントな和で構成される。図 4-11(a)で示した LF-PAD には、 $l=2$

の部分波の形状が強く現れている。

一方垂直遷移の場合は、図 4-11(a)で示した分子軸分布が  $\sin^2 q$  で表される場合の光電子散乱と近似的に対応する。この時対称性  $b_{2g}$  または  $b_{1g}$  を持った光電子部分波が散乱されるが、その一例を図 4-11(c)に示す。LF-PAD には、 $b_{1g}$  対称性を持つ部分波の形状が強く現れている。

回転波束運動と実験室系で観測された光電子角度分布の時間発展との比較から、発生する部分波について定性的に解釈することはできる。但し、さらに各光電子部分波への遷移強度や、各部分波の位相のずれなどを定量的に議論する際には、2-2-4 節で示した各イオン化動力学因子を求める必要がある。全てのイオン化動力学因子が決定されれば、分子固定系での光電子角度分布を計算から決定することも可能である。しかしピラジンの  $S_1$  状態は価電子状態であり、その状態からのイオン化で発生する光電子散乱波の展開には多くの部分波が必要であると考えられ、本研究では全ての動力学因子の決定には至らなかった。Rydberg 状態などの原子状軌道からのイオン化では、その部分波展開も少ない数で抑えることができ、イオン化機構も単純であると考えられ、 $S_1$  状態のイオン化に比べて定量的にイオン化動力学を議論できる可能性がある。 $3s$  及び  $3p$  Rydberg 状態からのイオン化動力学については、4-5 節で[1+2'] REMPI 過程での観測結果とともに詳細に議論する。

#### 4-4-5 $T_1$ 状態からのイオン化

図 4-6 の光電子画像、及び図 4-7 の光電子エネルギー分布の時間変化で見られたように、 $T_1$  状態からのイオン化による成分が 100 ps 程度の時定数で立ち上がる。この成分は光電子エネルギーが上昇するにつれて強度が減少し、約 0.2 eV で強度を失う  $S_1 - T_1$  状態間のエネルギー差は  $4056\text{ cm}^{-1}$  (0.503 eV) であり、イオン状態と  $T_1$  状態が同じイオンコア構造を持つと仮定すると  $S_1 - T_1$  エネルギー差と同じ振動エネルギーを持つイオン状態に遷移すると考えられ、0.22 eV に光電子スペクトルのピークが出現すると推測される。しかし観測されたスペクトルには 0.22 eV にはピークは見られず、イオン状態と  $T_1$  状態の分子構造に大きな差異があると考え



られる。表 4-5 に燐光スペクトル[22]、吸収スペクトル[23]、及び自由電子レーザーを用いた赤外スペクトルの測定[24]により観測された中性  $T_1$  状態( $^1B_{3u}$ )の低周波数モードの振動数[25]とイオンの電子基底状態  $D_0(^2A_g)$ の振動数を文献値から引用し比較した。示した中で  $10a(b_{1g})$ 、 $4(b_{2g})$ 、 $16b(b_{3u})$ の三つのモードの周波数が大きく異なっており  $T_1$  状態からの光電子エネルギー分布の低エネルギーシフトに寄与する可能性がある。

これらの振動が関与した光電子スペクトルを予測するために、 $4056\text{ cm}^{-1}$  の振動エネルギーを各モードが単独に担う場合を仮定して Franck-Condon 計算を行った。つまり  $T_1$  状態の  $v_{10a}=15$ 、 $v_4=13$ 、 $v_{16b}=17$  の各振動準位とイオンの各振動状態 ( $10a$ 、 $4$ 、 $16b$ )との Franck-Condon 重なりを計算した。ここでは各振動準位は同じモードの準位、例えば  $10a$  からは  $10a$  振動状態にのみイオン化されると仮定して計算を行い、他の振動モードや和音への移行は考慮に入れなかった。これらの仮定をもとに、Le Roy により作成された Level 7.4 プログラム[26]を用いて Franck-Condon 重なりを計算した結果を、図 4-12 に示す。 $S_1 - T_1$  エネルギー差以下の振動準位には殆どイオン化されず、高エネルギー側の幅広い領域に存在する振動状態群に

表 4-5：ピラジニイオンの電子基底状態  $D_0(^2A_g)$  と中性  $T_1$  状態( $^1B_{3u}$ )との低周波数振動モードの振動数の比較。 $T_1$  状態の振動数は Fischer の吸収スペクトルの測定結果から、またイオン状態は Zhu と Johnson の ZEKE スペクトルの観測結果から引用した。

対称性	振動モード	$\nu(T_1)/\text{cm}^{-1}$ [23]	$\nu(D_0)/\text{cm}^{-1}$ [16]
$a_g$	$6a$	620	632
$b_{1g}$	$10a$	254	502
$b_{2g}$	4	295	709
	5	522*	620
$a_u$	$16a$	406	384
$b_{1u}$	12	690**	931
$b_{3u}$	11	563*	830
	$16b$	236	450

\*Tomer らによる燐光スペクトルの結果[22]。\*\*Kok らによる自由電子レーザーを用いた赤外吸収スペクトルの結果[24]の、Weber と Reimers による帰属[25]。

イオン化される傾向があることがわかった。但し、観測された光電子エネルギー（イオン内部エネルギー）分布と比較すると、計算結果は振動励起の度合いが実測に比べて小さい。本計算では和音や他の振動モードへの励起は考慮に入れておらず、完全な Franck-Condon 計算を行えば結果を再現できる可能性もある。

実測により  $T_1$  状態とイオン状態の Franck-Condon 重なり の全貌を観測する手法として、さらに短波長のイオン化レーザーの使用が考えられる。本節では 200.5 nm イオン化による結果を示したが、この波長では 0.725 eV ( $5,850\text{ cm}^{-1}$ ) の振動エネルギー領域までしか観測することが出来ない。196.5 nm のイオン化光を用いて 0.851 eV ( $6,860\text{ cm}^{-1}$ ) の領域まで観測したが、この場合でも光電子エネルギー分布は単調減少関数となり、ピーク位置を観測することは出来なかった。図 4-12 の計算結果では、振動エネルギー  $8,000 \sim 10,000\text{ cm}^{-1}$  を超えると Franck-Condon 分布が減少に転じている。つまり、光電子エネルギー分布の極大点を観測す

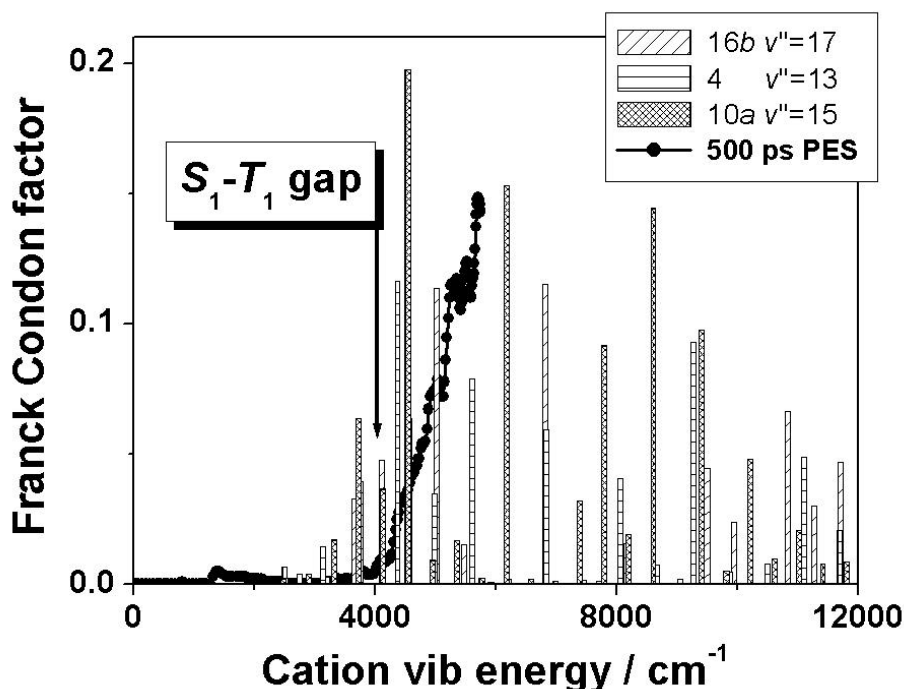


図 4-12 :  $T_1$  状態とイオンの基底電子状態との間の Franck-Condon 計算結果。三つの代表的な低振動モードに関して、そのモード間での振動遷移の計算を行った結果をヒストグラムで示す。遅延時間 500 ps で観測された  $T_1$  状態からの光電子エネルギー分布を、横軸をイオンの内部エネルギーに変換して同じ図に示した。

るためには、185 ~ 192 nm 以下の波長によるイオン化が必要である。これは、希ガスセルによる 401 nm レーザー光の三倍波発生を行い、出力の 134 nm によるイオン化で実現されるはずであるが、短波長光使用による散乱光電子の除去や、もとの 401 nm 光との分離の問題があり本研究では試みなかった。

最後に、光電子角度分布について述べる。 $T_1$  状態から発生する 0.02 ~ 0.20 eV の光電子をエネルギー積分して得られた角度分布の異方性は、 $b_2 = 0.73$ ,  $b_4 = -0.01$  とそれぞれ求めた。この値は  $S_1$  状態からのイオン化で観測された異方性とほぼ一致している。 $T_1$  状態と  $S_1$  状態はどちらも ( $np^*$ ) 状態であり、スピン以外に電子状態に大きな差はない。得られた角度分布の同一性から、ピラジンの価電子状態からのイオン化において、スピン状態はそのイオン化動力学に大きな影響を与えないと結論される。

#### 4-4-6 まとめ

ピラジンの  $S_1(^1B_{3u}; np^*)$  状態ゼロ振動準位経由[1+1'] REMPI 過程を用いた時間分解光電子画像観測により 110 ps での  $S_1$  状態の減衰と共に、同じ時定数で立ち上がる  $T_1$  状態も明確に分離して観測され、光電子エネルギー分布及び角度分布の時間発展に現れる回転波束の効果や、各電子状態からのイオン化動力学について考察を行った。回転波束の効果は光電子強度の時間発展には強く現れなかったが、角度分布の時間発展には強く現れ、特に四次の異方性  $b_4$  の値で 82 ps 周期の変動が観測された。遅延時間ゼロの分子軸整列された状態からの光イオン化によって、実験室系で観測された光電子角度分布にも、分子固定系でのイオン化動力学に由来する構造が現れ、ピラジンの分子面内・面外への光電子散乱を分離して観測された。

光電子エネルギー分布は、 $S_1$  からの光イオン化では  $S_1 0^0$  振電状態との Franck-Condon 重なりに対応する振動構造が、また  $T_1$  のイオン化からは 4056  $\text{cm}^{-1}$  の  $S-T$  エネルギー差に由来する低エネルギーの光電子散乱が観測された。しかしナノ秒レーザーによる ZEKE スペクトルとの比較や、単純な Franck-Condon 的な考察とは定量的には異なった分布が観測され、完

全な観測結果の理解のためにはさらなる検討を要する。

ピラジンのような比較的大きな分子のイオン化動力学の観測及び実験からの考察を厳密に行うことは難しく、現在では光イオン・光電子コインシデンス実験や *ab initio* 計算によって CO、NO などの単純な二原子分子について試行がなされている段階である。しかし近年になって、分子の対称性を利用して議論を単純化し、多原子系でのイオン化動力学を検討する研究も行われてきた。Chandra[27]や Cherepkov[28]のグループでは様々な対称性の分子に対して光電子角度分布からイオン化動力学を表現する手法を理論的に提案し、円偏光二色性の観測などによる、動力学解明に対する実験手段を提案している。また Reid らによって  $S_1$  状態の *para*-difluorobenzene からの実験室系光電子角度分布が観測され、そのイオン化動力学解明の試みも行われているが[29]、依然多原子分子ではイオン化動力学を実験から導くことに成功した例はない。

次節では、本手法を[1+2'] REMPI 過程に適用した際に観測された、[1+1']の結果との劇的な変化に触れ、その観測結果から中間 Rydberg 状態に関する分光学的、動力学的視点から考察を行った結果について詳細に議論する。

## 4-5 光電子エネルギー・角度分布の時間発展 II

### ～ [1+2'] REMPI 過程による観測

本節で取り上げた観測結果は主に、ピラジンの  $S_1 \leftarrow S_0$ ,  $0_0^0$  振動バンドを波長 323 nm で励起し、401 nm (3.0919 eV) 二光子でイオン化することにより観測された。[1+2'] REMPI 過程を用いた光電子画像の観測では、 $S_1$  状態または  $T_1$  状態から二光子でイオン化するため、観測される光電子エネルギー及び角度分布はイオン化光一光子で共鳴する中間 Rydberg 状態の性質に強く依存する。401 nm 二光子でイオン化可能な状態は、中性分子から HOMO 軌道の  $n$  電子が取り除かれた  $n^{-1}(D_0)$  イオン状態である。この状態に一光子でイオン化する Rydberg 状態は、 $n$  電子が Rydberg 軌道に励起した  $n^{-1}$  Rydberg 状態である。この状態はイオンの  $D_0$  状態に収斂する状態であり、コアの構造はそのイオン状態と同様であると考えられる。そのため

Franck-Condon 的に対角的な振動遷移が生じると考えられ、結果として光電子エネルギー Spektrum は  $S_1$  などの価電子状態からの直接一光子イオン化でみられた複雑な構造に比べて単純になることが予測される。

また Rydberg 軌道は分子構造に対して鈍感な原子状軌道であり、光イオン化動力学も価電子状態からのイオン化に比べて単純であると推測される。原子軌道のイオン化は、他の電子との相互作用を考慮しない場合軌道角運動量  $l$  に対するイオン化の選択律  $\Delta l = \pm 1$  に支配されるため、少数の基底による部分波展開で光電子散乱波が充分表現される。ピラジン分子の Rydberg 状態は厳密には原子軌道ではなく、単純な選択律だけでは評価できないが、 $S_1$  状態からのイオン化に比べれば有効な基底の数が減ることは明らかである。

[1+1'] REMPI から得られた時間依存する物理量に対する回転波束の効果は、角度分布の異方性には顕著に現れていたが、その積分量であるイオン化強度には強く現れなかった。一方 Felker と Zewail は総説の中で、[1+2'] REMPI では観測量に与える回転波束の効果は大きく、全イオン化強度の時間変化にもその影響が強く現れると予測し[20]、実際 *trans*-stilbene の  $S_1$  状態経路[1+2'] REMPI で回転コヒーレンス信号の観測に成功している[15]。しかしこのイオン化過程では複数の Rydberg 状態を経由する可能性があり、全イオン化信号の時間変化はそれらのイオン化経路から生じる信号の和として現れ、定量的な解釈は困難である。本節で述べるように光電子エネルギーを分離した測定によって、全てのイオン化経路を分ければこの問題点は解決される。

イオン化動力学及び回転波束運動の解析を行う上で、これら Rydberg 状態の分光学的な情報は必須である。本研究で用いた手法では、光電子エネルギー Spektrum の観測から容易に Rydberg 状態の分光を行うことができ、また本質的には波長の制約が無く一枚の光電子画像のみから全ての Rydberg 状態の観測が可能のため、様々な分子への応用が期待される。この Rydberg 状態分光の手法について紹介し、新たに観測された三重項 Rydberg 状態についての報告を行う。

#### 4-5-1 実験結果

[1+2'] REMPI を用いた時間分解光電子画像観測法による、ピラジンの項間交差の観測は、既に Wang らにより行われている[10]。本研究では、時間発展をさらに精密に観測し、光電子エネルギー分布の帰属、イオン化強度及び光電子角度分布の時間発展に対して、理論的解析を詳細に行った。

##### a) 光電子エネルギー分布とその時間発展

図 4-13 に、励起光とイオン化光との間の遅延時間を掃引しながら観測した、三次元光電子散乱分布の二次元断層像の時間変化を示す。これらは繰り返し周波数 1 kHz でレーザーを

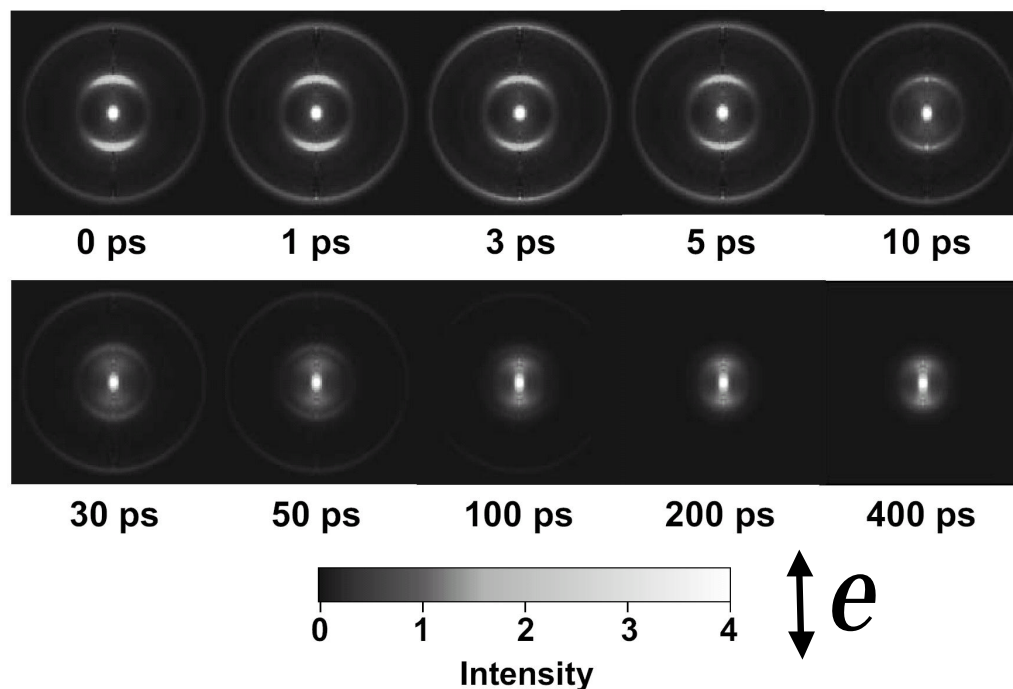


図 4-13 : [1+2'] REMPI により観測された、一連の時間分解光電子画像。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 401nm を用いた。示した画像は、繰り返し周波数 1 kHz で 80 秒積算 (80,000 laser shots) して得た画像を逆 Abel 変換処理して得られた三次元分布の断層像であり、イオン化光の偏光方向は図の上下方向にとった。

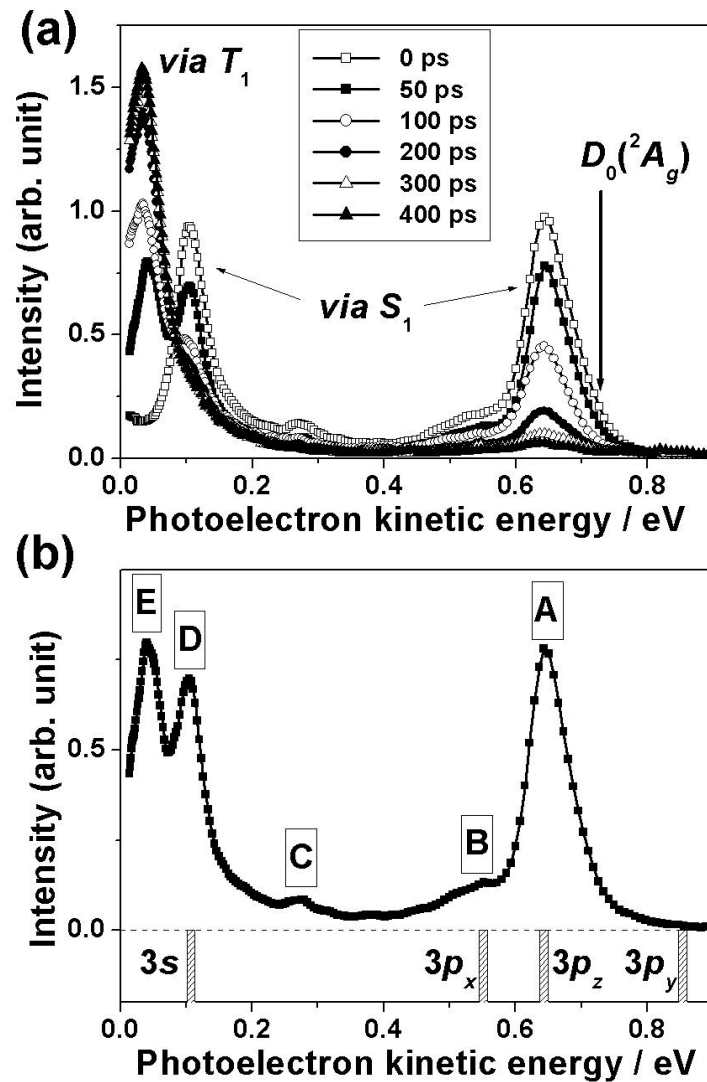


図 4-14 : (a)  $[1+2']$  REMPI により観測された、光電子エネルギー分布の時間発展。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 401 nm を用いた。(b) 遅延時間 50 ps での光電子エネルギー分布と各ピークの帰属。イオン化の余剰エネルギーは 0.725 eV である。A ~ E の記号は各ピークを指し、これらのピークのエネルギー値及び電子状態の帰属については表 4-6 に示す。図下のヒストグラムは、文献値の各一重項 Rydberg 状態の項値から予測される光電子エネルギー。

照射し、80 秒間 (80,000 laser shots) CCD カメラからの信号をアナログ積算することにより観測された二次元射影像を、逆 Abel 変換処理して得られた画像である。遅延時間 0 ps では大小

二個の輪がはっきりと観測された。時間を経るに従いそれらの強度は減衰し、一方で画像中央付近に輪が現れ、その強度が時間と共に増大した。これらの画像の時間変化から、外側の二本の輪は光学的に励起された  $S_1$  状態からのイオン化による光電子信号であり、最内の輪は  $S_1$  状態からの ISC 過程により占有された、 $T_1$  状態からの光電子信号であると考えられる。さらにこれらの輪はイオン化光の偏光方向に強い異方性を示しており、またいずれも  $[1+1']$  REMPI で観測された輪に比べて動径方向の幅は小さい。これらの特徴は明らかに、イオン状態とイオンコアの構造が同様な、原子状

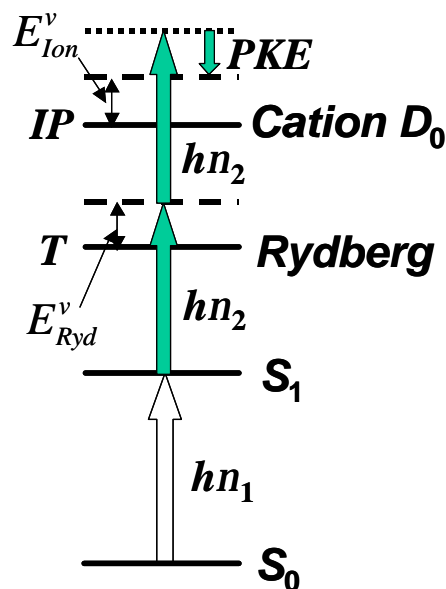


図 4-15：式(4.9)の図解

HOMO 軌道を有する Rydberg 電子状態からのイオン化による信号であることを示唆している。

観測された画像から得た、光電子エネルギー分布の時間発展を図 4-14(a)に示す。 $S_1$  状態からのイオン化に対応する 0.65 eV と 0.11 eV にみられるピークの減衰と  $T_1$  状態からのイオン化に対応する 0.03 eV のピークの立ち上がりが見られている。また  $[1+1']$  REMPI の場合と同様に、光電子エネルギー分布の時間発展には 0.08 eV に等吸収点(isosbestic point)が見れた。図 4-14(b)に、遅延時間 50 ps で観測した光電子エネルギー分布を示す。スペクトル上には五個の構造が見れ、それらを高エネルギー側から A ~ E と指標付けした。強度の強く鋭い A(0.648 eV), D(0.107 eV), E(0.032 eV)のピークと A の低エネルギー側に弱く現れた B(~ 0.53 eV)、さらに非常に弱いピーク C(0.275 eV)が存在する。これらのピークが、Rydberg 状態からのイオン化によって発生した光電子に由来すると考えた場合、中間 Rydberg 状態の項値  $T$  と光電子エネルギー  $PKE$  の間には次の関係が成立する。

$$PKE = h(u_1 + 2u_2) - IP - E_{ion}^v = T + hu_2 - IP \quad (4.9)$$



表 4-6：図 4-14(b)に示した光電子エネルギー分布から得られたピラジンの Rydberg 状態の項値  $T_{obs}$ 。<sup>s</sup>R は、*S* 重項 Rydberg 状態を指す。 $b_2$  は遅延時間 0 ps (一重項) 500 ps (三重項) で観測された各ピークの光電子角度分布の異方性。 $E_{vib}$  は、各 Rydberg 状態を経由したイオン化した場合の、イオン及び中間 Rydberg 状態の振動エネルギーを示す。*PKE* の欄に示した記号は、光電子スペクトル上に現れる強度の強(S) 弱(W)を示す。

	<i>PKE</i> / eV	$T_{obs}$ / eV	$b_2$	$T$ (文献値) / eV	電子状態	$E_{vib}$ / cm <sup>-1</sup>	量子欠損 $d$ ( $n = 3$ )
F*	---	7.04	0.7	7.0492[7]	$^1R\ 3p_y(n^{-1})\ ^1B_{2u}$	---	0.54
A	0.648 (S)	6.84	0.8	6.8383[7]	$^1R\ 3p_z(n^{-1})\ ^1B_{1u}$	616	0.64
G*	---	6.74	0.8	---	$^3R\ 3p(n^{-1})$	---	0.69
B	0.525 (W)	6.72	---	6.7464[7]	$^1R\ 3p_x(n^{-1})\ ^1B_{3u}$	1610	0.70
C	0.275 (W)	6.47	---	---	?	3630	0.80
D	0.107 (S)	6.30	1.7	6.3021[6]	$^1R\ 3s(n^{-1})\ ^1A_g$	4990	0.87
E	0.032 (S)	6.23	1.7	---	$^3R\ 3s(n^{-1})\ ^1A_g$	5590	0.89

\*350 nm イオン化で観測された結果を示す。

ここで  $IP$  はピラジンの断熱的イオン化ポテンシャル、 $hn_2$  はイオン化光のエネルギーを表す。Franck-Condon 原理から、イオンの振動エネルギーはイオン化光一光子で共鳴する Rydberg 状態の振動エネルギーと等しく、 $E_{ion}^v = E_{Ryd}^v = h(\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2) - T$  と表される。各変数間の関係は図 4-15 で示した。この関係式を用いて、光電子スペクトルから得られた各 Rydberg 状態の項値を表 4-6 にまとめた。

この様に、ある単一のイオン化波長における光電子エネルギー分布を観測するだけで、Rydberg 状態の項値 (ゼロ振動準位のエネルギー) を観測することが可能となる。この「フェムト秒光電子画像観測法による Rydberg 状態分光」は、フェムト秒レーザーの広い周波数幅により Rydberg 状態のいずれかの振動準位とは確実に共鳴する点と Rydberg 状態とそれが収斂するイオン化状態とでは同様なイオンコア構造を有するため、 $E_{ion}^v = E_{Ryd}^v = h(\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2) - T$  が成立する点から可能となった。式(4.9)より  $PKE = T + h\mathbf{u}_2 - IP$  が成立し、光電子エネルギーはイオン化光の周波数に比例する。一方イオン化の余剰エネルギーは、 $PKE_{max} = h\mathbf{u}_1 +$

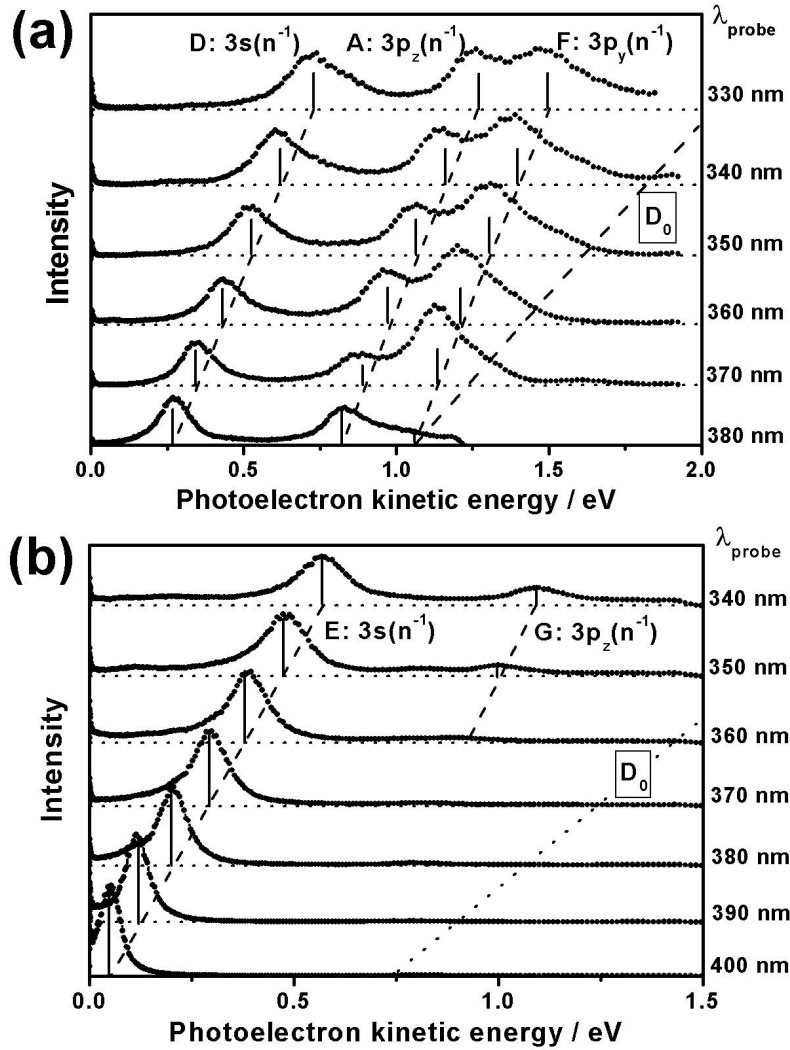


図 4-16 : [1+2'] REMPI により遅延時間(a) 0 ps、(b) 500 ps で観測された光電子エネルギー分布のイオン化波長依存性。励起光の波長は  $S_1$  ゼロ振動準位と共鳴する波長 323 nm 用いた。各イオン化波長での余剰エネルギーを  $D_0$  で示した。

$2h\nu_2 - IP$  と表され、これはイオン化光の周波数の二倍に比例する。光電子エネルギーの範囲は  $0 < PKE < PKE_{max}$  なので、あるイオン化波長で観測される Rydberg 状態の項値  $T$  の条件は次のように表される。

$$IP - h\nu_2 < T < h\nu_1 + h\nu_2 \quad (4.10)$$

つまりイオン化波長を短くすれば下限も上限も広がり、観測される Rydberg 状態のエネルギー

領域が拡大される。

この関係を踏まえ、本手法による Rydberg 状態分光についてさらに詳細に議論するために、イオン化光を短波長側へ掃引して光電子エネルギー分布を観測した結果を図 4-16 に示す。図の縦軸はイオン化光のエネルギー  $h\nu_2$  に比例する尺度で各光電子エネルギー分布を並べており、各ピーク位置を結んだ点線は  $PKE = T + h\nu_2 - IP$  で表される直線を示し、さらに  $D_0$  で示した点線は  $PKE_{\max} = h\nu_1 + 2h\nu_2 - IP$  で表されるイオン化余剰エネルギーのイオン化波長依存性を示す。一重項と三重項の寄与を分離するために、遅延時間(a) 0 ps と(b)500 ps で観測を行った。図 4-16(a)に示す一重項の結果では、イオン化波長を短くした時、高エネルギー側に新たにピークF が出現した。また図 4-16(b)に示す三重項の結果では 350 nm を超えたイオン波長使用により、新たなピークG が出現した。

#### b) 光電子強度、角度分布の時間発展に現れる回転波束の効果の検出

次に 401 nm イオン化の際観測された強度の強い三本のピークA, D, E について、強度の時間変化を図 4-17(a)に示す。各ピーク強度の時間変化には、110 ps の時定数で減衰 (A, D) または立ち上がり(E) が得られると共に、遅延時間ゼロの周辺で短時間での強度変動が見られた。この現象を詳細に検討するために 0.5 ps 間隔で光電子画像を観測し、短時間的変動を精査した。得られた各ピークの時間変化を図 4-17(b)に示す。いずれの時間変化にも、110 ps の  $S_1 - T_1$  ISC による単調な変化の上に 82 ps 周期で変動する成分が現れている。またピークによってその変動の位相は異なっている。この 82 ps 周期の変動は明らかに回転波束運動の効果の出現であり [1+1'] REMPI の場合とは異なり [1+2'] REMPI 過程では光電子強度の時間発展にも明確にその効果は現れている。

次に三本のピークA, D, E について、各ピークのエネルギー領域で観測された光電子角度分布の時間発展をそれぞれ図 4-18(a), (b), (c)に示す。角度分布は極座標表示で表されており、図の上下方向はイオン化光の偏光方向にとった。ここで白丸は実測値を表し、実線はルジャンドル関数による展開、 $I(\mathbf{q}) \propto 1 + b_2 P_2(\cos \mathbf{q}) + b_4 P_4(\cos \mathbf{q}) + b_6 P_6(\cos \mathbf{q})$  で実測値

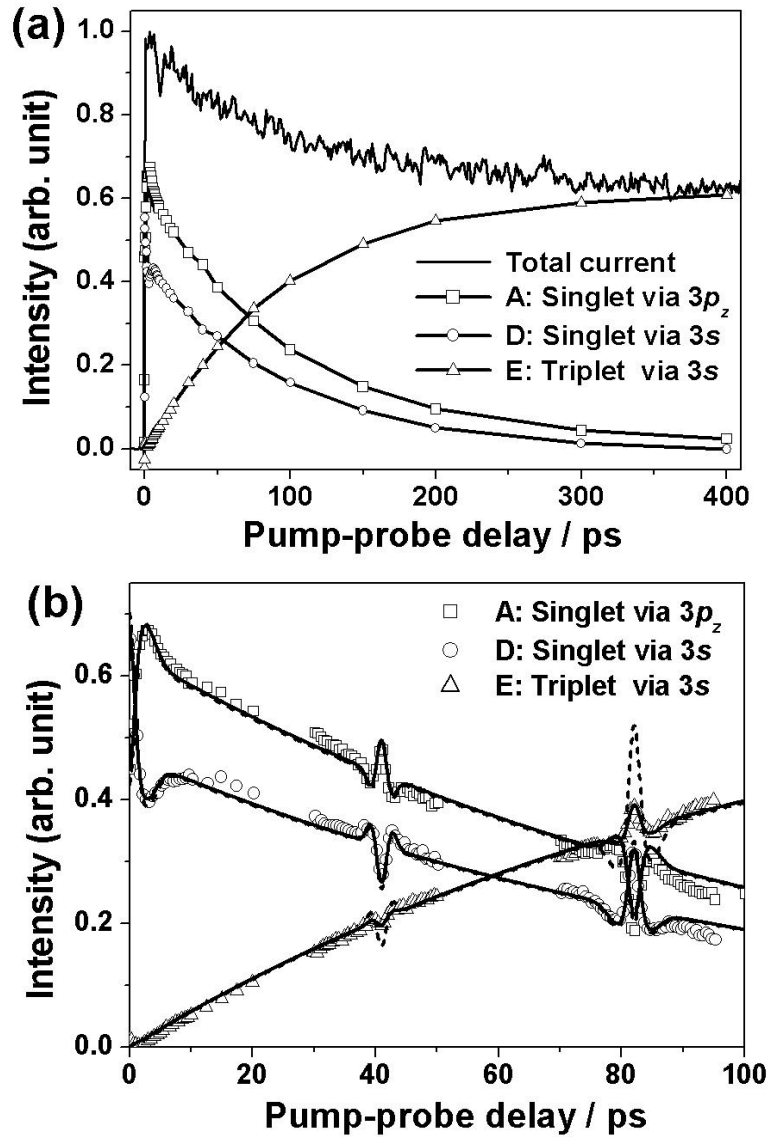


図 4-17 : (a) 図 4-14(a)で示した各ピーク強度の時間発展。励起光の波長は $S_1$ ゼロ振動準位と共鳴する 323 nm、イオン化光は 401 nm を用いた。(b) 図(a)で示した時間発展を、より短い時間間隔で観測した結果。実線は分子軸整列の時間発展を考慮して、式(4.13b)を用いて最適化して得られた計算結果。点線は $a_{200} = 0$  において最適化した結果。

を最適化した結果を示す。いずれの角度分布もイオン化光の偏光方向に強い異方性を示すが、D, Eの角度分布の異方性はAに比べて強い。光電子角度分布の時間変化を定量的にみるために、得られた角度分布の異方性 $b_2$ ,  $b_4$ ,  $b_6$ の時間変化を図 4-19 に示す。一重項 Rydberg

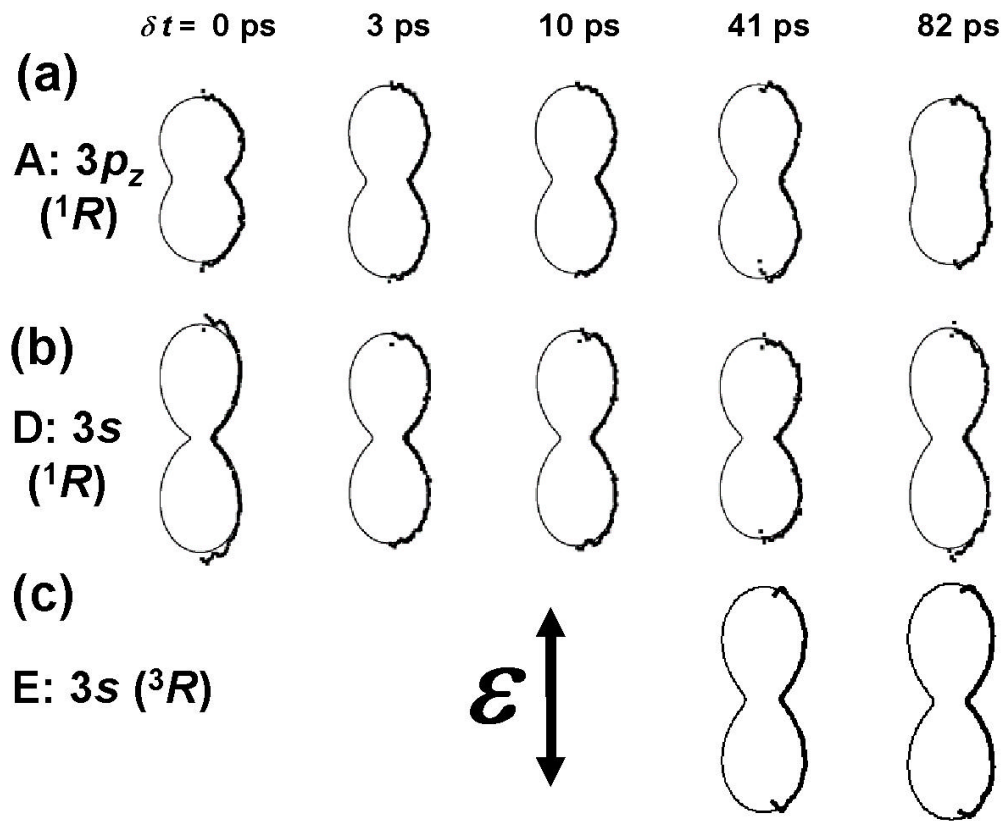


図 4-18 : (a)  $1R\ 3p_z$ , (b)  $1R\ 3s$ , (c)  $3R\ 3s$  Rydberg 状態經由[1+2'] REMPI により観測された、光電子角度分布の時間発展。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 401 nm を用い、図 4-14(a) で示した各ピークの領域でエネルギー積分して得た。図の上下方向はイオン化光の偏光方向を示し、角度分布は極座標表示で示した。

状態からのイオン化では、いずれも回転波束に対する強い効果が観測され、異方性の時間変化には、図 4-17(b)に示した光電子強度の時間変化と同じ位相での値の変動がみられた。[1+1'] REMPI では $b_2$ の値の変動は観測されなかったが、[1+2']では再帰時間で 0.3 ~ 0.4 程度強く値が変動している。また高次の異方性は、 $b_4$ には再帰時間での強い値の変動が観測されているが、 $b_6$ は殆ど変化しておらず値もゼロに近い。従ってこれらの Rydberg 状態からのイオン化による光電子角度分布は、ほぼ二次と四次の異方性のみで表現されると言える。

三重項 Rydberg 状態からのイオン化では、図 4-17(b)及び図 4-19 に見られるように、一重項からのイオン化に比べて強度は弱い、回転波束の効果が観測された。励起光によって回

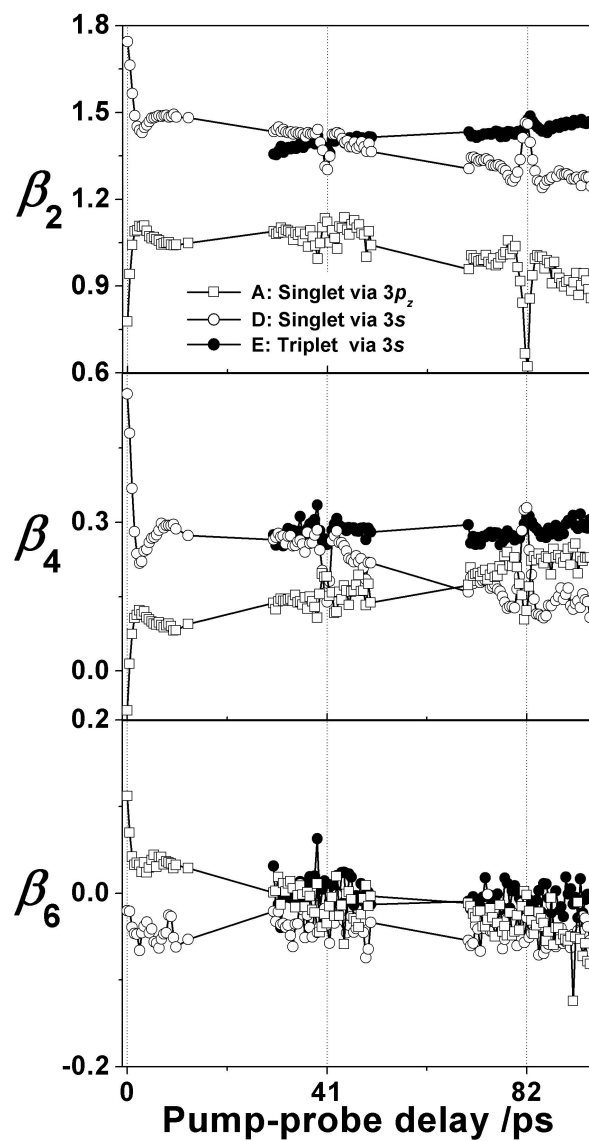


図 4-19 :  $^1R\ 3p_z$ ,  $^1R\ 3s$ ,  $^3R\ 3s$  Rydberg 状態経由[1+2'] REMPI により観測された、光電子角度分布異方性の時間発展。励起光の波長は 323 nm、イオン化光は 401 nm を用いた。各異方性は、角度分布をルジャンドル関数による展開式を用いて最適化して得られた。

転波束が直接生成されるのは  $S_1$  状態であり、その状態からのイオン化による光電子強度及び角度分布には、回転波束の影響が強く現れることは容易に理解される。ここで示したように、三重項状態からのイオン化信号にも回転波束の効果が現れており、これは  $S_1$  状態からの ISC 過

程により占有される  $T_1$  状態でも回転準位間のコヒーレンスが保存されることを示唆している。この結果の解析については第 5 章で詳細に議論する。

## 4-5-2 光電子スペクトルの帰属 Rydberg 状態分光

[1+2'] REMPI 過程で観測される光電子画像には、イオン化過程で経由する中間 Rydberg 状態の特徴が現れる。イオン化強度は、 $\text{Ion}(D_0, v^+) \leftarrow \text{Rydberg}(v') \leftarrow S_1(v''=0^0)$  の二段階過程それぞれの、遷移行列要素の積で表される。一方光電子角度分布は、Rydberg 状態上での分子軸分布と  $\text{Ion}(D_0, v^+) \leftarrow \text{Rydberg}(v')$  遷移行列要素で表されるため、 $S_1$  状態の性質は直接反映されない。

まず  $S_1$  状態からのイオン化で検出された 5 つの一重項状態 F, A, B, C, D について考察する。表 4-6 に示した、Rydberg 状態の項値の実測値と、同じく表に示した多光子イオン化スペクトル[6]や VUV スペクトル[7]から決定された文献値とを比較すると F, A, B, D については良い一致を示し、それぞれ F;  $^1R\ 3p_y(n^{-1})$ , A;  $^1R\ 3p_z(n^{-1})$ , B;  $^1R\ 3p_x(n^{-1})$ , D;  $^1R\ 3s(n^{-1})$  Rydberg 状態と帰属された。ここで  $^S R$  は  $S$  重項の Rydberg 状態であることを表し、 $n^{-1}$  は  $n$  軌道の電子が Rydberg 軌道へ遷移して生成された状態を示す。この帰属は Rydberg 状態から発生する光電子角度分布の異方性からも確認することができる。原子状軌道からのイオン化に関する選択律  $\Delta l = \pm 1$  を仮定すると、 $3s$ ,  $3p$  Rydberg 状態から発生する光電子部分波はそれぞれ  $p$  ( $l = 1$ ) 波及び  $s$ ,  $d$  ( $l = 0, 2$ ) 波であると考えられ、光電子角度分布の異方性は前者でより強く ( $b_2 \rightarrow 2$  に近く) となると予測される。表 4-6 で示した観測結果をみると、状態 F, A からのイオン化における  $b_2$  の値は、状態 D のイオン化に比べて低く、これは F, A を  $3p$  Rydberg、状態 D を  $3s$  Rydberg とした上記の帰属を確かにしている。

$3p_x$  Rydberg 状態からの光電子強度は他の  $3p$  状態の強度に比べて非常に弱く、これは  $S_1$  状態から  $3p_x$  状態への遷移強度が弱いことを示唆している。 $x$  軸は分子軸に平行であり、 $3p_x$  電子軌道は面外へのびる軌道である。他の  $3p$  Rydberg 軌道は面内に確率密度を持つため、光電子強度の関係から推察すると、 $S_1$  状態の HOMO 軌道である  $p^*(b_{3u})$  軌道からは分子面内

に横たわる  $3p_z(b_{1u}), 3p_y(b_{2u})$  軌道への遷移が強いことがわかった。

一方三重項状態からのイオン化では、状態 E (異方性大) と G (異方性小) が観測された。これらは、一重項状態の帰属との比較及び量子欠損  $d$  から、それぞれ E;  $^3R\ 3s(n^{-1})$ , G;  $^3R\ 3p_z(n^{-1})$  Rydberg 状態と帰属される。これらの状態はこれまで観測された例はなく、本研究によって初めて検出された。

表 4-6 にまとめられた項値から、主量子数 3 の Rydberg 状態における  $S - T$  エネルギー差は  $600\text{ cm}^{-1}(3s)$ ,  $800\text{ cm}^{-1}(3p_z)$  と  $S_1 - T_1$  のエネルギー差  $4056\text{ cm}^{-1}$  に比べてかなり小さい。これは Rydberg 電子が大きな軌道半径を持ち、他の電子との相互作用が比較的小さいため、スピン反転による電子状態のエネルギー変化が小さいことが原因であると考えられる。

次に、観測された光電子エネルギー分布の、イオン化波長依存性について詳細に考察する。図 4-16(a) で示した一重項 Rydberg 状態からの光電子エネルギー分布は、イオン化波長によって各 Rydberg 状態に由来するピークの強度比が変化している。数 100 meV 程度の光電子エネルギー変化でイオン化動力学に大きな変化が無いと仮定すると、ピーク強度比の変化は  $Rydberg(v') \leftarrow S_1(v''=0^0)$  遷移強度のイオン化波長依存性、つまり共鳴する振電状態によって遷移強度  $\left\langle \Psi_v^{Ryd}(E_v^{Ryd}) \left| \vec{m} \cdot \vec{e} \right| \Psi^{S(T)} \right\rangle^2 d(E_v^{Ryd} - E_{S_1} - hn_2)$  が変化するために生じると考えられる。また、 $^1R\ 3p_y$  Rydberg 状態のピークは、エネルギー的に出現すべき 380 nm イオン化では観測されていない。この理由については、4-5-3 節で  $3p\ Rydberg \leftarrow S_1$  遷移の型を光電子ピーク強度の時間発展から考察する際に説明する。

図 4-16(b) で示した三重項 Rydberg 状態からの光電子エネルギー分布をみると、三重項  $^3R\ 3p_y$  Rydberg 状態のピークは、一重項  $^1R\ 3p_y$  Rydberg 状態と同様に、エネルギー的に許容となるイオン化波長を超えても現れず、350 ~ 360 nm のイオン化波長を用いることによりようやく出現する。このようなイオン化波長を用いた場合、イオンの振動エネルギーは  $4300 \sim 5000\text{ cm}^{-1}$  であり、 $T_1$  状態の振動エネルギー  $4056\text{ cm}^{-1}$  を少し超えた辺りからイオン化が可能となることがわかる。イオン状態と Rydberg 状態との振動エネルギーは等しいため、 $T_1$  状態から三重項  $3p_z$  Rydberg 状態への励起が、振動エネルギーが  $4056\text{ cm}^{-1}$  を少し超えた辺りから立ち上がる



ことを示唆している。これは[1+1'] REMPI で観測された、 $T_1$  状態とイオン状態との Franck-Condon 重なり結果と定性的に一致している。

図 4-14(b)には、他に小さなピークC(0.275 eV)が観測されている。式(4.9)を用いて仮に項値を定めると6.47 eV となる。このような項値をとりうる電子状態の候補として、VUV 吸収スペクトルの観測から存在が確認されている $(pp^*)^1B_{1u}$  価電子状態 ( $T = 6.50$  eV [9])が挙げられる。但しこの電子状態から一光子でイオン化可能な状態は、 $D_0$  状態より0.96 eV 高エネルギー側に存在する $D_1(p^{-1}; ^2B_{1g})$ 状態であり 401 nm 一光子で到達することは出来ない。ピークC が示す電子状態については依然帰属されていない。

最後に  $3p$  Rydberg 状態の帰属に関する問題点を述べる。Walker とPalmer は VUV 吸収スペクトル、電子エネルギー損失スペクトルの観測結果と MRD-CI 計算及び量子欠損 $d$  との比較から、三つの  $3p$  状態の帰属を行った[9]。一方 Innes らが彼らの総説の中で行った帰属[2]では  $3p_x(B_{3u})$ 状態の帰属は一致しているが、 $3p_z(B_{1u})$ ,  $3p_y(B_{2u})$ 状態の帰属は Walker とPalmer による帰属と逆になっている。しかしInnes らは  $3p_z(B_{1u})$ ,  $3p_y(B_{2u})$ 状態の実験による判別は困難であると述べている。本研究では、量子化学計算を参考に帰属した Walker とPalmer の報告に基づいて、三つの  $3p$  状態を区別した。

### 4-5-3 [1+2'] REMPI の光電子強度に対する回転波束の効果

図 4-17(b)で示したように、このイオン化過程による観測では、イオン化 (光電子)強度の時間発展にも明確に回転波束の影響が現れている。イオン化強度の時間発展は式(2.50)、 $I(t) = \mathbf{b}_{00}(t) = a_{000}A_{00}(t) + a_{200}A_{20}(t)$ 、で表される。ここで  $a_{000}$  は全光電子部分波への遷移強度の和を表し、 $a_{200}$  は発生する光電子部分波のイオン化光の偏光軸に対する異方性を表す。 $A_{K0}(t)$ は Rydberg 状態上での分子軸整列を表し、その数学的表現については 2-1-2 節で詳細に議論した。時間  $t$  は励起光とイオン化光との間の遅延時間を表す。本研究で考える物理量の中で時間的に変化するのは、 $S_1 - T_1$  ISC 過程の進行及び  $S_1$ ,  $T_1$  状態上での回転運動だけである。励起光により  $S_1$  状態に生成された回転波束は、遅延時間  $t$  後にイオン化光一光子で

Rydberg 状態へ射影され、その Rydberg 状態は時間発展を経ずに同じパルス内でイオン化される。

**a) 一重項 Rydberg 状態を経由したイオン化過程での回転波束の影響**

まず一重項状態からのイオン化強度の時間発展における、回転波束の効果について考察する。 $S_1$  状態上での分子軸分布を、

$$P_{S_1}(\mathbf{q}; t) = \{A_{00}Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f})\}\exp(-t/\tau) \quad (4.11)$$

と表したとき、 $S_1$  状態の占有数の減衰を指数項で表せば  $A_{00}$  は時間依存しない。遅延時間  $t$  で中間 Rydberg 状態に励起した場合、生成される分子軸分布は、

$$P_{Ryd}(\mathbf{q}; t) = \{A_{00}^{Ryd}(t)Y_{00}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{20}^{Ryd}(t)Y_{20}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) + A_{40}^{Ryd}(t)Y_{40}(\mathbf{q}, \mathbf{f})\}\exp(-t/\tau) \quad (4.12)$$

と表現される。各係数については式(2.16)に示したが、Rydberg 状態上ではゼロ次の係数も時間変化することが重要である。以上の式と、式(2.50)を用いて、 $[1+1']$ 及び $[1+2']$ REMPI におけるイオン化強度の時間発展をそれぞれ書き下すと

$$I_{[1+1']}(t) = \{a_{000}A_{00} + a_{200}A_{20}(t)\}\exp(-t/\tau) \quad (4.13a)$$

$$I_{[1+2']}(t) = \left[ a_{000} \left\{ A_{00} + \left( \frac{f_{pr}}{\sqrt{5}} \right) A_{20}(t) \right\} + a_{200} \left\{ \left( \frac{f_{pr}}{\sqrt{5}} \right) A_{00} + \left( \frac{7 + 2f_{pr}}{7} \right) A_{20}(t) \right\} \right] \exp(-t/\tau) \quad (4.13b)$$

と表される。ここで  $f_{pr}$  は Rydberg  $\leftarrow S_1$  遷移の型を表す変数で、平行遷移の時 2、垂直遷移の時 -1 の値をとる。どちらも二つのイオン化動力学因子  $a_{000}$ ,  $a_{200}$  と  $S_1$  状態の分子軸分布を表す二つの係数  $A_{00}$ ,  $A_{20}(t)$ のみで表される。一般に HOMO 電子のイオン化における、光電子部分波のイオン化光偏光軸に対する異方性は小さく、 $a_{200}$  は  $a_{000}$  に比べて充分小さい。従って式(4.13)で表されるイオン化強度の時間発展は、主に第一項に支配される。 $[1+1']$ REMPI の場

合、第一項に時間依存する変数が含まれないためイオン化強度の時間発展は小さく、回転波束の影響は殆ど現れない。一方 Rydberg 状態を中間状態として経由した[1+2']REMPI の場合は、第一項にも  $A_{20}(t)$  が露わに含まれるため、イオン化強度の時間発展に対する回転波束の影響が強い。

光電子部分波の偏光軸に対する異方性を  $a_{200} = 0$  として、光電子強度の時間発展を式 (4.13b) により計算した結果を図 4-17(b) の点線で示す。観測結果とのわずかなずれが見られるが、 $^1R\ 3s$  Rydberg 状態からの光電子に対しては  $f_{pr} = 2$  を、 $^1R\ 3p_z$  Rydberg 状態に対しては  $f_{pr} = -1$  を用いた計算によって、ほぼ完全に実測が再現された。この回転波束を加味した計算から Rydberg  $\leftarrow S_1$  遷移の型が明らかになり、 $^1R\ 3s$  Rydberg 状態への遷移は平行遷移、 $^1R\ 3p_z$  状態への遷移は垂直遷移であることがわかった。これらの遷移が光学遷移許容、つまり遷移行列要素  $\langle \mathbf{j}_{vib}^{Ryd} | \langle \mathbf{j}_{ele}^{Ryd} | \vec{\mathbf{m}} \cdot \vec{\mathbf{e}} | \mathbf{j}_{ele}^{S_1} \rangle | \mathbf{j}_{vib}^{S_1} \rangle$  が全対称となる条件について考察する。平行遷移の遷移双極子は  $x$  軸と平行なため  $B_{3u}$  対称性を持ち、一方垂直遷移の双極子は分子面と平行なため  $B_{1u}$  または  $B_{2u}$  対称性を持つ。一重項  $3s, 3p_z$  Rydberg 状態の対称性はそれぞれ  $A_g, B_{1u}$  であり Rydberg 状態の振動状態の対称性を  $x$  とおくと

$$\begin{aligned} 3s \leftarrow S_1 : \quad & A_g \otimes x \otimes B_{3u} \otimes B_{3u} = A_g \quad \text{従って、} x = a_g \\ 3p_z \leftarrow S_1 : \quad & \begin{cases} B_{1u} \otimes x \otimes B_{1u} \otimes B_{3u} = A_g \\ B_{1u} \otimes x \otimes B_{2u} \otimes B_{3u} = A_g \end{cases} \quad \text{従って、} x = b_{3u} \text{ または } a_u \end{aligned}$$

と、遷移可能な振動状態の対称性が求まった。

次にこれらの対称性の振動について検討する。401 nm イオン化により  $^1R\ 3s$  Rydberg 状態は約  $5,000\text{ cm}^{-1}$  のエネルギーを持った、振動状態密度が充分高い状態に励起されるため、 $a_g$  対称性の振動は確実に存在する。一方  $^1R\ 3p_z$  Rydberg 状態は、 $620\text{ cm}^{-1}$  の振動エネルギーを持った状態に励起されるため、考えられる振動は数個に限られる。対称性  $b_{3u}$  または  $a_u$  の低振動モードは、表 4-5 に示したように  $11(b_{3u}; 830\text{ cm}^{-1})$ 、 $16b(b_{3u}; 450\text{ cm}^{-1})$ 、 $16a(a_u; 384\text{ cm}^{-1})$  の三つ存在する[16]。これらの中で、Zhu と Johnson による  $S_1$  状態のゼロ振動準位経由 ZEKE スペクトルの観測において、最も強いイオン化強度を示した振動は  $16b$  であり、他は  $16b$  モードに

比べて無視できるほどの強度であった[16]。従って、イオン状態と同様の分子構造を有する  $3p_z$  Rydberg 状態へは、401 nm イオン化光一光子で  $16b$  振動が励起され、少なくとも振動基底状態への遷移は対称性の制約から禁制であることが分かった。

図 4-16(a)に示した光電子エネルギー分布のイオン化波長依存性において、イオン化光 380 nm で  $3p_y$  状態のイオン化がエネルギー的に可能であるにも関わらず観測されなかった。 $3p_y(B_{2u})$ 状態は  $3p_z$  状態と同様分子面对称性を有する軌道であり  $S_1$  状態からの遷移の型も同様に垂直遷移であると考えられる。この時対称性の制約から、 $3p_y$  状態で励起可能な振動の対称性は  $b_{3u}$  または  $a_u$  であり  $16b$  が遷移強度を持つ中で最低周波数の振動であると考えられる。そのため、イオン化光のエネルギーが  $h\nu_2 > T + E_{Ryd}^v - h\nu_1 = 26,430 \text{ cm}^{-1}$ 、つまりイオン化波長は 378.4 nm 以下で  $^1R 3p_y$  Rydberg 状態の観測が可能となる。従って 380 nm イオン化では、 $3p_y$  状態は観測されなかったと考えられる。

$a_{200} = 0$  とした計算では、実測値との誤差はわずかだが存在した。この誤差は光電子散乱部分波の異方性が若干存在することを意味する。 $a_{200}$  を変数として含んだ式(4.13b)を、光電子強度時間発展の観測結果に対して最小二乗法により最適化して得られた結果を図 4-17(b)の実線で示す。この最適化によりわずかな誤差が修正され、散乱部分波の異方性  $a_{200}$  はそれぞれ  $-0.16(3s)$ 、 $0.08(3p_z)$  と求まった。つまり  $^1R 3s$  Rydberg 状態からの光電子散乱は偏光軸に対して垂直方向の部分波の成分が若干多く、また  $^1R 3p_z$  Rydberg 状態からの光電子散乱では偏光軸に平行な部分波が若干多いといえる。

## b) 項間交差過程での三重項状態への回転波束の転移

図 4-17(b)で示されたように、 $D_0 \leftarrow ^3R, 3s \text{ Rydberg} \leftarrow T_1$  イオン化経路からの光電子強度の時間発展にも、82 ps 周期で変動する回転波束運動の影響が現れた。励起光によって回転波束が直接生成されるのは  $S_1$  状態であり  $T_1$  状態に存在する回転波束は、 $S_1 - T_1$  ISC 過程で回転状態間のコヒーレンスが保存されていることを示唆する。まず、 $T_1$  状態上に生成する回転波束の強度 (コヒーレンスの度合い) が  $S_1$  と同一であると仮定して計算した結果を図 4-17(b)の点

線で示す。 $a_{200} = 0$  とした時、計算結果は再帰時間での強度変動の観測結果を全く再現しなかった。この観測結果を再現するように式(4.13b)の変数  $a_{200}$  を決めると、光電子散乱部分波の異方性が  $a_{200} = -0.51$  という大きな負の値となり、一重項  $3s$  Rydberg 状態からのイオン化における値  $-0.16$  とは大きく異なった。4-4-5 節で述べたように、イオン化動力学に対するスピン反転の効果は小さいと考えられ、ここに挙げたような  $a_{200}$  の値の差が生じるとは考えにくい。従って光電子強度の時間変化に対する計算と実験結果の間の大きな差異は、 $T_1$  状態上に生成する回転波束、つまり分子軸整列の時間変化  $A_{20}(t)$  が  $S_1$  と同一であるとした仮定にその原因があると考えられる。即ちこの結果から、 $S_1 - T_1$  ISC 過程において回転波束は生き残るが、その過程で回転状態間の位相関係は完全に保存されず、 $T_1$  状態を経由した[1+2'] REMPI 過程によるイオン化では観測量に対する回転波束の影響が、 $S_1$  状態からのイオン化に比べて減衰すると結論できる。

このような回転波束の変化は、分子構造の変化に伴う回転定数の変化もしくは回転角運動量の変化が原因として生じる。本研究で取り扱ったピラジンの  $S_1 - T_1$  ISC 過程では、 $4056\text{ cm}^{-1}$  の高振動  $T_1$  状態へ遷移するため、分子構造の変化は起こりうる。分子構造、つまり回転定数の変化から、回転波束の再帰時間のシフトが生じると予測されるが、図 4-17(b)に示したように、本研究の時間分解能内ではこのようなシフトは観測されなかった。そのため、回転波束の変化の主な原因は、回転角運動量の変化に基づくと考えられる。第 5 章では、項間交差を誘起するスピン軌道相互作用による、回転角運動量の変化を厳密に取り扱い、観測結果に見られた現象の数値計算による再現を試みる。

#### 4-5-4 [1+2'] REMPI の光電子角度分布に対する回転波束の効果

本節では、一重項 Rydberg 状態を経たイオン化により発生する光電子角度分布について考察する。図 4-19 で見たように光電子角度分布の時間発展には、[1+1'] REMPI による観測と同様に、 $82\text{ ps}$  周期で再帰運動する回転波束の影響が現れた。この影響を定量的に見るために、2-3-1 節で行った議論に準じて、[1+2'] REMPI の場合のモデル関数[21]、

$$b_2(t) = \frac{\sqrt{5}b_{20}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{\sqrt{5}\{b_{02} + b_{22}g_{20}^{Ryd}(t)\}}{1 + b_{20}g_{20}^{Ryd}(t)} \quad (4.14a)$$

$$b_4(t) = \frac{3b_{40}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{3\{b_{04} + b_{24}g_{20}^{Ryd}(t)\}}{1 + b_{20}g_{20}^{Ryd}(t)} \quad (4.14b)$$

$$b_6(t) = \frac{\sqrt{13}b_{60}(t)}{b_{00}(t)} = \frac{\sqrt{13}b_{06}[1 - \sqrt{5}g_{20}^{Ryd}(t)/f_{pr}]}{1 + b_{20}g_{20}^{Ryd}(t)} \quad (4.14c)$$

を用いて実験結果を最適化する。 $g_{20}^{Ryd}(t) = A_{20}^{Ryd}(t)/A_{00}^{Ryd}(t)$  は Rydberg 状態での分子軸整

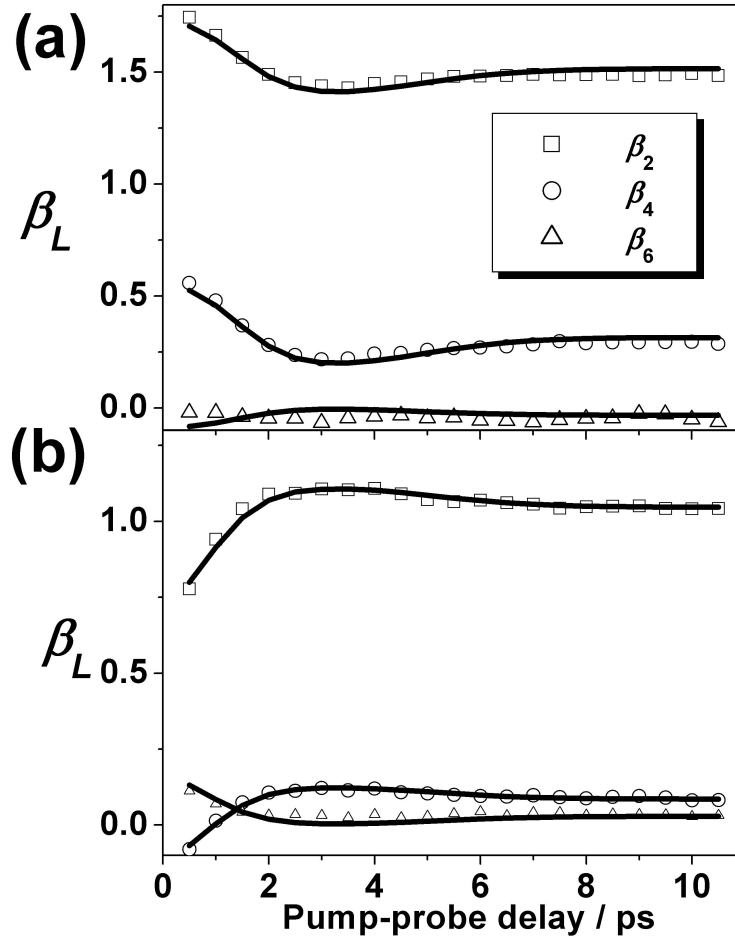


図 4-20 : (a) [1+2'] REMPI により観測された、光電子角度分布の異方性の時間発展 (白抜)と、式(4.14)を用いて最適化した結果 (実線)。 (a)  $1R\ 3s$  Rydberg 経由、(b)  $1R\ 3p_z$  Rydberg 経由の光イオン化により得られた光電子角度分布に対して最適化を行った。

列を示し、その計算結果は Rydberg  $\leftarrow S_1$  遷移が平行・垂直それぞれの場合について図 2-5(a) で示した。光電子強度の時間発展に対する回転波束の効果から  $b_{20} = a_{200} = -0.16$  (3s), 0.08 ( $3p_z$ ) は既に求まっているため、残る変数は  $b_{02}, b_{04}, b_{06}, b_{22}, b_{24}$  の 5 個となる。

式(4.14)を用いて最適化する際、 $S_1$  からの光電子の強度が強く、データの信頼性が高い時間領域 0 ~ 10 ps の観測結果を用いた。図 4-20 に  $^1R\ 3s$ 、 $^1R\ 3p_z$  Rydberg 状態から発生する、光電子角度分布の異方性の時間変化を最適化した結果を示す。実験結果は良く再現され、最適化により求めた変数  $b_{KL}$  と、その変数から表 2-3 の関係を用いて導かれた変数  $a_{KL0}$  の値を表 4-7 に示す。各変数の誤差はいずれも  $\pm 0.01 \sim 0.02$  であった。

これらの変数が求めれば、 $[1+1']$  REMPI の時に行ったように、分子軸分布が式(4.12)で表される場合の、イオン化で得られる全ての物理量を計算することが可能となる。例として、分子軸分布が  $\cos^4 q$ 、 $\cos^2 q$ 、 $\sin^2 q \cos^2 q$ 、等方的、 $\sin^2 q$ 、 $\sin^4 q$  で表されときの LF-PAD の計

表 4-7：図 4-20 で示した最適化により得られた変数  $b_{KL}$  の値と、それらの変数から表 2-3 の関係を用いて求められた  $a_{KL0}$  の値。二つの変数  $a_{020}$  と  $a_{220}$  は変数  $a_{420}$  を含んだ形で示した。 $S_1$  ゼロ振動準位からのイオン化における値は図 4-10 から抜粋。

	3s	$3p_z$	$S_1\ 0^0$
$b_{02}$	0.343	0.398	--
$b_{20}$	- 0.16	0.08	--
$b_{22}$	0.213	- 0.187	--
$b_{04}$	- 0.174	- 0.004	--
$b_{24}$	0.251	- 0.101	--
$b_{06}$	0.045	0.026	--
$a_{000}$	= 1	= 1	$\equiv 1$
$a_{200}$	- 0.16	0.08	- 0.16
$a_{020}$	$0.34 + 0.89\ a_{420}$	$0.40 + 0.33\ a_{420}$	0.33
$a_{220}$	$0.21 - 0.99\ a_{420}$	$- 0.19 - 0.75\ a_{420}$	- 0.03
$a_{240}$	0.06	0.09	0.16
$a_{440}$	0.20	0.01	--
$a_{460}$	- 0.05	- 0.08	--

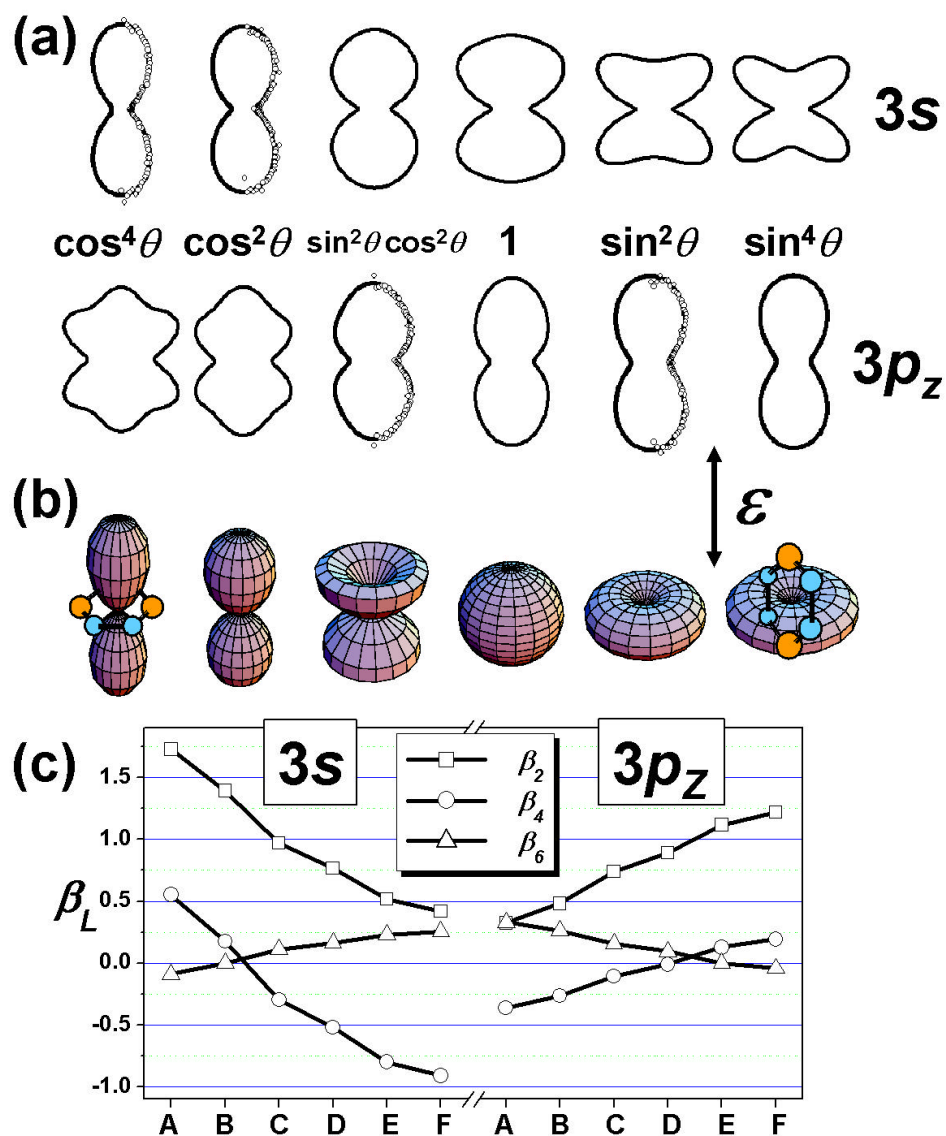


図 4-21 : (a) 得られた  $b_{KL}$  を用いて計算された、 $^1R\ 3s$ ,  $3p_z$  Rydberg 状態からのイオン化で予測される実験系光電子角度分布。図の上下方向はイオン化光の偏光方向を指す。分子軸分布がイオン化光の偏光方向に対して A:  $\cos^4 q$ , B:  $\cos^2 q$ , C:  $\sin^2 q \cos^2 q$ , D: 等方的, E:  $\sin^2 q$ , F:  $\sin^4 q$  で表されるとき光電子角度分布を示した。(b) 各分子軸分布の形。(c) A ~ F の分子軸分布をとる時の、光電子角度分布の異方性の値。左に  $^1R\ 3s$  Rydberg 状態、右に  $^1R\ 3p_z$  Rydberg 状態からのイオン化に関する計算結果を示した。

算結果を、各分子軸分布の形状とあわせて図 4-21 に示す。図 4-21(a)に示した白丸は、各 Rydberg 状態で、計算に使用された分子軸分布をなす状態から観測された光電子角度分布



を示す。図 4-21(c)に示すように光電子角度分布の異方性の値、特に $b_2$  及び $b_4$  は、分子軸分布の異方性によって大きく変化する。一重項  $3s$ 、 $3p_z$  Rydberg いずれの状態からの光電子角度分布にも、分子軸整列された時に特徴的な構造が現れた。

#### 4-5-5 イオン化動力学に関する考察

[1+1'] REMPI からの光電子散乱の場合と同様に、まずイオン化遷移行列要素の対称性から光電子部分波について議論する。イオン状態とRydberg 状態との間は Franck-Condon 的に対角な遷移が起これと考えられ、遷移の始状態と終状態とで振動の対称性は同じである。イオン状態及び $^1R$   $3s$ 、 $3p_z$  Rydberg 状態の対称性はそれぞれ  $A_g$ ,  $A_g$ ,  $B_{1u}$  であり、双極子 $m_l$ の対称性は平行遷移( $q=0$ )の時 $b_{3u}$ 、垂直遷移( $q=\pm 1$ )の時 $b_{1u}$ ,  $b_{2u}$  である。これらの直積が全対称となるためには、光電子部分波の対称性は以下のようなにならない。

##### $3s(A_g)$ Rydberg 状態

平行遷移  $m_l$  の対称性  $b_{3u}$   $\rightarrow j_{ll}^{\Gamma}(\vec{k})$  の対称性  $b_{3u}$

垂直遷移  $m_l$  の対称性  $b_{1u}, b_{2u}$   $\rightarrow j_{ll}^{\Gamma}(\vec{k})$  の対称性  $b_{1u}, b_{2u}$

##### $3p_z(B_{1u})$ Rydberg 状態

平行遷移  $m_l$  の対称性  $b_{3u}$   $\rightarrow j_{ll}^{\Gamma}(\vec{k})$  の対称性  $b_{2g}$

垂直遷移  $m_l$  の対称性  $b_{1u}, b_{2u}$   $\rightarrow j_{ll}^{\Gamma}(\vec{k})$  の対称性  $a_g, b_{3g}$

さらにこれらのイオン化現象を定量的に理解するためには、2-2 節で示したイオン化動力学因子(遷移双極子強度、位相シフト)を求める必要がある。しかし現実の系で全てのイオン化動力学因子を実験から決定することは事実上不可能であり、有限個の部分波で展開をうち切り、光電子散乱現象を記述する必要がある。まず散乱波動関数の展開に含むべき部分波の構成について考察する。先に述べたように $^1R$   $3s$  Rydberg 状態では $b_{3u}$ ,  $b_{1u}$ ,  $b_{2u}$  対称性の部分波、 $^1R$   $3p_z$  Rydberg 状態では $b_{2g}$ ,  $a_g$ ,  $b_{3g}$  対称性の部分波で構成される。補追 2-C に示されたように、前者の $u$  対称性の部分波には奇数の $l$ を持つ $p, f, h, \dots$ 波が基底関数に含まれ、後者の $g$  対称性の部分波には偶数の $l$ を持つ $s, d, g, \dots$ 波が含まれている。これは原子様軌道のイオン化

表 4-8：各 Rydberg 状態に生成される部分波  $l, l'$  と それらのコヒーレントな和により生成する光電子角度分布の次数  $L$  との関係。表に示した数値が次数  $L$  を表す。

$3s$	$1(p)$	$3(f)$	$5(h)$	$7(j)$	$l$
$1(p)$	<b>0, 2</b>	<b>2, 4</b>	4, 6	6	
$3(f)$	<b>2, 4</b>	0, 2, 4, 6	2, 4, 6	4, 6	
$5(h)$	4, 6	2, 4, 6	0, 2, 4, 6	2, 4, 6	
$7(j)$	6	4, 6	2, 4, 6	0, 2, 4, 6	
$l'$					

$3p_z$	$0(s)$	$2(d)$	$4(g)$	$6(i)$	$l$
$0(s)$	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	6	
$2(d)$	<b>2</b>	<b>0, 2, 4</b>	2, 4, 6	4, 6	
$4(g)$	<b>4</b>	2, 4, 6	0, 2, 4, 6	2, 4, 6	
$6(i)$	6	4, 6	2, 4, 6	0, 2, 4, 6	
$l'$					

に関する選択則  $\Delta l = \pm 1$  の拡張として、 $\Delta l = 1 \pm 2n$  ( $n$  は整数)と表現可能である。第 2 章で議論した式(2.35)の 3- $j$  symbol の三角条件から、 $L$  次の異方性に寄与する光電子部分波の軌道角運動量  $l$  は、 $|l - l'| \leq L \leq l + l'$  の関係を満たす。光電子角度分布が  $L=6$  までの次数で表される場合について、これらの関係を表 4-8 にまとめた。表 4-7 に示した  $a_{KL0}$  の値は、異方性の次数  $L$  が増大するに従って値が減少し、6 次の異方性の寄与は他に比べて非常に小さいことがわかる。この観測結果と表 4-8 から、 $3s$  Rydberg 状態からの光電子散乱は主に  $p, f$  波による部分波展開で表され、また  $3p_z$  Rydberg 状態からの光電子散乱は主に  $s, d, g$  波で表されることが分かる。分子軸射影の量子数まで考慮すると  $3s$  Rydberg 状態のイオン化による部分波は  $ps, pp, fs, fp, fd, ff$  波の 6 個、 $3p_z$  Rydberg 状態のイオン化では 9 個の部分波を補追 2-C で述べた対称性の要請に沿って表現し直す必要がある。これらの部分波が関与するイオン化動力学を完全に解析するためには、 $3s$  Rydberg 状態からのイオン化の場合は遷移双極子、位相シフトあわせて 10 個、 $3p_z$  Rydberg 状態からのイオン化の場合は 16 個の動力学因子を決定すれば良い。

しかし、本研究で求めたイオン化動力学に關与する変数  $a_{KL0}$  ( $b_{KL}$ ) は 6 個であり、これら全てを決定することは数学的に不可能である。

イオン化を「完全に」解明するためには、本研究からさらに進んだ観測が必要である。より多くの変数  $a_{KL0}$  を実験的に決定することができれば、完全実験に迫ることができる。観測例として、さらに高度の次数 (6 次、8 次...) を持つ分子軸整列を多光子 (3, 4, ...) 励起により生成すれば、より多くの変数  $a_{KL0}(b_{KL})$  の決定が可能となる。例えば 4 次の分子軸整列を持つ状態からは 6 個の  $a_{KL0}$  しか決定出来なかったが、それを 6、8 次とした場合決定可能な変数の数は 8、10 個となる。また本研究では励起光とイオン化光との偏光を平行としたため、系の円筒対称性から分子軸分布の  $f$  依存性は存在しない。これは逆 Abel 変換により散乱光電子の三次元分布の断層像を得るための条件である。しかし逆 Abel 変換を介さず直接断層像を得ることができれば、偏光配置を変えた観測により分子軸分布の  $f$  依存性を発生させることができる。その依存性から変数  $a_{KLQ}$  の数は増大し ( $Q = 0$  の条件が消えるため)、全ての動力学因子が決定される可能性がある。

#### 4-5-6 まとめ

ピラジンの  $S_1(^1B_{3u}; np^*)$  状態ゼロ振動準位經由[1+2'] REMPI 過程による時間分解光電子画像観測から、光電子エネルギー分布及び角度分布の時間発展に現れる回転波束の影響や、各電子状態からのイオン化動力学について考察を行った。回転波束の影響は光電子強度、角度分布の時間発展共に強く現れ、82 ps 周期の変動が観測された。これら実験的に得られた時間発展を、第 2 章で述べた理論式を用いた数値計算により再現し、定性的に分子軸系での光電子散乱現象について説明した。イオン化動力学因子の完全決定には、さらに他の偏光配置及びイオン化経路による観測が必要であり、残された課題である。

またこのイオン化過程で観測される物理量は、經由する中間 Rydberg 状態の性質に強く影響され、 $S_1$  状態の電子的な性質を観測することは不可能である。しかしその事実を積極的に用いることによって、本研究で新たな Rydberg 状態の分光手法を開発し、特にピラジン三重

項 Rydberg 状態の観測及びその電子状態の帰属を行うことができた。

また本節で述べた結果の中で、電子状態間遷移 (項間交差) により占有された三重項状態から発生する光電子の強度及び角度分布の時間発展にも回転波束の影響が観測された。これは、項間交差過程で回転準位間のコヒーレンスが保存されていることを示唆する。Born-Oppenheimer 近似内では核と電子の運動が分離されるため、これは特別な現象ではない。しかし、ピラジンの  $T_1$  状態のような非発光性状態の観測はイオン化に頼るしかなく、また通常のイオン強度観測から  $T_1$  状態上の回転波束運動のみを分離して観測することは難しい。本研究では時間分解光電子画像観測法を用いた、 $S_1$  状態からのイオン化信号から完全に分離した観測によって、 $T_1$  状態での回転波束運動を検出することに成功した。第 5 章では、スピン軌道相互作用の回転状態依存性を厳密に考慮した、分子固有状態理論に基づく計算を行い、観測された現象の再現を試みる。

## 4-6 総括

本章では時間分解光電子画像観測法をピラジンの  $S_1$  状態經由多光子共鳴イオン化に適用し、光電子強度及び角度分布の時間発展に見られる回転波束運動の影響を測定し、それを数値計算により再現した。光電子エネルギー分布については、 $S_1$  状態やイオン化過程で經由する Rydberg 状態と、イオン状態との Franck-Condon 重なりに関する考察からその解釈を行い、既に行われていた分光学的研究との比較を行った。Rydberg 状態とイオン化状態がほぼ同じイオンコア構造を持つことを利用した、新規の Rydberg 状態分光の手法を開発し、Rydberg 状態の項値を波長の掃引を必要とせず簡便に観測することが可能となった。その測定によって、電子基底状態からの VUV 吸収スペクトルなどではスピン反転が伴うため観測が困難な三重項 Rydberg 状態の検出に成功し、主量子数 3 の Rydberg 状態では、 $np^*$  価電子状態に比べて  $S-T$  エネルギー差が小さいことが分かった。

光イオン化に現れる回転波束の影響を詳細に検討することによって、その効果は[1+1'] REMPI による光電子角度分布の時間発展、及び[1+2'] REMPI による光電子強度、角度分布

の時間発展に顕著に現れることが明らかとなり、その理由について考察を行った。特に光電子角度分布は光電子の絶対強度に依存しないため、レーザー強度や分子線強度のふらつきに影響を受けにくく、回転波束に関する弱い効果をも敏感に観測することが可能である。

このような光電子角度分布は光イオン化動力学に強く依存する物理量である。しかしイオン化動力学は本来分子固定系で定義されるため、実験室系で観測された光電子角度分布からは直接その動力学について知ることはできない。そこで短パルスレーザーによるコヒーレント励起から、分子軸整列つまり疑似的分子固定状態を発生させた。そのような状態で観測された光電子角度分布には構造が現れ、定性的にはあるがイオン化動力学について理解することができた。分子軸整列の度合いを強めるに従って、光電子角度分布の特徴的な構造がさらに強く現れ、分子固定系での分布に漸近する様子が観測及び計算結果から示された。

多光子過程を用いて強く分子軸整列された状態を発生させれば、LF-PAD はさらに分子軸系での光電子角度分布に近づく。高強度のレーザー照射による強光子場下では、電子基底状態における非共鳴ポンプダンプ過程によるラビ振動の回数に依存した、高次の分子軸整列が生成される可能性がある。単純に  $n$  光子過程で  $\cos^{2n} \theta$  分布が生成されたとすると、その軸分布の角度幅は  $w = 2 \arccos(0.5^{1/2n})$  と表される[30]。1、2 光子励起の場合、生成される軸分布の角度幅はそれぞれ  $90^\circ$ 、 $65.5^\circ$  程度であるが、例えば 10 光子過程の場合  $30.0^\circ$ 、20 光子過程の場合  $21.3^\circ$  とその角度幅は狭まり、分子固定系へと漸近する。但し気相分子における多光子過程では非共鳴多光子イオン化が容易に起こるため、その過程を抑制して非共鳴ラビ振動過程を優先するための実験条件は厳しいと考えられる。

次章では、本章で観測された  $T_1$  状態上での回転波束運動を、スピン軌道相互作用を摂動項とした分子固有状態の数値計算により再現し、項間交差による回転準位間の位相関係 (コヒーレント) の変化に関する考察を行う。

#### 第4章参考文献

- [1] K. K. Innes, J. P. Byrne, and I. G. Ross, *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 125, (1967).
- [2] K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492, (1988).
- [3] Y. Udagawa, M. Ito, and I. Suzuka, *Chem. Phys.*, **46**, 237, (1980).
- [4] R. C. Lord, A. L. Marston, and F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **9**, 113, (1957).
- [5] I. Yamazaki, T. Murao, T. Yamanaka, and K. Yoshihara, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 395, (1983).
- [6] R. E. Turner, V. Vaida, C. A. Molini, J. O. Berg, and D. H. Parker, *Chem. Phys.*, **28**, 47, (1978). ; A. Goto, M. Fujii, and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 407, (1987).
- [7] C. Fridh, L. Åsbrink, B. Ö. Jonsson, and E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **8**, 101, (1972).
- [8] R. Scheps, D. Florida, and S. A. Rice, *J. Mol. Spectrosc.*, **44**, 1, (1972).
- [9] I. C. Walker and M. H. Palmer, *Chem. Phys.*, **153**, 169, (1991).
- [10] T. Suzuki, L. Wang, and H. Kohguchi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 4859, (1999). ; L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Faraday Discuss.*, **113**, 37, (1999).
- [11] J. L. Knee, F. E. Doany, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1042, (1985).
- [12] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715, (1968). ; F. Lahmani, A. Tramer, and C. Tric, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4431, (1974).
- [13] P. M. Felker and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 221, (1986).
- [14] C. Riehn, A. Weichert, and B. Brutschy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1873, (2000). ; C. Riehn, A. Weichert, U. Lommatzsch, M. Zimmermann, and B. Brutschy, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3650, (2000).
- [15] N. F. Scherer, L. R. Khundkar, T. S. Rose, and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6478, (1987).
- [16] L. Zhu and P. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2322, (1993).
- [17] A. Goto, M. Fujii, and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2268, (1987).

- [18] S. Hillenbrand, L. Zhu, and P. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **92**, 870, (1990).
- [19] M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 98, Revision A.5; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA*, (1998).
- [20] P. M. Felker and A. H. Zewail, in *Jet spectroscopy and molecular dynamics* (Eds.: J. M. Hollas, D. Phillips), Blackie Academic & Professional, London, pp. 222, (1995).
- [21] K. L. Reid and J. G. Underwood, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3643, (2000). ; J. G. Underwood and K. L. Reid, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1067, (2000).
- [22] J. L. Tomer, K. W. Holtzclaw, D. W. Pratt, and L. H. Spangler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1528, (1988).
- [23] G. Fischer, *Can. J. Chem.*, **71**, 1537, (1993).
- [24] P. Kok, E. J. J. Groenen, P. W. van Amersfoort, and A. F. G. van der Meer, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2984, (1997).
- [25] P. Weber and J. R. Reimers, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9830, (1999).
- [26] R. J. Le Roy, *Level 7.4, University of Waterloo, Ontario*, (2001)
- [27] N. Chandra, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **20**, 3405, (1987). ; N. Chandra, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **20**, 3417, (1987). ; N. Chandra and M. Chakraborty, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6382, (1991).
- [28] N. A. Cherepkov and G. Schonhense, *Europhys. Lett.*, **24**, 79, (1993). ; V. V. Kuznetsov, N. A. Cherepkov, and G. Raseev, *J. Phys.: Condes. Matter*, **8**, 10327, (1996). ; V. V. Kuznetsov, N. A. Cherepkov, G. H. Fecher, and G. Schonhense, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9997, (1999). ; V. V. Kuznetsov, N. A. Cherepkov, G. H. Fecher, and G. Schonhense, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7180, (2002).
- [29] K. L. Reid, T. A. Field, M. Towrie, and P. Matousek, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1438, (1999).
- [30] J. H. Posthumus, J. Plumridge, M. K. Thomas, K. Codling, L. J. Frasinski, A. J. Langley, and P. F. Taday, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, L553, (1998).





## 第 5 章

ピラジンの  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差における  
回転核波束減衰の理論的考察

## 5-1 序論

ピラジンの  $S_1(np^*)$  状態は、複数の三重項状態(dark states)から強いスピン軌道相互作用により摂動を受ける。2-4-2 節で述べたように、この相互作用は「中間的な分子の強い相互作用を持つケース」[1]に属し、 $S_1$  状態の減衰は二重指数関数として式(2.67)で表される。

Frad らは  $S_1$  状態の各振動準位について蛍光及び燐光減衰の実時間観測を行い、ゼロ振動準位からの蛍光に、励起直後 10 ns 以内で鋭く減衰する成分と、その後続く 200 ns 程度の遅い減衰が現れることを示した[2]。二成分の強度比から  $A_+ / A_- = N \sim 10^3$  と決定されたが、時間分解能が充分でなく、速い減衰成分が項間交差によるか非共鳴な光散乱によるかを判別することができなかった。McDonald らは、ピコ秒レーザーを用いた単一光子計測法による蛍光減衰の観測により、二成分指数減衰を明確に観測し、速い成分の減衰時定数  $t_+ = 125$  ps と強度比  $A_+ / A_- = N \sim 560$  を決定した[3]。これらの測定値から、 $S_1$  状態と相互作用する  $T_1$  状態の振動状態密度は  $r = N t_+ / p \hbar = 4,200 / \text{cm}^{-1}$  と推定されたが、 $T_1$  状態の振動エネルギー  $4056 \text{ cm}^{-1}$  で計算された振動状態密度はわずか  $180 / \text{cm}^{-1}$  であり、実測と計算との間の大きな差が問題となった。彼らは、スピン軌道相互作用により結合しうる回転状態が複数存在し、実効的な振動回転状態数が増えるためにこの差異が生じると提案し、蛍光減衰曲線の回転状態依存性の観測の必要性を説いた。Felker と Zewail はさらに時間分解能を向上して ( $\Delta t \sim 15$  ps) 同様な観測を行い、 $t_+ = 110$  ps、 $A_+ / A_- = N \sim 19.5$  を得た[4]。彼らは分子線中の回転冷却されたピラジンを用いたが、McDonald らは高い  $J$  まで回転状態が分布する室温条件のガスセルで観測を行った。これら回転分布の異なる観測で  $t_+$  は殆ど変化せず、 $A_+ / A_-$  のみ強く変化しており、これは回転準位により相互作用する状態数  $N$  が変化することを示す。

Saigusa と Lim は周波数分解能を向上させた実時間観測により  $S_1$  状態の各回転準位からの蛍光減衰を観測し、 $A_+ / A_-$  の  $J$  依存性を決定した[5]。少なくとも  $J > 5$  の領域では  $A_+ / A_-$  が  $J$  に比例して増大した。さらに Lorincz らはこの回転依存性をピコ秒レーザーにより観測し、 $t_+$  は  $J$  に依存せず、強度比にのみ  $A_+ / A_- \sim 0.3(2J + 1)$  と  $J$  依存性が認められることを示した[6]。これらの結果を踏まえ、Matsumoto らは  $S_1$  状態のある回転準位  $J$  とスピン軌道

相互作用を介して結合可能な  $T_1$  状態の振動回転準位の数进行計算し、減衰曲線の  $J$  依存性の解析を行った[7]。対称コマ分子の項間交差の選択律  $DK = \pm 1$  を満たすとき、実験結果は再現されなかったが、この選択律を破り全ての  $K$  準位への遷移が可能とした時、結合する三重項状態数の  $J$  依存性  $N = A_+ / A_- \propto 2J + 1$  が再現された。

状態数  $N$  を直接決定するために、van der Meer らはリング色素レーザーを用いた超高周波数分解測定による、分子固有状態の観測を行った[8]。分解能約 35 MHz のレーザーを用いて、 $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の  $0_0^0$  バンドに属する  $P(1)$  枝の周辺でスペクトルを観測したところ、12 本の吸収線が観測された。 $P(1)$  枝では、 $S_1$  状態の  $J = K = M = 0$  の回転準位にのみ励起される。12 本に分離された吸収線は、単一の  $S_1$  の振動回転準位が離散的な複数の  $T_1$  振動回転準位と相互作用し、分子固有状態を形成していることを示唆する。さらにドップラー限界まで分解能を向上させた観測から、最低 36 個の分子固有状態がこのゼロ次回転準位について存在することが確認された[9]。 $J = 3$  までのより高い回転準位[10]、もしくは振動励起状態[11]においてもこのような分子固有状態の観測が行われ、さらには磁場下での測定から Zeeman 相互作用による分子固有状態の分裂の観測が行われている[12]。観測された分子固有状態スペクトルから Lawrance と Knight の開発した手法“Direct deconvolution method”[13]を用いて、ゼロ次の  $T_1$  準位のエネルギー位置と、各準位の  $S_1$  状態とのスピン軌道相互作用の大きさが解析された。表 5-1 に、各研究から決定された結果をまとめた。

Amirav と Jortner は時間分解及び周波数分解測定の結果を総括し、単一振動回転準位と相互作用する  $T_1$  ゼロ準位の数について考察を行った[14]。 $A_+ / A_- \sim a(2J + 1)$  と  $J$  依存性を仮定したとき、時間分解測定から決定された比例定数は  $a = 0.15 \sim 0.3$  [3, 5-7, 15]であるのに対し、周波数分解測定からは  $a = 12 \sim 15$  [8]と求まり、両者は一致しない。彼ら自身も蛍光量子収率の  $J$  依存性から  $a = 16$  ( $J = 5 \sim 22$ )と決定し、時間分解観測との差異を問題とした。Medvedev と Pratt による考察[16]では、非共鳴光散乱が蛍光減衰曲線に混ざって観測された結果、各測定から異なる  $A_+ / A_-$  の値が得られたと推論しているが、未だこの問題は完全に解決されていない。

表 5-1：各観測から求まった、 $S_1$  状態と相互作用する  $T_1$  状態の状態密度とそのスピン軌道相互作用エネルギー。それぞれ観測された値の平均値を示す。

		$\bar{F}$ [GHz <sup>-1</sup> ]	$\bar{V}$ [GHz]
Van Herpen, <i>et al.</i> [9]	$P(1); J = K = 0$	4.8	0.04 ~ 0.5
Siebrand, <i>et al.</i> [10]	$J = 0 \sim 3$	9.8	0.107
Yamamoto, <i>et al.</i> [12]			0.187
de Haag and Meerts[11]	$6a^1$ vib. state	6.5	0.178
McDonald, <i>et al.</i> [3]	Time-domain	140	0.038
Felker and Zewail[4]	Time-domain	4.3	0.23

本研究で取り上げた測定結果にみられた回転波束の影響は、第 4 章で述べたように光学的に励起された  $S_1$  状態のイオン化による観測量だけでなく、 $T_1$  状態からの光電子にも現れた。これは項間交差過程で、回転準位間のコヒーレンスが保存していることを示唆する。しかし  $T_1$  状態からの観測量には、 $S_1$  状態に比べて弱い回転波束依存性しか現れず、回転準位間の位相関係が変化していることがわかった。そこで本章では、2-4 節で述べた理論式を用いて、回転項を露わに含んだスピン軌道相互作用演算子による分子固有状態の数値計算を行い、さらにその分子固有状態群からの蛍光減衰及び分子軸分布の時間発展の計算を行った。計算と実測との比較から、項間交差過程における回転状態の寄与を明らかにする。

## 5-2 観測結果

時間分解光電子画像観測法により  $S_1$  ゼロ振動状態經由  $[1+2']$  REMPI で観測された、 $\text{Ion} \leftarrow {}^1R\ 3s\ ({}^1A_g)\ \text{Rydberg} \leftarrow S_1$ 、 $\text{Ion} \leftarrow {}^3R\ 3s\ ({}^3A_g)\ \text{Rydberg} \leftarrow T_1 \xleftarrow{ISC} S_1$  各イオン化経路から発生する光電子強度の時間発展を、図 5-1(a)に示す。4-5 節で述べたように、 $S_1$  及び  $T_1$  状態の減衰及び立ち上がりに対応する時間変化に加えて、82 ps 周期で現れる再帰構造が観測された。これは  $S_1$  及び  $T_1$  状態に生成された回転波束の影響が光電子強度の変動として現れたもので、光学励起により生成された  $S_1$  状態だけでなく、項間交差によって占有され

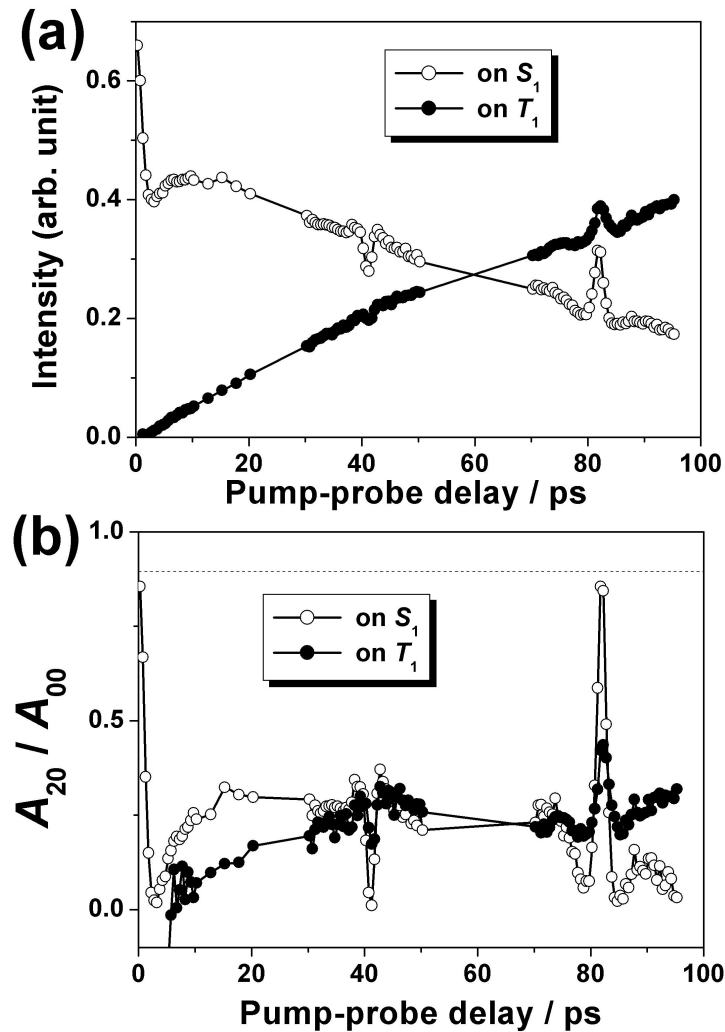


図 5-1 : (a)  $S_1$  状態ゼロ振動準位經由、 $[1+2']$  REMPI で観測された光電子強度の時間発展。白丸、黒丸はそれぞれ一重項及び三重項  $3s$  Rydberg 状態を經由したイオン化により観測された光電子強度を指す。(b) 光電子強度から計算された、 $S_1$  及び  $T_1$  状態上での分子軸の整列因子  $A_{20}(t)/A_{00}$  の時間発展。点線は  $\cos^2 q$  分布の時の分子軸整列の値を示す。

た  $T_1$  状態でもその影響が現れた。また再帰時間での回転波束つまり分子軸整列は、項間交差を経ることにより  $T_1$  状態上では  $S_1$  状態上での強度に比べて減少した。

この現象をより定量的にみるために、光電子強度の時間変化の観測結果から  $S_1$  及び  $T_1$  状態上での分子軸分布の整列因子、 $A_{20}(t)/A_{00}$  の時間発展を求めた。この因子は、分子軸

分布を  $P(\mathbf{q}; t) = A_{00} Y_{00}(\mathbf{q}, f) + A_{20}(t) Y_{20}(\mathbf{q}, f)$  と球面調和関数で展開したときの係数である。

4-5-3 節の式(4.13b)で示したように、3s Rydberg 状態を経由したイオン化で観測される光電子強度  $I(t)$  と  $A_{20}(t)/A_{00}$  との関係は以下のように表される。

$$\begin{aligned} I(t) &= I_{ISC}(t) \left[ a_{000} \left\{ A_{00} + \left( \frac{2}{\sqrt{5}} \right) A_{20}(t) \right\} + a_{200} \left\{ \left( \frac{2}{\sqrt{5}} \right) A_{00} + \left( \frac{11}{7} \right) A_{20}(t) \right\} \right] \\ &= A I_{ISC}(t) \left[ \left\{ 1 + \left( \frac{2}{\sqrt{5}} \right) a_{200} \right\} + \frac{A_{20}(t)}{A_{00}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{5}} + \left( \frac{1}{7} \right) a_{200} \right\} \right] \end{aligned} \quad (5.1)$$

ここで  $a_{000}$ 、 $a_{200}$  はそれぞれイオン化動力学に依存する因子であり  $a_{000} = 1$  と規格化した。また  $I_{ISC}(t)$  は項間交差による占有数の減衰または立ち上がりを表す指数関数であり  $A$  は比例定数を表す。この式を  $A_{20}(t)/A_{00}$  について解くと

$$\frac{A_{20}(t)}{A_{00}} = \left\{ \frac{I(t)}{A I_{ISC}(t)} - \left( 1 + \frac{2a_{200}}{\sqrt{5}} \right) \right\} / \left( \frac{2}{\sqrt{5}} + \frac{11a_{200}}{7} \right) \quad (5.2)$$

となる。図 5-1(b)に、光電子強度の観測結果から得られた  $A_{20}(t)/A_{00}$  の時間発展を示す。Rydberg 状態では、スピン反転によるイオン化動力学の違いが顕著ではないと予測されるため、変数  $a_{200}$  は4-5-3 節で一重項 3s Rydberg 状態からのイオン化で求めた値  $-0.16$  を、三重項状態からのイオン化でも同じ値をとると仮定して用いた。 $S_1$  状態上の分子軸整列は、回転波束の再帰時間に限界値である  $2/\sqrt{5}$  まで上昇するのに対し、 $T_1$  状態ではその半分弱までしか上昇しない。次節以降では、図 5-1(b)で見られた位相緩和に伴う回転波束強度の減衰について、分子固有状態の描像に基づいた数値計算から再現を試みる。

## 5-3 分子固有基底による項間交差の記述

### 5-3-1 スピン軌道相互作用

2-4-3 及び 2-4-4 節で述べた分子固有状態を、ピラジンの  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差に対して具体的に適用する。式(2.71)で示したスピン軌道相互作用の式を再掲すると

表 5-2 : 左) ピラジンの  $S_1 - T_1$  スピン軌道相互作用による遷移の選択律。

右) ピラジンの  $S_1 \leftarrow S_0$  光学遷移の選択律。

$S_1$		$T_1$		$S_0$	$S_1$	Branch
Parity $t$		Parity $t'$	$D N$	Parity $t$	Parity $t'$	$D J$
+		+	0	+	+	$\pm 1 (P, R)$
	$\rightarrow$	-	$\pm 1$		-	0 ( $Q$ )
-	ISC	+	$\pm 1$	-	+	0 ( $Q$ )
		-	0		-	$\pm 1 (P, R)$

$$\begin{aligned}
 V_{tK}^{it'N'K'} &= \langle \Gamma_{S_1}; \nu=0; S=0, \Sigma=0; t JPM | \hat{H}_{SO} | \Gamma_{T_1}; \nu'_i; t' N' J' K', S'=1, M' \rangle \\
 &= \frac{\langle 0 | \nu_i \rangle f_P f_{K'}}{2} \sum_{\Sigma'} (-1)^{K'+\Sigma'} \sqrt{2N'+1} \begin{pmatrix} J & 1 & N' \\ P & \Sigma' & -K' \end{pmatrix} \\
 &\quad \times \left[ (-1)^{J-1} \langle \Gamma_{S_1}; 00 | \hat{H}_{SO} | \Gamma_{T_1}; 1\Sigma' \rangle + t t' (-1)^{N'} \langle \Gamma_{S_1}; 00 | \hat{H}_{SO} | \Gamma_{T_1}; 1-\Sigma' \rangle \right]
 \end{aligned} \quad (5.3)$$

となり、各量子数については既に 2-4-3 節で説明した。プライムの無い量子数は  $S_1$  状態の、プライム付きの量子数は  $T_1$  状態の量子数を表す。まず、この式に含まれる相互作用項  $\langle \Gamma_{S_1}; 00 | \hat{H}_{SO} | \Gamma_{T_1}; 1\Sigma \rangle$  に関する考察を行う。Kokai と Azumi は、ピラジン  $T_1$  状態の三つのスピン副準位からの燐光スペクトルを観測し、 $T_y(B_{2g})$  のスピン状態が他に比べて圧倒的に遷移強度が強いことを示した[17]。また Burland と Schmidt は対称性の考察から、 $T_y$  スピン副準位のみ  $S_1$  状態とのスピン軌道相互作用に顕著な寄与を及ぼすと結論している[18]。分子軸を  $x$  軸と平行に採った時、 $T_x$  状態は  $S=0$ 、 $T_y$  及び  $T_z$  状態は  $S=\pm 1$  の量子数でそれぞれ表される。そこで Medvedev と Pratt が行ったように、

$$\langle \Gamma_{S_1}; 00 | \hat{H}_{SO} | \Gamma_{T_1}; 1\Sigma \rangle = -\Sigma \mathbf{u}_{SO} \quad (5.4)$$

とスピン軌道相互作用を表す[19]。 $\mathbf{u}_{SO}$  は、ピラジン  $S_1 \rightarrow T_1$  間のスピン軌道相互作用定数を表す。これを用いて式(5.3)を書き直すと

$$V_{tK}^{it'N'K'} = \frac{\mathbf{u}_{SO} \langle 0 | \nu_i \rangle f_P f_{K'}}{2} \sum_{\Sigma'=\pm 1} (-1)^{J+K'+1} \Sigma' \sqrt{2N'+1} \begin{pmatrix} J & 1 & N' \\ P & \Sigma' & -K' \end{pmatrix} (1+II') \quad (5.5)$$

と表される。ここで  $I = t(-1)^N$  とし、スピン軌道相互作用が値を持つためには  $\Delta I = 0$  を満たす必要がある。スピン軌道相互作用に関する回転選択律を表 5-2 にまとめた。

### 5-3-2 分子固有状態計算に含まれる変数

2-4-3 節でも議論したが固有方程式、

$$\begin{pmatrix} E_{tJK} & \cdots & V_{tJK}^{it'N'K'} & \cdots \\ \vdots & \ddots & & 0 \\ V_{tJK}^{it'N'K'} & & E_{it'N'K'} & \\ \vdots & 0 & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n^{tJK} \\ \vdots \\ b_n^{it'N'K'} \\ \vdots \end{pmatrix} = E_n^{tJK} \begin{pmatrix} a_n^{tJK} \\ \vdots \\ b_n^{it'N'K'} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

を解く際、いくつかの物理量を仮定する必要がある。各ゼロ次状態の寿命  $g^{-1}$  は今考えている時間スケール  $\sim 100$  ps に比べて充分長いため、本節で行う計算では無視した。ここでは他の変数 振動状態間の Franck-Condon 因子  $\langle 0 | v_i \rangle$ 、スピン軌道相互作用定数  $u_{SO}$ 、ゼロ次  $T_1$  状態のエネルギー  $E_{it'N'K'} = E_{T_1}^{ele} + E_{t'N'K'}^{rot} + E_i^{vib}$  について考察する。

#### a) Franck-Condon 因子とスピン軌道相互作用定数

$S_1$  状態の単一の振動回転準位は、複数の  $T_1$  状態の振動回転準位と相互作用して分子固有状態を形成する。式(5.5)で示されたスピン軌道相互作用演算子  $V_{tJK}^{it'N'K'}$  に含まれる  $S_1 - T_1$  間 Franck-Condon 因子  $\langle 0 | v_i \rangle$  は、 $T_1$  状態の振動準位  $i$  の変数である。しかし  $T_1$  状態の各固有振動を基準座標としたポテンシャル形状に関する情報が無いため、正確な値を各  $i$  について得ることはできない。

一方スピン軌道相互作用定数  $u_{SO}$  は、 $S_1 - T_1$  電子状態間の相互作用を表す定数であり振電相互作用を考えない場合、振動回転状態には依らない。しかし電子状態計算や実験からピラジン  $S_1 - T_1$  電子状態間のスピン軌道相互作用定数が得られた例はない。また高分解能観測により van Herpen らが決定した相互作用の強さ[9]は、Franck-Condon 因子とスピン軌道相互作用、さらに回転状態間のベクトル結合の要素が全て掛け合わされており、本研究の計



算に使用することはできない。そこで本章で述べる計算は、次のような仮定及び手順のもとで行われた。

全ての  $T_1$  状態の振動準位  $i$  は  $S_1$  状態のゼロ振動準位と、同じ Franck-Condon 因子を持つとする

$V = \mathbf{u}_{SO} \times \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle$  を変数として、 $S_1$  状態の占有数減衰曲線を計算する。次に議論する振動状態密度  $r$  と併せて、蛍光減衰曲線の実験結果 ( $t \sim 110$  ps) を再現する値を決定する。

この手順で決定された値  $V$  を用いて分子軸分布の時間発展の計算を行う

#### b) ゼロ次 $T_1$ 状態のエネルギー

次にもう一つの変数である、 $T_1$  状態の振動回転エネルギーの設定方法について述べる。エネルギー  $E_{it'N'K'} = E_{T_1}^{ele} + E_{t'N'K'}^{rot} + E_i^{vib}$  のうち振動エネルギー  $E_i^{vib}$  は参考にする資料がないため任意に設定する必要がある。そこで  $S_1$  状態のゼロ振動準位近辺に、数百  $\text{cm}^{-1}$  のエネルギー幅で完全に無秩序に  $T_1$  状態の振動準位を発生させた。この時振動状態密度  $r$  を指定する必要があるが、これは先程述べたように  $S_1$  状態の減衰曲線の計算結果が実測を再現する値を選んだ。一方回転エネルギー  $E_{t'N'K'}^{rot}$  は、相互作用する  $S_1$  状態の回転準位  $|t JKM\rangle$  との間、の選択律に従って決定される。即ち回転量子数  $N'$  とパリティ  $t'$  について表 5-2 に示した選択律を満たし、射影量子数  $K$  と  $M$  については  $K' + \Sigma' = K$  及び  $M' = M$  で定まる選択律を満たす状態と結合する。各振動準位に対してこれらの選択律を満たす回転状態のエネルギー  $E_{t'N'K'}^{rot} = B' N'(N'+1) + (C' - B') K'^2$  を計算し、 $T_1$  状態の様々な振動回転準位のエネルギー位置を決定した。ここで  $B'$ 、 $C'$  は回転定数を表す。

エネルギー計算に関連して、数値計算上二つの問題点が残される。一つはこのように生成させた  $T_1$  状態の振動回転準位は、無限に広いエネルギー領域に存在する。しかし実際数値計算を行う上で、どの程度のエネルギー領域まで含めて行列の対角化を行うかを決定する必要がある。この判断については、次節で  $S_1$  状態の減衰曲線を計算する際に議論するが、考

慮するエネルギー領域を狭くすると計算された減衰曲線が指数関数を示さない傾向があり、ある程度広い領域に存在する  $T_1$  状態の振動回転準位を含めて分子固有状態を決定しなくてはならない。

他の一つは回転定数に関する問題である。回転定数の変化に伴う回転波束、特に再帰時間が変化する様子は、Baskin と Zewail によって *trans*-stilbene + He クラスターの光解離で観測されている[20]。彼らの観測では解離に伴う大きな構造変化が生じるため、回転定数及びそれに依存する再帰時間は顕著に変化した。本研究で取り扱った  $S_1 - T_1$  状態間の位相緩和の場合、それぞれの電子状態の振動基底状態における回転定数は  $S_1$  状態で  $A = 6.107$  GHz,  $B = 6.086$  GHz,  $C = 3.049$  GHz[21]、また  $T_1$  状態で  $A = 6.356$  GHz,  $B = 5.876$  GHz,  $C = 3.028$  GHz[22] と約 5 % ほど回転定数が変化しており、2 ~ 3 ps 程度回転波束運動の再帰時間が変化する可能性がある。但し両者の動力学の環境は大きく異なる。*trans*-stilbene + He クラスターの光解離の観測では、解離余剰エネルギーがわずか  $35\text{ cm}^{-1}$  しか存在しないため振動基底状態の解離生成物のみ存在し、回転波束の再帰時間が単一の回転定数に依存するため、再帰時間のシフトが容易に観測された。一方本研究で取り扱ったピラジンの  $S_1 - T_1$  状態間の位相緩和の場合、 $T_1$  状態の有する大きな振動エネルギー  $4056\text{ cm}^{-1}$  のために多数の振動状態への遷移が起こり、各振動状態での平衡構造の違いから回転定数変化の効果が相殺する可能性がある。本研究での観測結果には再帰時間のシフトは観測されなかった。以上を考慮して本節の計算では、 $T_1$  状態での回転定数は全ての振動準位で  $S_1$  状態のゼロ振動準位と等しいと仮定した。確認のため、回転定数を  $T_1$  の各振動準位についてランダムに変化させた計算も行ったが、結果に大きな差異は得られなかった。

### 5-3-3 $S_1$ 状態の占有数減衰の計算

#### a) ローレンツ型分布関数を用いた計算

前節でも述べたように、分子固有状態を計算する際、 $S_1$  状態のゼロ次準位と相互作用する  $T_1$  状態のゼロ次準位をどの程度のエネルギー範囲まで取り入れるか考慮する必要がある。

そこで式(5.6)から分子固有状態を求めて  $S_1$  状態の占有数の減衰を計算する前に、モデル関数により仮の分子固有状態を決めた計算を行い、エネルギー領域の問題について考察した。

2-4-2 節で大きな分子の極限について説明した際紹介したように、ゼロ次状態の線幅を無視し、かつ三重項状態が等エネルギー間隔で存在すると仮定した場合、全ての  $T_1$  状態のゼロ次準位と  $S_1$  状態との相互作用  $V$  が一定だとすると、分子固有状態は以下のように定まる。

$$|n\rangle = a_n |s\rangle + \sum_i b_n^i |i\rangle \quad (5.7a)$$

$$a_n^2 = V^2 \left[ (E_n - E_s)^2 + V^2 + (pV^2 \bar{r})^2 \right]^{-1} \quad (5.7b)$$

ここで、 $E_n$  及び  $E_s$  はそれぞれ分子固有状態、 $S_1$  ゼロ準位のエネルギーを表す。また  $\bar{r}$  は  $T_1$  状態の振動回転状態密度を示す。式(5.7b)の  $(a_n)^2$  は各固有状態の  $S_1$  性を表し、 $S_0$  状態から光学励起によって遷移される確率を表す。従って式(5.7b)は、 $S_0$  状態から励起直後に発生する分子固有状態の、エネルギー分布を表す。この分布関数は、 $\Delta = 2V\sqrt{1 + (pV\bar{r})^2}$  を半値全幅とするローレンツ型を示す。ここで行う計算は、対角化を行うことなくあらかじめ式(5.7b)により分子固有状態を発生させた。また分子固有状態のエネルギー  $E_n$  は  $E_s$  のまわりで無秩序に分布させ、相互作用  $V$  と振動状態密度  $r$  については表 5-1 に示した高分解能測定により得られた値に近い、 $V = 0.108 \text{ GHz}$ 、 $r = 3.33 \text{ GHz}^{-1}$  を用いて計算を行った。用いた相互作用  $V$  の値は、回転準位によらず一定とした。 $S_1$  状態の各回転状態に対して相互作用可能な  $T_1$  状態の回転状態は、選択律  $K' + \Sigma' = K$  ( $\Sigma' = \pm 1$ ) 及び  $N' = J \pm 1$ 、 $J$  により6個存在するため、式(5.7b)に代入する振動回転状態密度は  $\bar{r} = 6 \times r = 20 \text{ GHz}^{-1}$  となる。このようにして求めた仮の分子固有状態を用いて、2-4-4 節で示した式(2.75b)及び式(2.77)に基づき  $S_1$  状態の占有数減衰の計算を行った。

$S_1$  状態の単一振動回転準位を始状態として計算を行った結果得られた  $S_1$  状態の減衰曲線と、計算に用いた分子固有状態の分布関数  $(a_n)^2$  を、図 5-2 に示す。分布関数の横軸は、 $E_n = E_s$  の時ゼロとなるようにとった。 $V = 0.108 \text{ GHz}$ 、 $r = 3.33 \text{ GHz}^{-1}$  の時分布の半値全幅は  $D = 1.48 \text{ GHz}$  であるが、 $|E_n - E_s| \leq 5 \text{ GHz}$  のエネルギー領域の分子固有状態のみを考えた場

合、計算された減衰曲線は指数関数型を示さず、遅延時間ゼロ近辺で潰れた形となる。減衰曲線は、各固有状態の時間発展  $\exp(-iE_n t / \hbar)$  のコヒーレントな線形結合として表されるため、含まれる状態数が少ない場合、計算結果で現れたような余弦波の形が  $t = 0$  付近で残る。一方  $|E_n - E_s| \leq 12.5$  GHz の範囲まで充分広いエネルギー領域を考慮すると、減衰曲線は指数関数型を示し、その減衰の時定数も 120 ps とほぼ実験を再現するようになった。つまり指数関数型の減衰曲線を再現するためには、 $|E_n - E_s| \leq 8.5\Delta$  程度のエネルギー領域まで考慮して分

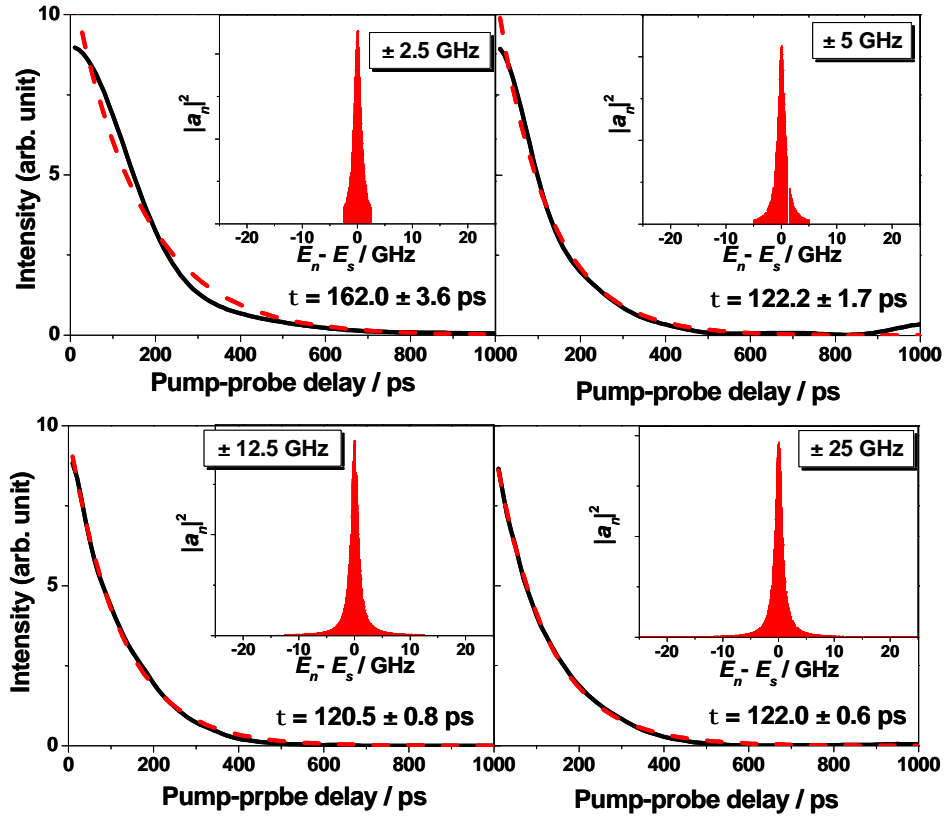


図 5-2： Lorentz 型の強度分布を持つ分子固有状態から計算された、 $S_1$  性の減衰曲線。実線が計算された曲線であり、点線はそれを指数減衰関数で最適化した曲線である。いずれもスピン軌道相互作用  $u_{so} \langle 0 | v_i \rangle = 0.108$  GHz、振動状態密度  $r = 3.33$  GHz<sup>-1</sup> で計算を行い、計算で考慮した分子固有状態の存在するエネルギー領域は(a)  $\pm 2.5$  GHz、(b)  $\pm 5$  GHz、(c)  $\pm 12.5$  GHz、(d)  $\pm 25$  GHz である。各図右上の挿入図に各場合で用いた、分子固有状態の  $S_1$  性強度分布を示す。

子固有状態を構成する必要がある。 $S_1$  のゼロ次準位のエネルギー $E_s$  から $\pm 8.5\Delta$  離れた分子固有状態の強度は、 $E_n = E_s$  の状態に比べておよそ  $1/280$  しかなく、恐らくこのような状態は van Herpen らの行った高周波数分解測定による分子固有状態の直接観測では検出されない。Medvedev と Pratt が述べているように、時間分解観測で得られた減衰曲線を計算により再現するためには、周波数分解で観測された分子固有状態の数では少なすぎる、という議論がある [16]。本節で行った計算から推論すると、その原因の一つとして、これまで行われた計算では考慮するエネルギー領域が不足していたのではないかと考えられる。

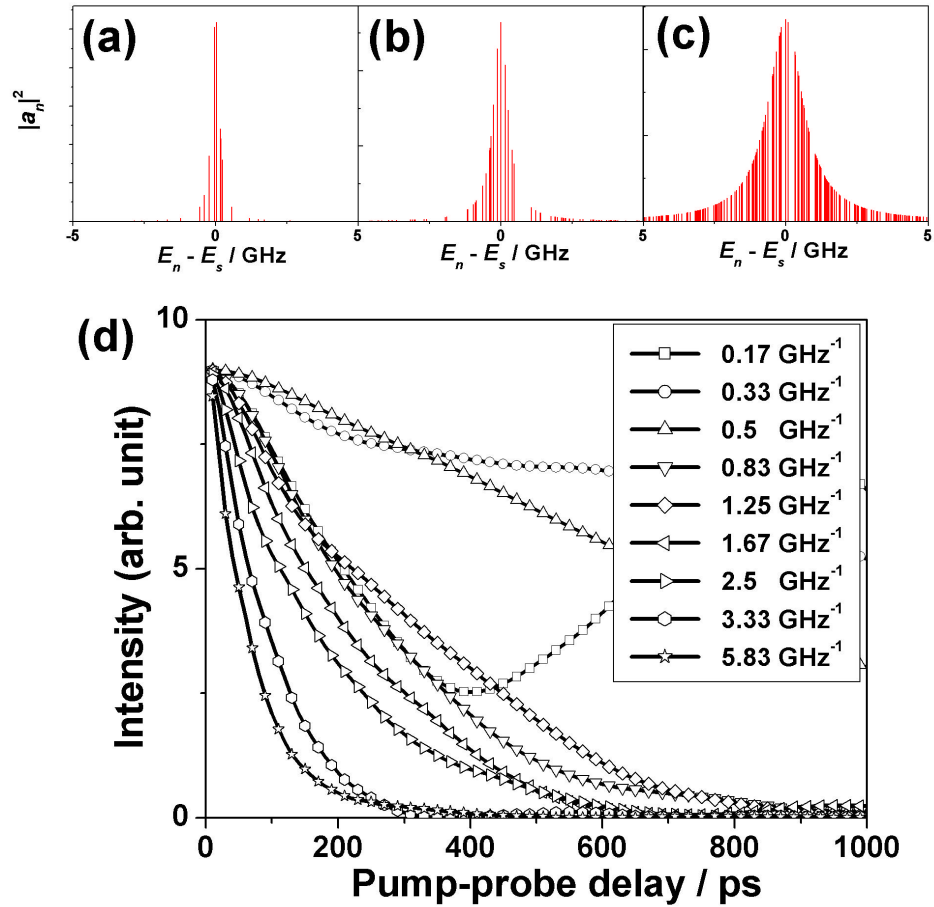


図 5-3 : Lorentz 型の強度分布を持つ分子固有状態から計算された、 $S_1$  状態の減衰曲線の、振動状態密度 $r$  依存性。図(a) ~ (c) はそれぞれ $r = 0.83, 1.25, 3.33 \text{ GHz}^{-1}$  の時の、分子固有状態の  $S_1$  性強度分布。(d)はスピン軌道相互作用 $\mathbf{u}_{so} \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle = 0.108 \text{ GHz}$  で計算された  $S_1$  性の減衰曲線の振動状態密度 $r$  依存性。

さらに同様な計算を、振動状態密度  $r$  を変えて行った。計算で用いた分子固有状態の含まれるエネルギー領域は、 $\pm 8.5\Delta$  の範囲とした。図 5-3(a)~(c)に、 $r = 0.83, 1.25, 3.33 \text{ GHz}^{-1}$  の場合の分子固有状態分布を示し、これらの分子固有状態を用いて計算された  $S_1$  状態の減衰曲線の計算結果を図 5-3(d)に示す。振動状態密度が  $1.25 \text{ GHz}^{-1}$  以下と低い時、減衰曲線は指数関数を示さず  $1 \text{ ns}$  以下の短い周期の振動が見られる。  $1.25 \text{ GHz}^{-1}$  以上の密度では指数関数的な減衰が再現され、減衰の時定数は振動状態密度の増加と反比例して減少する。

## b) 固有方程式に基づいた計算

ローレンツ型のモデル関数を用いて計算した結果から、考慮すべきエネルギー領域、及び振動状態密度と  $S_1$  状態の減衰曲線との関係が理解された。次にこれらの傾向を踏まえて、式(5.6)の固有方程式を直接解いて分子固有状態を計算し、その状態の組を用いて  $S_1$  状態の減衰を計算した。図 5-4 に、 $S_0$  状態の  $J_0 = K_0 = M_0 = 0$  を始状態として計算を行った結果得られた  $S_1$  状態減衰曲線と分子固有状態の分布関数  $(a_n)^2$  を示す。スピン軌道相互作用は式(5.5)を用いて回転項を正しく評価し、回転以外の項の大きさは  $V = \mathbf{u}_{SO} \times \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle = 0.1 \text{ GHz}$  と

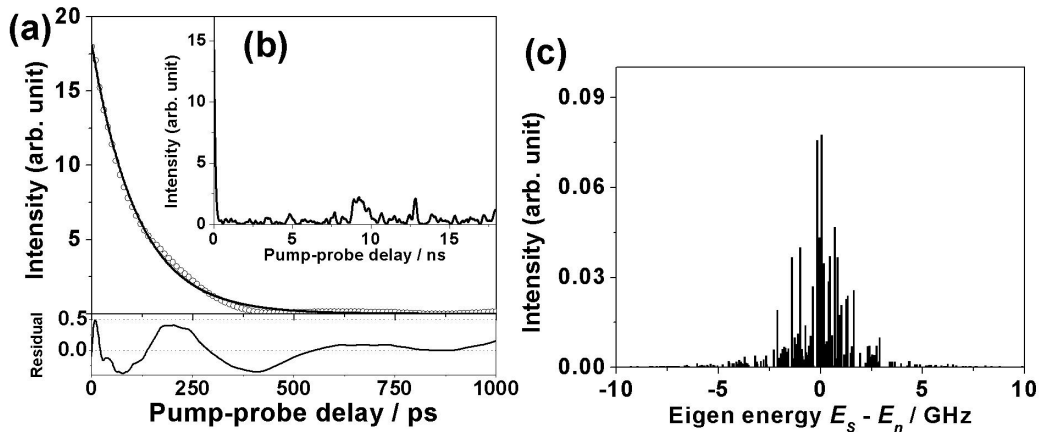


図 5-4 : (a) 固有方程式を解いて得られた分子固有状態から計算された  $S_1$  性の減衰曲線と その指数減衰関数による最適化及び残差。(b) 図(a)と同じ計算を  $20 \text{ ns}$  までの長い時間領域で計算した結果。(c) 計算に使用した分子固有状態の  $S_1$  性強度分布。スピン軌道相互作用  $\mathbf{u}_{SO} \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle = 0.1 \text{ GHz}$ 、振動状態密度  $r = 5 \text{ GHz}^{-1}$  で計算を行った。

した。また振動状態密度は  $\bar{r} = 5 \text{ GHz}^{-1}$  として計算を行った。図 5-4(c)に示す分布関数は、ランダムな状態分布と回転項による一定でない相互作用で計算を行ったために、不均一な状態分布を示している。このような状態分布は、高周波数分解測定による分子固有状態の観測結果からも得られている[8-10]。図 5-4(a)に示した減衰曲線の計算結果はほぼ完全な指数関数型をしており、最適化による残差も無視できるほど小さい。しかし 20 ns 程度の長時間領域で  $S_1$  状態の時間発展を計算すると、図 5-4(b)に示したように遅延時間 10 ns で強度の復活が生じた。これはピラジンが「中間タイプ (Intermediate molecule)」の分類に属し、 $S_1$  状態と結合する  $T_1$  状態が離散的に存在することから生じる現象である。つまり無限大の密度で  $T_1$  状態が存在する場合このような強度の復活、いわゆる“逆反応”は起こり得ないが、密度が比較的小さい場合は分子固有状態の位相項  $\exp(-iE_n t / \hbar)$  が一時的に揃うことにより強度復活が生じる。このような長時間領域での強度復活現象は Felker らによる蛍光減衰の観測[23]から得られており Novak ら[24]や Felker と Zewail[4]による分子固有状態の概念に基づいた計算結果からも再現されている。

複数の  $S_0$  状態の回転準位を始状態とした分子軸分布の時間発展の計算に移る前に、計算で用いた変数であるスピン軌道相互作用と状態密度についてさらに考察する。Tric らの分子固有状態に基づく位相緩和の考察によれば、二成分減衰曲線の速い成分の時定数を  $1/t_+ = 2\bar{p}\bar{V}^2\bar{r}/\hbar$  と SI 単位系で表すことができる。時間を ns、エネルギーを GHz の単位で書き直すと

$$\bar{V}^2\bar{r}t_+ = 0.02533 \quad (5.8)$$

と表される。ここで  $\bar{r}$  は振動回転状態密度であり、ピラジンの  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差の場合、回転選択律を厳密に適用すればこれは振動状態密度の 6 倍である。また  $\bar{V}$  はスピン軌道相互作用の平均値を示す。本節で行った計算が、式(5.8)で示した関係を満たすことを、様々な  $V = \mathbf{u}_{so} \times \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle$  と  $\bar{r}$  の値を用いた計算により確認した。図 5-5(a)に、 $V$  と  $\bar{r}$  を変化させて計算した  $S_1$  状態減衰の時定数を示す。 $V$  及び  $\bar{r}$  が増加するに従って、減衰が速くなる傾向が再現

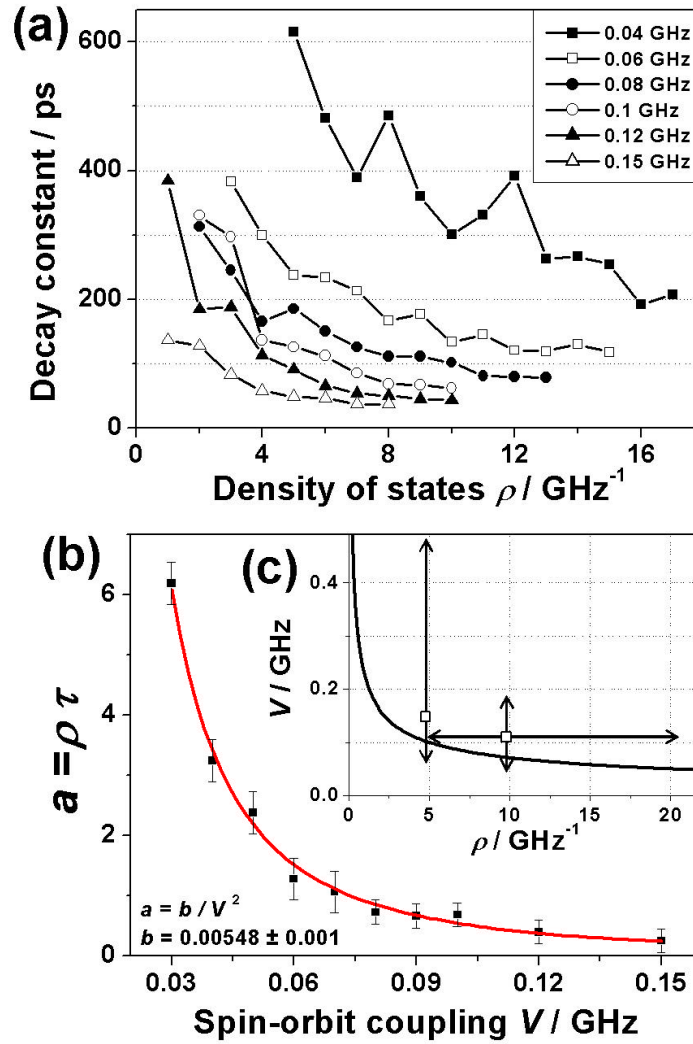


図 5-5 : (a) 様々なスピン軌道相互作用  $V = \mathbf{u}_{so} \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle$ 、及び振動状態密度  $\mathbf{r}$  を用いて計算された、 $S_1$  状態の減衰曲線の時定数。(b) 計算から得られた  $V$  及び  $\mathbf{r} t$  の関係。実線は本文中に示した関係式  $\mathbf{r} t_+ = b/V^2$  を用いて最適化した結果。(c) 最適化により得られた、 $t_+ = 110$  ps を再現する  $V$  と  $\mathbf{r}$  の関係。挿入した点は文献値で決定された値の範囲を示す。

されている。それぞれの  $V$  に対して計算した結果から得られた、 $\mathbf{r} t$  と  $V$  の関係を図 5-5(b) に示す。実線は  $\mathbf{r} t_+ = b/V^2$  で表される関係を用いて最適化した結果である。計算結果は理論式により良く再現され、 $b = 0.00548$  が得られた。振動回転状態密度は  $\bar{\mathbf{r}} = 6\mathbf{r}$  で与えられるこ



とを用いると、計算から決定された変数間の関係は  $V^2 \bar{r} t_+ = 0.0329$  と求まり Fermi の黄金律に基づく関係式(5.8)がほぼ再現された。値の若干のずれは、この解析で用いた相互作用の値を、回転項を含まない  $V = \mathbf{u}_{SO} \times \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle$  として定義したために生じ、回転項を含めた相互作用の値  $\bar{V}$  は  $V$  より小さくなる。

次節では、110 ps の遅延時間を再現する変数の条件  $V^2 \bar{r} = 0.299$  に基づいて、複数の  $S_0$  状態の回転準位を始状態とした、 $S_1$  及び  $T_1$  状態上での分子軸分布の時間発展の計算を行い、ピラジンの項間交差の動力学について考察する。

## 5-4 回転核波束の減衰

$S_0$  状態のゼロ振動準位に回転温度 20 K で回転準位を分布させ、それぞれの回転準位からの光学励起で生成する回転波束の非コヒーレントな和を計算し、 $S_1$  性と  $T_1$  性を持った成分にそれぞれ分離して分子軸分布の時間発展を求めた。ここで述べる分子軸分布の時間発展は、2-4-4 節の式(2.75b)及び式(2.76b)を用いて計算された。

まず、 $S_1$  成分の分子軸整列  $A_{20}(t)/A_{00}$  の時間発展の計算及び実験結果を図 5-6 に示す。計算に用いた振動状態密度とスピン軌道相互作用定数はそれぞれ  $r = 4 \text{ GHz}^{-1}$  及び  $V = \mathbf{u}_{SO} \times \langle 0 | \mathbf{v}_i \rangle = 0.12 \text{ GHz}$  である。実験、計算結果双方とも、回転波束の再帰時間 82 ps で励起直後の分子軸分布  $\cos^2 q$  がほぼ回復された。 $r$  及び  $V$  を変化させても計算結果に変化は見られなかった。 $S_1$  状態は光学励起によって直接生成されるため、分子軸分布の時間発展は始状態の回転状態分布と光学励起の選択律、及び初期エネルギー位相のみによって決定され、項間交差による影響は受けない。 $S_1$  状態の分子軸分布の実測結果を計算がよく再現していることから、計算で用いたアルゴリズムの正当性が保証された。

次に  $T_1$  状態の分子軸整列の時間発展の計算結果を示す。計算で用いた振動状態密度は  $r = 4 \text{ GHz}^{-1}$  であり、これは表 5-1 で示した実測値に近い値である。また  $S_1$  性の減衰の時定数  $t = 110 \text{ ps}$  を再現する条件  $V^2 \bar{r} = 0.299$  を満たすためには、相互作用の大きさは  $V \sim 0.11 \text{ GHz}$  でなくてはならないが、ここでは回転波束とスピン軌道相互作用と間関係を見るために、

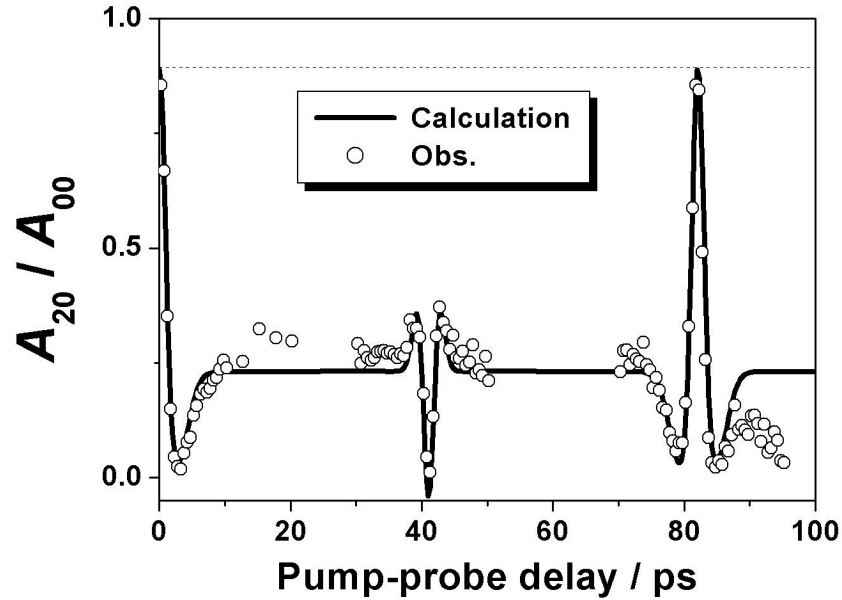


図5-6：  $S_1$  状態の分子軸整列  $A_{20}(t)/A_{00}$  の計算結果 (実線) と 観測結果 (白丸) との比較。  
 $r = 4 \text{ GHz}^{-1}$ 、及び  $V = \mathbf{u}_{SO} \langle 0 | v_i \rangle = 0.12 \text{ GHz}$  として計算を行った。点線は  $\cos^2 \mathbf{q}$  分布の時の分子軸整列  $2/\sqrt{5}$  を示す。

$V$  の大きさを变化させて計算を行った。図 5-7(a) にその結果を示す。 $S_1$  状態上での回転波束と比較して、その再帰時間及び強度変動の時間幅に変化は見られなかったが、変動の大きさは  $S_1$  状態に比べて減少した。図 5-7(b) に、再帰時間 82 ps 近辺での分子軸整列の時間変化を拡大して示す。相互作用の増大に伴って再帰時間での分子軸整列が強くなるが、 $V = 0.12 \text{ GHz}$  でほぼ収束し値  $A_{20}(t)/A_{00} \sim 0.6$  をとる。これは  $S_1$  状態での値  $A_{20}(t)/A_{00} = 2/\sqrt{5} \sim 0.894$  の  $2/3$  程度であり、項間交差で占有された  $T_1$  状態では、再帰時間において回転波束が完全に復活しないことが再現された。また相互作用  $V$  が小さいとき、再帰時間での分子軸整列が弱くなる。これは、 $V$  が小さいと有効な  $T_1$  性を持つ分子固有状態の数が少ないため、分子軸分布のばらつきが統計的にならない。そのため、 $A_{20}(t)/A_{00}$  の時間発展には細かな振動が現れ、再帰時間での整列が弱いと考えられる。

$r = 4 \text{ GHz}^{-1}$  及び  $V = \mathbf{u}_{SO} \times \langle 0 | v_i \rangle = 0.12 \text{ GHz}$  として計算された  $T_1$  状態の分子軸整列の

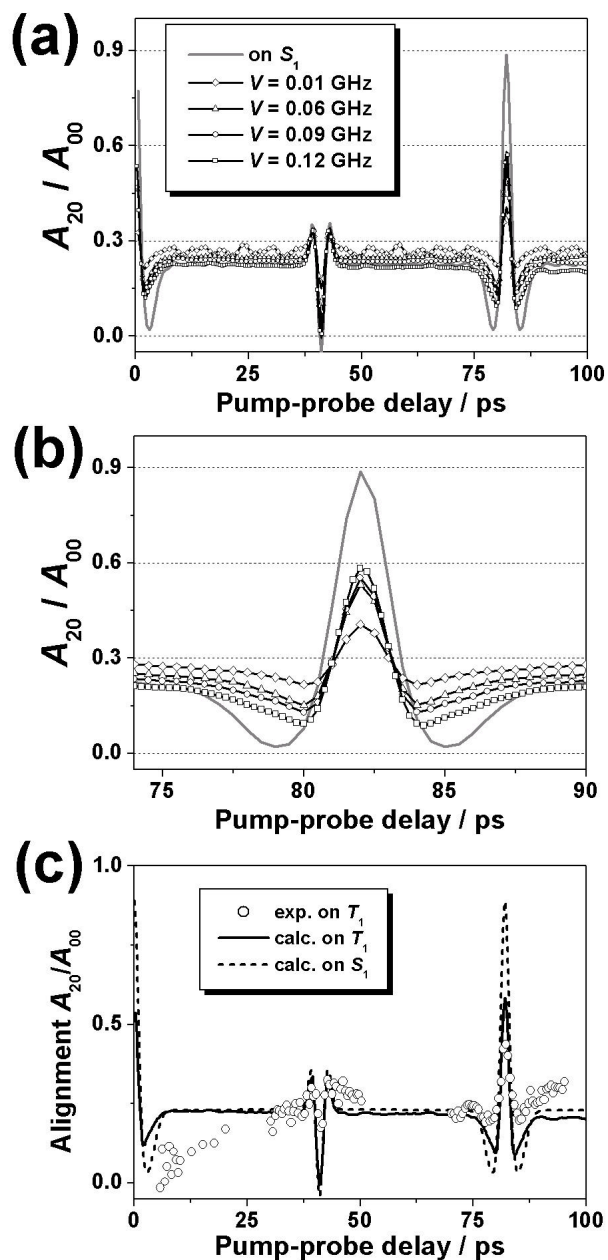


図 5-7 : (a)  $T_1$  状態の分子軸整列  $A_{20}(t)/A_{00}$  の計算結果。 $r = 4 \text{ GHz}^{-1}$  を用い、 $V = \mathbf{u}_{SO} \langle 0 | v_i \rangle$  の値を変えて計算を行った。(b) 図(a)を再帰時間 82 ps 周辺で拡大した図。(c)  $T_1$  状態の分子軸整列  $A_{20}(t)/A_{00}$  の実測値 (白丸) と その分子固有状態の概念に基づいた計算結果 (実線)。点線は  $S_1$  状態上の分子軸整列を計算した結果を比較のために示す。

時間発展と、その実測結果との比較を図 5-7(c)に示す。回転波束の再帰時間 82 ps での分子軸整列が、点線で示された  $S_1$  状態での整列のように完全に復活しない様子は計算により再現

された。しかし 82 ps での整列因子の値は実測、計算でそれぞれ  $A_{20}(t)/A_{00} = 0.45, 0.58$  となり定量的に値を再現することはできなかった。相互作用の大きさを  $V = 0.01$  GHz として計算すれば、82 ps で  $A_{20}(t)/A_{00} = 0.42$  と求められ、これは実験結果を良く再現する。しかしこの場合  $S_1$  状態の減衰の時定数を再現せず ( $t > 1$  ns)、全ての実験結果を矛盾無く計算から再現することはできなかった。

## 5-5 考察及び総括

ピラジンの  $S_1 - T_1$  項間交差を論じる際、周波数分解で観測された分子固有状態の数では、 $S_1$  状態からの蛍光減衰が再現されないことがこれまで問題とされてきた[16, 25]。しかし  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移を用いた高周波数分解測定による分子固有状態の観測は低い  $J$  においてしか行われておらず、未だ  $J$  依存性については殆ど議論されていない。これは  $J = 0$  の場合には、回転状態は  $K = M = 0$  のただ一個しか含まず、観測されたスペクトルから分子固有状態の解析は容易に行えるが、 $S_1$  状態の高い  $J$  を観測した場合  $2J+1$  個の異なる  $K$  準位が同じスペクトル領域に現れ、解析が困難となるためである。一方蛍光減衰曲線の  $J$  依存性は、Matsumoto らのナノ秒測定[7, 15]及び Lorincz らのピコ秒時間分解測定[6]に代表されるように観測及び議論がなされ、 $S_1$  状態の単一振動回転準位と相互作用する  $T_1$  状態の数  $N$  は  $A_+/A_- = N \propto 2J+1$  と  $J$  依存性を示すことがわかっている。観測結果を説明するために Matsumoto らは相互作用する  $T_1$  状態の数の  $J$  依存性を計算した[7]。対称コマ分子の場合に成立する、項間交差の回転選択律  $K' + \Sigma' = K$  ( $\Sigma' = \pm 1$ ) 及び  $N' = J \pm 1$ ,  $J$  を考慮した結果  $N \propto 2J+1$  といった依存性は現れず、 $K$  に対する選択律を破った場合に初めてこの依存性が現れることを示した。この計算結果は、ピラジンの  $S_1 - T_1$  項間交差では回転角運動量の分子軸への射影量子数  $K$  は良い量子数ではなく、ゼロ次状態での  $K$  準位の混合 ( $K$ -scrambling) が生じていることを示唆している。このような  $T_1$  状態での  $K$  準位の混合は、Terazima と Lim による  $S_1$  状態からの蛍光偏光度の時間変化観測からも議論されており[26]、ピラジンの  $S_1 - T_1$  項間交差で分子を対称コマと取り扱うことはこの場合良い近似ではないと言

える。

本研究では、 $S_1$  状態の減衰曲線と  $T_1$  状態の分子軸整列を同時に再現する振動状態密度とスピン軌道相互作用を決定することはできなかった。計算では、ピラジンに対称コマ分子とみなした近似を用いており、本節で述べた計算からは  $K$ -scrambling に関する効果は現れない。 $K$  準位の混合があった場合でも、減衰曲線を再現するために必要な振動回転状態密度は変化しない。しかし  $K$  準位にばらつきが生じたとき、分子軸の空間分布のばらつきが大きくなる可能性があり、結果として分子軸整列を弱める効果が現れると期待される。

本研究では  $K$ -scrambling を考慮に入れた理論を構築し、項間交差を計算し議論するには至らなかった。しかし一重項と三重項間の相互作用の厳密解については、高次の相互作用の寄与まで定式化されており[27]、効率よいアルゴリズムを構築すれば  $K$ -scrambling をも考慮したより厳密な数値計算が実行される可能性がある。また近年の計算機、及び対角化アルゴリズムの進歩に呼応するように、項間交差だけでなく分子内振動エネルギー再分配(IVR)や内部転換(IC)といった高速無輻射遷移を分子固有状態の概念から計算する試みも進展し、Gruebele らによるモデル系での緩和現象の計算[28]や Pate らによる回転の効果も含めた IVR の計算[29]などが行われている。

本節では、時間分解光電子画像観測法を[1+2'] REMPI に適用した結果得られた光電子強度の時間発展を、数値計算の結果と比較検討した。観測結果には、位相緩和による  $S_1$  状態の減衰及び  $T_1$  状態の立ち上がり[1]の他に、回転波束運動に由来する鋭い再帰構造が現れた。再帰構造は光学的に回転波束を生成した  $S_1$  状態からの信号だけでなく、項間交差によって占有される  $T_1$  状態からの光電子信号にも観測されたが、その強度は  $S_1$  に現れる強度に比べて減少していた。この結果から回転波束 (回転状態間のコヒーレンス) は項間交差の過程で保存するが、その強度は減衰することがわかった。この現象を分子固有状態の概念に基づいた数値計算により再現することを試みた。用いたスピン軌道相互作用は回転状態に依存する項を露わに含む形とし、回転以外の寄与による相互作用の強度と振動回転状態密度の大きさは、

$S_1$  状態の減衰曲線を再現するように選んだ。計算された回転波束すなわち分子軸整列は、 $T_1$  状態の回転波束は  $S_1$  状態のように再帰時間で完全に復活しないという点は再現されたが、その強度を定量的に再現することはできなかった。計算と実験との間の不一致の原因の一つとして、計算で用いた対称コマ近似が挙げられる。実験結果を定量的に再現するためには、非対称コマとして厳密に  $K$ -scrambling を含んだ理論式の構築と それに基づいた計算を実行することが不可欠である。

## 第 5 章参考文献

- [1] G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1967, (1967).
- [2] A. Frad, F. Lahmani, A. Tramer, and C. Tric, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4419, (1974).
- [3] D. B. McDonald, G. R. Fleming, and S. A. Rice, *Chem. Phys.*, **60**, 335, (1981).
- [4] P. M. Felker and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 221, (1986).
- [5] H. Saigusa and E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 455, (1982).
- [6] A. Lorincz, D. D. Smith, F. Novak, R. Kosloff, D. J. Tannor, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1067, (1985).
- [7] Y. Matsumoto, L. H. Spangler, and D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 333, (1983).
- [8] B. J. van der Meer, H. Th. Jonkman, J. Kommandeur, W. L. Meerts, and W. A. Majewski, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 565, (1982).
- [9] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, K. E. Drabe, and J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4396, (1987).
- [10] W. Siebrand, W. L. Meerts, and D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1313, (1989).
- [11] P. U. de Haag and W. L. Meerts, *Chem. Phys.*, **156**, 197, (1991).
- [12] N. Yamamoto, T. Ebi, and M. Baba, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5745, (1996).
- [13] W. D. Lawrance and A. E. W. Knight, *J. Phys. Chem.*, **89**, 917, (1985).
- [14] A. Amirav and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1500, (1986).
- [15] Y. Matsumoto, L. H. Spangler, and D. W. Pratt, *Laser Chem.*, **2**, 91, (1983). ; Y. Matsumoto, L. H. Spangler, and D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5539, (1984).
- [16] E. S. Medvedev and D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **105**, 3366, (1996).
- [17] F. Kokai and T. Azumi, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1069, (1981). ; F. Kokai and T. Azumi, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2757, (1982).
- [18] D. M. Burland and J. Schmidt, *Mol. Phys.*, **22**, 19, (1971).
- [19] E. S. Medvedev and D. W. Pratt, *J. Exp. Theor. Phys.*, **87**, 35, (1998).
- [20] J. S. Baskin and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3337, (1994).

- [21] K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492, (1988).
- [22] K. W. Holtzclaw, L. H. Spangler, and D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.*, **161**, 347, (1989).
- [23] P. M. Felker, W. R. Lambert, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 309, (1982).
- [24] F. Novak, R. Kosloff, D. J. Tannor, A. Lorincz, D. D. Smith, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1067, (1985).
- [25] J. Kommandeur, W. A. Majewski, W. L. Meerts, and D. W. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **38**, 433, (1987).
- [26] M. Terazima and E. C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4471, (1987).
- [27] V. I. Makarov and I. V. Khmelinskii, *Adv. Chem. Phys.*, **118**, 45, (2001).
- [28] M. Gruebele, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12178, (1996). ; M. Gruebele, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2453, (1996). ; V. Wong and M. Gruebele, *Phys. Rev. A*, **63**, 022502, (2001).
- [29] B. H. Pate, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4396, (1998). ; B. H. Pate, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1990, (1999).



## 第 6 章

### 総括

本研究では、時間分解光電子画像観測法をピラジンの  $S_1(np^*) \rightarrow T_1(np^*)$  項間交差過程の検出に適用し、高速化学反応研究に対して本手法がもたらす多くの動力学的及び分光学的情報について詳細に検討した。特に、フェムト秒パルス励起に伴い  $S_1$  状態上に発生する回転波束が観測結果 (光電子エネルギー及び角度分布の時間発展) にもたらす影響を解析し、項間交差及びイオン化動力学に対する新規な取り組みを行った。

#### a) $S_1$ 状態上で発生した回転波束の観測

[1+1']及び[1+2'] REMPI の各観測量に回転波束の影響が観測された。イオン化遷移における分子軸の偏向依存性はイオン化強度には強く現れず、光電子角度分布で顕著に検出されることがわかった。

- ・ [1+1'] REMPI :  $S_1$  状態からの直接一光子イオン化

イオン化強度の時間発展 → 回転波束の効果は小さい。

光電子角度分布の時間発展 → 回転波束運動に追従する明確な変化。

- ・ [1+2'] REMPI :  $S_1$  状態から Rydberg 状態を経由してイオン化

イオン化強度の時間発展 → 励起過程 Rydberg  $\leftarrow S_1$  の遷移強度に強い分子軸偏向依存性があるため、Rydberg 状態からさらにもう一光子吸収して得られたイオン化強度にも強い依存性が現れた。

光電子角度分布の時間発展 → [1+1'] REMPI の場合と同様に回転波束依存性は観測された。

#### b) $T_1$ 状態への項間交差の観測と回転波束による影響

光電子エネルギーの分離によって、光学励起された  $S_1$  状態の減衰と、項間交差によって占有される  $T_1$  状態の立ち上がりを明確に区別して観測することに成功した。また[1+2'] REMPI により観測された、 $T_1$  状態からの光電子強度及び光電子角度分布の異方性の時間変化にも回転波束運動の効果が現れた。この事実は  $S_1$  状態から  $T_1$  状態への項間交差過程で回

転状態間のコヒーレンスが保存することを意味する。またこの回転波束の強度は  $S_1$  状態で観測された強度に比べて減少した。

### c) 分子固有状態基底に基づいた項間交差過程の数値計算

項間交差過程の動力学を理解するために、分子固有状態基底の概念に基づいた数値計算を行った。スピン軌道相互作用の回転項を正しく考慮した有効ハミルトニアンを用いて、単一の  $S_1$  振動回転準位と複数の  $T_1$  振動回転準位からなる系を対角化して分子固有状態を計算し、その時間発展から  $S_1$  状態の減衰及び回転波束運動を計算した。

実験的に観測されている  $S_1$  状態の 110 ps での指数関数的減衰を再現するためには、殆ど  $S_1$  性を持たない状態を含めて広く分布する 100 個以上の分子固有状態を計算に組み入れる必要があった。これまで時間領域と周波数領域で決定された分子固有状態の数に矛盾が見られ、問題とされていた。今回の計算から、高周波数分解能レーザーによる分子固有状態の直接観測では検出にかからないほど強度の弱い状態の重要性が明らかになった。

また回転波束運動の計算から、項間交差により占有された  $T_1$  状態上の回転波束は再帰時間 82 ps で完全に復活しないという観測結果が再現された。しかしその強度を定量的に再現することは出来ず、計算されたコヒーレンスは実験より強く得られた。本研究を通じてピラジンを扁平型対称コマ分子として扱ったため、項間交差の回転選択律  $DK = \pm 1$  が空間軸に対する分子軸分布の分散に制限を課していた。しかしピラジンは厳密には非対称コマ分子であり  $K$  は良い量子数ではない。そのため  $K$  準位の混合 ( $K$ -scrambling) が生じ、回転状態間の位相関係の乱れを促進すると考えられる。従ってこの  $K$ -scrambling の効果を厳密に計算で取り扱えば、回転波束強度の観測結果が再現される可能性がある。

### d) $S_1$ 状態及び Rydberg 状態からのイオン化動力学

実験室系で観測された時間分解光電子角度分布(LF-PAD)と分子軸分布の時間変化との関係をモデル関数で表現することで、任意の軸分布を有する状態からの LF-PAD を計算し、

イオン化動力学の解釈を行った。特に励起光照射直後に生成される分子軸整列した状態から観測された LF-PAD から、分子固定系での光電子散乱現象を定性的に解釈することができ、 $[1+1']$ REMPI による  $S_1$  状態からのイオン化では、分子面内及び面外への二成分光電子散乱を分離して観測することに成功した。また  $[1+2']$ REMPI を用いた場合、光電子は中間 Rydberg 状態から散乱されるため、 $[1+1']$ REMPI とは大きく異なる LF-PAD が観測された。Rydberg 状態からのイオン化では、軌道角運動量の選択律  $\Delta l = \pm 1$  に基づいて予測される LF-PAD の異方向性が得られたが、分子軸分布の時間発展に伴う変化も観測された。

このように定性的にピラジンの  $S_1$  及び Rydberg 状態のイオン化現象を解釈することは可能であるが、時間分解光電子画像観測法を用いてイオン化動力学の完全解を得るためには、さらに異なる励起過程及び偏光配置での観測が必須である。本研究で行った観測からは、必要な光電子散乱部分波に関する情報を全て解析することは出来なかったが、回転波束と LF-PAD との関係に基づいた本手法からイオン化動力学を定量的に解釈する方向性を得ることができたため、今後実験的及び解析的な改良をさらに加えることによる完全実験実現の可能性が残されている。そのために、比較的簡単な系を用いて本手法の確立を試みる必要がある。NO 分子の  $A(3s\sigma, ^2\Sigma^+)$  状態から時間分解 LF-PAD を観測し、光電子の散乱状態を部分波展開で表す手法を用いてイオン化動力学の解析に取り組んだ結果を、Appendix に付記した。

#### e) その他

時間分解光電子画像観測法は、Rydberg 状態分光の非常に強力な手段である。本研究から三重項 Rydberg 状態が新たに観測され、その項値を約  $100\text{ cm}^{-1}$  の精度で決定することができた。光電子分光法では、イオン化直前の電子状態が光電子エネルギー及び角度分布に反映されるため、用いるイオン化過程を変更することによって、さらに他の高励起電子状態の観測も可能である。

またイオン化状態とイオン化される状態との間の Franck-Condon 重なりが光電子エネルギー分布として現れるため、光電子分光法は電子状態のポテンシャル形状を検出するための強

力な実験手段でもある。本研究では、 $S_1$  及び  $T_1$  状態とイオン化状態の間の Franck-Condon 重なりが観測された。得られた光電子エネルギー分布 (Franck-Condon 重なり) を基準振動解析に基づいた Franck-Condon 計算で再現することにより、 $T_1$  状態のポテンシャル形状の解析を行った。低振動モードのみを取り扱った計算から、Franck-Condon 重なりの定性的な傾向は再現された。

時間分解光電子画像観測法の大きな可能性は本論文で示した通りであるが、依然用いるレーザーの波長、及び時間分解能により観測可能な現象は限られる。光電子分光法の制約として、目的とする電子状態を一光子でイオン化するため、真空紫外領域の短波長レーザーの使用が望まれる。現状では、パラメトリック発振や非線形光学結晶による和周波発生により 200 nm 程度の波長まで発振は可能であるが、さらなる短波長化には希ガスの四波混合に代表されるような高次非線形過程を用いる必要がある。Ti:sapphire 結晶から発振する 800 nm の光を BBO 結晶などに入射して倍波の 400 nm を発振し、さらに希ガスの四波混合により三倍波を発生させれば、133 nm の真空紫外光を得ることができる。さらに高次高調波を発生させ、軟 X 線領域の超短パルス生成が実現された報告もある。しかし本研究のようなポンプ・プローブ過程による光電子画像観測を行う場合は、安定な光源の供給が必要であると共に、短波長光の金属表面への散乱にともない発生する高エネルギー散乱光電子の除去が必須でかつ最もやっかいな問題である。

また本研究で用いた時間分解能  $\sim 100$  fs の装置による観測によって、ピラジンの項間交差や、回転波束運動などの観測は可能である。しかしピラジンの  $S_2$  状態からの内部転換 ( $\sim 30$  fs) などの超高速電子緩和、数 fs から数 10 fs の時間領域で観測される振動波束運動が根本的に重要となる化学反応など、超高速で進行する物理化学的に興味ある反応は数多く存在する。非直線パラメトリック発振などの技術により超短パルス化を図れば、本手法の適用範囲が大きく広がり、さらなる発展が期待される。



# Appendix : NO $A(3s\sigma)$ 状態からの光電子角度分布の時間発展の解析

## A-1 序論

ピラジンのイオン化過程においては、光電子散乱波の部分波の数が多く、イオン化動力学因子を決定することは困難である。そこで、より簡単な分子について光電子角度分布の時間変化を観測し、イオン化動力学について考察を試みた。本 Appendix では、NO 分子の  $A(3s\sigma; ^2\Sigma^+)$  Rydberg 状態からの一光子イオン化における、光電子角度分布の時間変化を、回転波束運動の計算を用いて考察する。

$3s\sigma(6s)$  電子軌道は、一中心展開によって波動関数を表現すると 94 % の  $s$  性、0.3 % の  $p$  性、5 % の  $d$  性で構成されている[1]。もし NO の  $3s\sigma$  状態からのイオン化動力学が、軌道角運動量の選択律  $\Delta l = \pm 1$  で単純に表現されるならば、 $p$  性の部分波が 95 % 以上を占めると考えられる。McKoy らは  $3s\sigma$  状態からのイオン化で発生する光電子散乱波の部分波を *ab initio* 計算により決定し、光電子エネルギーが 0 ~ 10 eV の領域で  $p$  波と  $f$  波がほぼ等量発生することを報告した[1-3]。NO<sup>+</sup> イオンの  $X$  状態の静電場は一中心場ではなく、単純な軌道角運動量の選択律が成立しないため、高次の  $f$  波が生じると考えられる。

NO の  $A$  状態からのイオン化動力学を実験的に解明する試みは、Zare のグループで精力的に行われてきた。彼らは直線偏光[4, 5]及び円偏光[6, 7]のナノ秒レーザー光を用いて、イオン化遷移の回転線毎に選別した光電子角度分布を観測し、部分波展開を用いて実験結果からイオン化動力学因子の解明を行った[4, 6, 8]。

本 Appendix ではこれまでの経緯を踏まえて、NO の  $A$  状態からのイオン化動力学を時間分解光電子画像観測法により研究する手段とその問題点について考察する。まず準備として A-2 節で開殻分子である NO について回転波束運動を記述する方法を概説する。A-3 節では NO の  $A$  状態からのイオン化における MF-PAD、LF-PAD の表現を導き、各光電子部分波と光電子角度分布との関係について詳述する。A-4 節では実験データからイオン化動力学因子を

導出する際の数値解析手法を述べ、残された問題点について議論する。最後に A-5 節で、NO の A 状態からの時間分解光電子角度分布の予備的な実験結果と解析の試みについての報告する。

## A-2 NO A 状態上での回転波束運動

本節では開殻二原子分子である NO について X 状態からの一光子及び二光子遷移によって A 状態に生成する回転波束を記述する。

### a) NO A ( $^2\Sigma^+$ ) $\leftarrow$ X ( $^2\Pi$ ) 一光子遷移

NO は開殻二原子分子であり基底電子状態は  $^2\Pi_\Omega$  である。考える遷移は A ( $^2\Sigma^+$ )  $\leftarrow$  X ( $^2\Pi_\Omega$ ) であり、スピン軌道相互作用、ラムダ型二重項などを厳密に取り扱う必要がある。ここでは、Hippler の取り扱いに準じる[9]。

まず一光子遷移の行列要素  $F(f, g) \propto \langle \mathbf{y}^f | \vec{m} \cdot \vec{e} | \mathbf{y}^g \rangle$  の導出を行う。Born-Oppenheimer 近似により、波動関数を電子・振動・回転の項に分離して、 $|\mathbf{y}^g\rangle = |j_{ele}^g\rangle |j_{vib}^g\rangle |j_{rot}^g\rangle$ 、 $|\mathbf{y}^f\rangle = |j_{ele}^f\rangle |j_{vib}^f\rangle |j_{rot}^f\rangle$  と表す。回転に寄与する演算子は回転行列のみなので、遷移行列要素は以下のように変数分離できる。

$$F(f, g) \propto \sum_{q=-1}^1 (-1)^q \langle j_{vib}^f | \langle j_{ele}^f | m_q | j_{ele}^g \rangle | j_{vib}^g \rangle \langle j_{rot}^f | D_{-p, -q}^1 | j_{rot}^g \rangle \quad (\text{A.1})$$

波動関数を Hund's case (a) で展開した場合、

$$|\mathbf{y}\rangle = \sum_{\Lambda\Sigma} a_{\Lambda\Sigma} |h, \Lambda, S, \Sigma\rangle |v\rangle |J, M, \Omega\rangle \quad (\text{A.2})$$

と表される。ここで  $L, S, \Sigma$  はそれぞれ軌道角運動量、スピン角運動量及びその分子軸への射影を表す量子数である。また  $\Omega$  は  $J$  の分子軸への射影量子数を表し、 $h$  は他の全ての量子数を包含する。式(A.1)に式(2.8)を代入して整理すると



$$\begin{aligned}
& F(J_f \Omega_f, J_g \Omega_g) \\
& \propto \sqrt{(2J_g + 1)(2J_f + 1)} \\
& \quad \times \sum_{q=-1}^1 (-1)^q \sum_{\Lambda_f \Sigma_f \Lambda_g \Sigma_g} a_{\Lambda_f \Sigma_f}^f a_{\Lambda_g \Sigma_g}^g \mathbf{m}_q^{fg} \int d\Omega D_{M_f, \Omega_f}^{J_f} D_{-p, -q}^1 D_{M_g, \Omega_g}^{J_g *} \\
& = \sqrt{(2J_g + 1)(2J_f + 1)} \sum_{q=-1}^1 \sum_{\Lambda_f \Sigma_f \Lambda_g \Sigma_g} (-1)^{q+M_g-\Omega_g} a_{\Lambda_f \Sigma_f}^f a_{\Lambda_g \Sigma_g}^g \mathbf{m}_q^{fg} \\
& \quad \times \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ M_f & -p & -M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ \Omega_f & -q & -\Omega_g \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{A.3}$$

ここで  $\mathbf{m}_q^{fg} = \langle v_f | \langle \mathbf{h}_f, \Lambda_f, S_f, \Sigma_f | \mathbf{m}_q | \mathbf{h}_g, \Lambda_g, S_g, \Sigma_g \rangle | v_g \rangle$  と定義した。波動関数の対称性を考慮すると、以下のように基底を取り直すと都合が良い。

$$\begin{aligned}
\mathbf{y} &= \sum_{\Lambda \Sigma} a_{\Lambda \Sigma} | \mathbf{h}, \Lambda, S, \Sigma \rangle | v \rangle | J, M, \Omega \rangle \\
&= \sum_{\Omega} \bar{a}_{\Omega} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ | \mathbf{h}, \bar{\Lambda}, S, \bar{\Sigma} \rangle | v \rangle | J, M, \bar{\Omega} \rangle + (-1)^r | \mathbf{h}, -\bar{\Lambda}, S, -\bar{\Sigma} \rangle | v \rangle | J, M, -\bar{\Omega} \rangle \right]
\end{aligned} \tag{A.4}$$

ここで  $\bar{\Lambda} = |\Lambda|$ ,  $\bar{\Sigma} = \begin{cases} |\Sigma| & (\text{for } \Sigma \text{ state}) \\ \Sigma & (\text{for other}) \end{cases}$ ,  $\bar{\Omega} = \bar{\Lambda} + \bar{\Sigma}$  とした。また  $r$  はラムダ型二重項( $e, f$  準位)を区別する量子数である。

直線偏光励起の時  $p = 0$  であり 3- $j$  symbol の対称性より  $M_f = M_g = M$  である。またスピンはどの演算子にも作用しないので保存量であり  $\Sigma_f = \Sigma_g = \Sigma$  が成立する。以上を考慮して、式(A.3)を書き直すと

$$\begin{aligned}
F(J_f \bar{\Omega}_f, J_g \bar{\Omega}_g) & \propto (-1)^{-M+\frac{1}{2}} \sqrt{(2J_g + 1)(2J_f + 1)} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \\
& \quad \times \sum_{q=-1}^1 (-1)^q \sum_{\bar{\Omega}_f \bar{\Omega}_g} (-1)^{\bar{\Omega}_g - \frac{1}{2}} \bar{a}_{\bar{\Omega}_f}^f \bar{a}_{\bar{\Omega}_g}^g \mathbf{m}_q^{fg} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ \bar{\Omega}_f & -q & -\bar{\Omega}_g \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{A.5}$$

と表される。さらに 3- $j$  symbol の対称性より  $q = \bar{\Omega}_f - \bar{\Omega}_g = \Delta \bar{\Omega} = \Delta \bar{\Lambda}$  ( $\because \Delta \bar{\Sigma} = 0$ ) である。

NO  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$  遷移は、軌道角運動量が  $L = 1$  の状態から  $L = 0$  の状態への遷移なので、 $q = \Delta \bar{\Lambda} = -1$  である。従って式(A.5)は次の形に変形される。

$$F(J_f m_f, J_g m_g) \propto (-1)^{-M+\frac{1}{2}} \mathbf{m}_{-1}^{fg} \sqrt{(2J_g+1)(2J_f+1)} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \times \left\{ b_g(m_g) \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ \frac{1}{2} & 1 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix} + (-1)^{m_f+m_g-1} b_g(m_g+1) \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ -\frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\} \quad (\text{A.6})$$

この式を求める際、展開係数  $\bar{a}_{\bar{\Omega}}$  が以下のように表されることを用いた。

$$\bar{a}_{\bar{\Omega}} = (-1)^{n(m+1)} \sqrt{\frac{1+(-1)^{m+n} \bar{\Lambda} Z U}{2}} = \frac{(-1)^{n(m+1)} b(m+n)}{\sqrt{2}}$$

$$Z = \frac{A}{B} - 2 + \frac{4DX}{B}, \quad X = \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2$$

$$U = \left[ 4 \left( 1 - \frac{2DX}{B} - \frac{g}{2B} \right)^2 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \left( \frac{A}{B} - \frac{g}{B} \right) \left( \frac{A}{B} - 4 + \frac{8DX}{B} + \frac{g}{B} \right) \Lambda^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.7})$$

ここで  $m = 1 (F_1), 2 (F_2), n = 1 (\Sigma = -0.5), 0 (\Sigma = 0.5)$  はスピン副準位を表し、 $A$  はスピン軌道相互作用定数、 $B, D$  は回転定数とその遠心力補正、さらに  $g$  はスピン回転定数を表す。式 (A.6) を二乗して、 $M$  についての和をとった量が、Hönl-London 因子である。

次に遷移行列要素、式 (A.6) を用いて分子軸分布を求める。 $X$  状態のある回転準位から励起された、 $A$  状態の回転波動関数の時間発展は次のように表される。

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{J_f m_f} F(J_f m_f, J_g m_g) |J_f m_f\rangle \exp[-2\pi i E(J_f m_f) t] \quad (\text{A.8})$$

基底を case(a) で展開すると

$$|J_f m_f\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \left( \left| \mathbf{h}_f, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle |v_f\rangle \left| J_f M \frac{1}{2} \right\rangle + (-1)^{m_f+1} \left| \mathbf{h}_f, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle |v_f\rangle \left| J_f M - \frac{1}{2} \right\rangle \right) \quad (\text{A.9})$$

$$\propto \sqrt{2J_f+1} \left( \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle D_{M, \frac{1}{2}}^{J_f *} + (-1)^{m_f+1} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle D_{M, -\frac{1}{2}}^{J_f *} \right)$$

となり、以上より基底状態での等方的な分布 (一様な  $M$  分布) を考慮して分子軸分布を書き下すと

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{q};t) &= \sum_M \int d\mathbf{c} \int d\mathbf{f} \Psi^* \Psi \\
&\propto \int d\mathbf{c} \int d\mathbf{f} \sum_M \sum_{\substack{J_{f1}m_{f1} \\ J_{f2}m_{f2}}} F(J_{f1}m_{f1}, J_g m_g) F(J_{f2}m_{f2}, J_g m_g) \\
&\quad \times \sqrt{(2J_{f1}+1)(2J_{f2}+1)} \exp[-2\mathbf{p} \cdot i \{E(J_{f1}m_{f1}) - E(J_{f2}m_{f2})\}t] \quad (\text{A.10}) \\
&\quad \times \left( \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| D_{M, \frac{1}{2}}^{J_{f2}} + (-1)^{m_{f2}+1} \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| D_{M, -\frac{1}{2}}^{J_{f2}} \right) \\
&\quad \times \left( \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| D_{M, \frac{1}{2}}^{J_{f1}*} + (-1)^{m_{f1}+1} \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| D_{M, -\frac{1}{2}}^{J_{f1}*} \right)
\end{aligned}$$

と表される。\$F(J\_{f1}m\_{f1}, J\_g m\_g)\$ から \$M\$ に関する項を分離して、次のように定義し直す。

$$F(J_f m_f, J_g m_g) = (-1)^{-M+\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_g \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} f(J_f m_f, J_g m_g) \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{q};t) &\propto \sum_{\substack{J_{f1}m_{f1} \\ J_{f2}m_{f2}}} f(J_{f1}m_{f1}, J_g m_g) f(J_{f2}m_{f2}, J_g m_g) \\
&\quad \times \sqrt{(2J_{f1}+1)(2J_{f2}+1)} \exp[-2\mathbf{p} \cdot i \{E(J_{f1}m_{f1}) - E(J_{f2}m_{f2})\}t] \\
&\quad \times \left\{ \sum_K \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ K & -K + \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ K & -K + \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \left| D_{0, -K+\frac{1}{2}}^k \right|^2 \right. \\
&\quad \left. + (-1)^{m_{f1}+m_{f2}} \sum_K \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f1} \\ K & -K - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_g & 1 & J_{f2} \\ K & -K - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \left| D_{0, -K-\frac{1}{2}}^k \right|^2 \right\} \quad (\text{A.12})
\end{aligned}$$

基底状態の熱平均をとれば、\$A\$ 状態に生成される分子軸分布の時間発展の最終的な式が得られる。

$$P(\mathbf{q};t)_{ave} \propto \sum_{J_g m_g} P(\mathbf{q};t) \exp\{-E(J_g, m_g)/k_B T\} \quad (\text{A.13})$$

図 A-1(a)に \$\text{NO } A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)\$ 遷移に含まれる回転線の種類を示す。\$X\$ 状態の低い回転準位は Hund's case(a)、\$A\$ 状態は case(b)であるため、それぞれの回転準位は \$|J\Omega M\rangle\$, \$|NJM\rangle\$ と表現される。スピン副準位が存在するため、基底状態の各回転準位からは 6本の遷移が可能である。NO の分光学的定数の値は \$X\$ 状態で \$B = 1.696 \text{ cm}^{-1}\$, \$D = 5.474 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}\$,

$A = 123.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = -0.0208 \text{ cm}^{-1}$  [10]、また  $A$  状態では  $B = 1.997 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 5.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  [10] である。式(A.13)とこれらの値を用いて計算された分子軸分布を次のように球面調和関数で展開して  $[P(q;t) = A_{00}(t)Y_{00}(q,f) + A_{20}(t)Y_{20}(q,f)]$  得られた展開係数

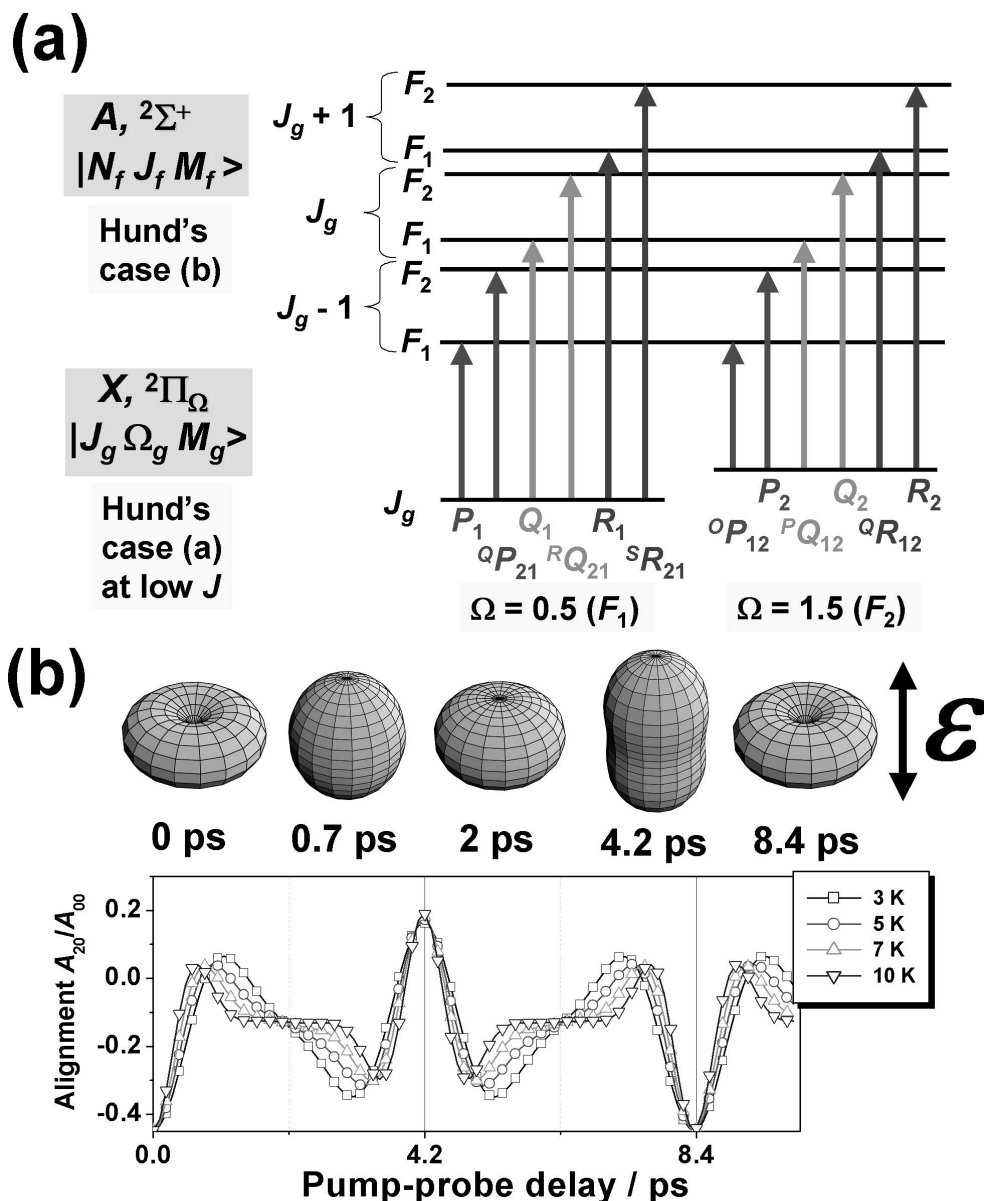


図 A-1 : (a)  $\text{NO } A ({}^2\Sigma^+) \leftarrow X ({}^2\Pi)$  遷移に含まれる回転線の種類と、各回転準位の量子数の説明。基底電子状態の一つの回転準位からは、主バンド、副バンド併せて 6 つの回転状態がコヒーレントに励起される。(b) 分子軸整列因子の時間変化と、その回転温度依存性の計算結果。上に示した球座標表示は、回転温度 10K で計算された各時刻での分子軸分布を図示した。

$A_{20}/A_{00}$  の時間変化を図 A-1(b)に示す。 $A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$  遷移は垂直遷移であり、励起直後の分子軸は偏光に対しほぼ垂直になる。励起後この分子軸整列は急速に消失し、0.7 ps 後にほぼ等方的になるが、8.4 ps 後もとの分子軸整列が復元する。

### b) NO $A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$ 二光子遷移

$A$  状態への二光子遷移では、励起過程に仮想状態を仮定する。二光子遷移の行列要素を  $F(f, g) \propto \sum_i \langle \mathbf{y}_f | \bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{e}} | \mathbf{y}_i \rangle \langle \mathbf{y}_i | \bar{\mathbf{m}} \cdot \bar{\mathbf{e}} | \mathbf{y}_g \rangle$  と定義し、一光子遷移の場合と同様に表現する。

$$F(f, g) \propto \sum_i \sum_{q_1 q_2 = -1}^1 \langle \mathbf{y}_f^{vib} | \langle \mathbf{y}_f^{ele} | \mathbf{m}_{q_2} | \mathbf{y}_i^{ele} \rangle | \mathbf{y}_i^{vib} \rangle \langle \mathbf{y}_i^{vib} | \langle \mathbf{y}_i^{ele} | \mathbf{m}_{q_1} | \mathbf{y}_g^{ele} \rangle | \mathbf{y}_g^{vib} \rangle \times \langle \mathbf{y}_f^{rot} | D_{-p_2-q_2}^1 D_{-p_1-q_1}^1 | \mathbf{y}_g^{rot} \rangle \quad (\text{A.14})$$

回転波動関数を式(A.2)と同様に展開し、式(2.8)及び補遺 2-D で示した回転行列に関する公式を適用すると、式(A.14)は次のように表される。

$$F(J_f \Omega_f, J_g \Omega_g) \propto (-1)^{-M_g + \frac{1}{2}} \sqrt{(2J_g + 1)(2J_f + 1)} \times \sum_k (2k + 1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ -p_2 & -p_1 & p_1 + p_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & k & J_g \\ M_f & -p_1 - p_2 & -M_g \end{pmatrix} R^{(k)} \quad (\text{A.15a})$$

$$R^{(k)} = \sum_i \sum_{q_1 q_2} \sum_{\substack{\Lambda_f \Lambda_i \Lambda_g \\ \Sigma_f \Sigma_i \Sigma_g}} (-1)^{\Omega_g - \frac{1}{2}} a_{\Lambda_f \Sigma_f}^f a_{\Lambda_g \Sigma_g}^g (a_{\Lambda_i \Sigma_i}^i)^2 \mathbf{m}_{q_2}^{\bar{f}} \mathbf{m}_{q_1}^{\bar{g}} \times \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ -q_2 & -q_1 & q_1 + q_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & k & J_g \\ \Omega_f & -q_1 - q_2 & -\Omega_g \end{pmatrix} \quad (\text{A.15b})$$

さらに式(A.4)と同様に基底を取り直すと  $R^{(k)}$  は以下のように書き換えられる。

$$R^{(k)} \propto \sum_i \sum_{q_1 q_2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ -q_2 & -q_1 & q_1 + q_2 \end{pmatrix} \mathbf{m}_{q_2}^{\bar{f}} \mathbf{m}_{q_1}^{\bar{g}} \times \sum_{\bar{\Omega}_f \bar{\Omega}_g} (-1)^{\bar{\Omega}_g - \frac{1}{2}} \bar{a}_{\bar{\Omega}_f}^f \bar{a}_{\bar{\Omega}_g}^g \begin{pmatrix} J_f & k & J_g \\ \bar{\Omega}_f & -q_1 - q_2 & -\bar{\Omega}_g \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

直線偏光励起では  $p_1 = p_2 = 0$  であり、3-j symbol の条件から  $M_f = M_g = M$  で示される選択律と

rank の制限  $k=0, 2$  が導かれる。NO  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$  遷移の場合、 $q_1 + q_2 = \Delta\bar{\Omega} = \Delta\bar{\Lambda} = -1$  なので、3- $j$  symbol の条件から rank  $k=2$  のみ存在する。従って、式(A.16)は以下のように変形される。

$$R^{(2)} \propto \sum_i \sum_{q_1 q_2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ -q_2 & -q_1 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{m}_{q_2}^{f_i} \mathbf{m}_{q_1}^{ig} \quad (A.17)$$

$$\times \sum_{\Sigma} (-1)^{\Sigma - \frac{1}{2}} \bar{a}_{\bar{\Omega}_f = \Sigma}^f \bar{a}_{\bar{\Omega}_g = 1 + \Sigma}^g \begin{pmatrix} J_f & 2 & J_g \\ \Sigma & 1 & -1 - \Sigma \end{pmatrix}$$

仮想状態がただ一つだけ存在すると仮定すると、式(A.17)の  $i$  についての和が消える。式(A.7)の展開係数  $\bar{a}_{\bar{\Omega}}$  を代入すれば、

$$R^{(2)} \propto \frac{1}{2\sqrt{10}} (\mathbf{m}_{-1}^{f_i} \mathbf{m}_0^{ig} + \mathbf{m}_0^{f_i} \mathbf{m}_{-1}^{ig}) \quad (A.18)$$

$$\times \left[ b_g(m_g) \begin{pmatrix} J_f & 2 & J_g \\ \frac{1}{2} & 1 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix} + (-1)^{m_f + m_g + 1} b_g(m_g + 1) \begin{pmatrix} J_f & 2 & J_g \\ -\frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right]$$

となり、これと式(A.15a)とをあわせると

$$F(J_f m_f, J_g m_g) \propto (-1)^{M + \frac{1}{2}} \sqrt{(2J_g + 1)(2J_f + 1)} \begin{pmatrix} J_f & 2 & J_g \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \quad (A.19)$$

$$\times \left[ b_g(m_g) \begin{pmatrix} J_f & 2 & J_g \\ \frac{1}{2} & 1 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix} + (-1)^{m_f + m_g + 1} b_g(m_g + 1) \begin{pmatrix} J_f & 2 & J_g \\ -\frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right]$$

と表される。ここで  $b(m) = \sqrt{1 + (-1)^m \bar{\Lambda} Z U}$  [ $m = 1 (F_1), 2 (F_2)$ ] である。

あとは一光子遷移の時と同様にして、二光子遷移により生成される分子軸分布の式を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{q}; t) \propto & \sum_{\substack{J_{f1} m_{f1} \\ J_{f2} m_{f2}}} f(J_{f1} m_{f1}, J_g m_g) f(J_{f2} m_{f2}, J_g m_g) \\
& \times \exp[-2\mathbf{p} i \{E(J_{f1} m_{f1}) - E(J_{f2} m_{f2})\} t] \sqrt{(2J_{f1} + 1)(2J_{f2} + 1)} \\
& \times \left\{ \sum_K \left( \begin{matrix} J_g & k & J_{f1} \\ K & -K + \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} J_g & k & J_{f2} \\ K & -K + \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} D_{0, -K + \frac{1}{2}}^k \right\}^2 \\
& + (-1)^{m_{f1} + m_{f2}} \sum_K \left( \begin{matrix} J_g & k & J_{f1} \\ K & -K - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} J_g & k & J_{f2} \\ K & -K - \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} D_{0, -K - \frac{1}{2}}^k \right\}^2
\end{aligned} \tag{A.20}$$

ここで  $|D_{0,\pm 2}^2|^2 = \frac{3}{8} \sin^4 \mathbf{q}$ ,  $|D_{0,\pm 1}^2|^2 = \frac{3}{2} \sin^2 \mathbf{q} \cos^2 \mathbf{q}$ ,  $|D_{0,0}^2|^2 = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \mathbf{q} - 1)^2$  の各項が角

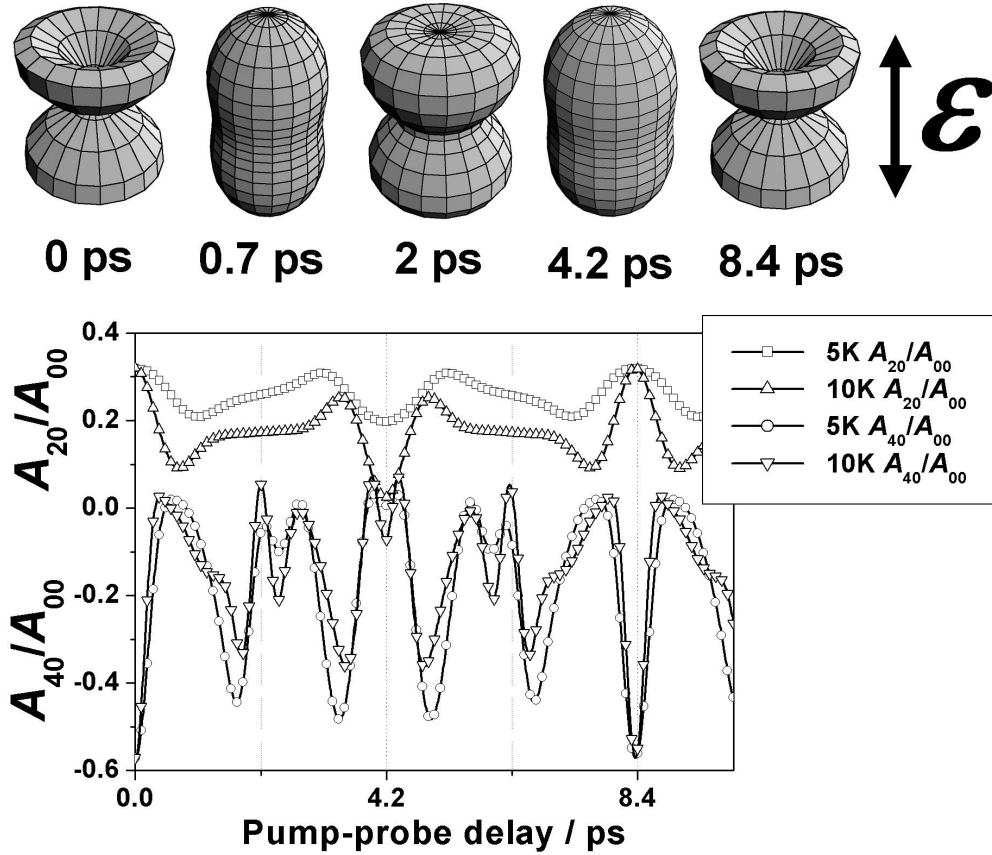


図 A-2 : (a) NO  $A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$  二光子遷移によって  $A$  状態上に生成される分子軸分布の、球面調和関数展開で得られた係数  $A_{K0}/A_{00}$  の時間変化。上の図は、各時刻での分子軸分布の球座標表示。

度分布を表す。また  $k = 1$  とすると、式(A.12)で示した、一光子遷移で生成される分子軸分布の式が再現される。式(A.20)とこれらの値を用いて計算された分子軸分布を、球面調和関数で展開した際の  $[P(\mathbf{q};t) = A_{00}(t)Y_{00}(\mathbf{q},f) + A_{20}(t)Y_{20}(\mathbf{q},f) + A_{40}(t)Y_{40}(\mathbf{q},f)]$ 、展開係数の時間変化を図 A-2 に示す。併せて示した分子軸分布の球座標表示を見ると、 $A(^2\Sigma^+) \leftarrow \leftarrow X(^2\Pi)$  は平行・垂直遷移をそれぞれ一つ含む二光子遷移なので、励起直後に  $\sin^2\theta \cos^2\theta$  の軸分布が発生していることがわかる。二光子遷移で生成した分子軸分布の時間変化は一光子遷移の時より早く複雑であり、基底状態の回転温度に対する依存性も二光子遷移の方が、より敏感になっている。

### A-3 NO A 状態からのイオン化動力学への応用

2-2 節で、分子軸系及び実験室系の光電子角度分布(MF、LF-PAD)の表現について一般式を導出した。ここでは、 $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) \leftarrow \text{NO}(A,^2\Sigma^+)$ イオン化過程への適用を考える。二原子分子の場合、散乱電子の軌道角運動量とその分子軸への射影が良い量子数であるため、球面調和関数を部分波展開の基底として用いることが出来る。従って光電子散乱波動関数は、

$$\mathbf{y}^-(\hat{k}_M, \vec{r}) = \sum_l i^l \exp(-i\mathbf{s}_l) \sum_{\Pi} Y_{\Pi}(\hat{k}_M)^* \mathbf{j}_{\Pi}(k_M \vec{r}) \quad (\text{A.21})$$

と表せる。この時 MF-PAD と LF-PAD はそれぞれ、式(2.28)と式(2.35)で示した一般形を二原子分子の場合に単純化して、

$$\text{MF-PAD: } I(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) = \sum_{LM} B_{LM} Y_{LM}(\mathbf{q}_M, \mathbf{f}_M) \quad (\text{A.22a})$$

$$\begin{aligned} B_{LM} = & \sqrt{2L+1} \sum_P (-1)^P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ p & -p & 0 \end{pmatrix} \sum_{qq'} (-1)^{q'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q & -q' & q'-q \end{pmatrix} \\ & \times D_{0q'-q}^P(\Omega) \sum_{\substack{\Pi \\ l'l'}} (-1)^{l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ l & -l' & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \exp\{i(\mathbf{h}_{lq} - \mathbf{h}_{l'q'}) \cdot \mathbf{i}\} r_{\Pi} r_{l'l'} \end{aligned} \quad (\text{A.22b})$$

及び、



$$\text{LF-PAD : } I(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) = \sum_{LQ} \mathbf{b}_{LQ} Y_{LQ}(\mathbf{q}_L, \mathbf{f}_L) \quad (\text{A.23a})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_{LQ} = & \sqrt{2L+1} \sum_P (-1)^P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ P & -P & 0 \end{pmatrix} \sum_K \sqrt{2K+1} A_{K-Q} \\ & \times \begin{pmatrix} P & K & L \\ 0 & -Q & Q \end{pmatrix} \sum_{qq'} (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ q & -q' & q'-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & K & L \\ q-q' & 0 & q'-q \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{\substack{l \\ l'}} (-1)^{l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ l & -l' & q'-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \exp\{(\mathbf{h}_{lq} - \mathbf{h}_{l'q'})i\} r_{ll} r_{l'l} \end{aligned} \quad (\text{A.23b})$$

と表される。ここでイオン化動力学を表す因子は、極表示により虚部を指数項として分離して表し、クーロン位相シフト  $\mathbf{s}_l$  や遷移双極子行列要素  $\mathbf{m}_l(q)$  と

$$\exp(i\mathbf{h}_{lq}) r_{ll} = (-i)^l \exp(i\mathbf{s}_l) \mathbf{m}_l(q) = \exp\left\{\left(-\frac{\mathbf{p}^l}{2} + \mathbf{s}_l + \mathbf{d}_{llq}\right)i\right\} T_{ll}(q) \quad (\text{A.24})$$

で示される関係にある。各物理量に関する説明は 2-2-4 節で与えた。

次に実験条件から導かれる制約について考察する。本研究では直線偏光を用いたため、光子スピンの実験室系への射影量子数は  $p = 0$  である。また  $\text{NO}^+(X, {}^1\Sigma^+) \leftarrow \text{NO}(A, {}^2\Sigma^+)$  イオン化遷移では、始状態、終状態ともに  $\Lambda = 0$  であり、角運動量保存則から、光電子部分波の軌道角運動量と光子角運動量の分子軸射影成分は等しくなる ( $q = l$ ) [4]。さらに、励起光とイオン化光の偏光が平行なため、観測量である LF-PAD は円筒対称性を有し、 $f$  依存性は存在しない。そのため、LF-PAD の球面調和関数による展開では  $Q = 0$  以外は値を持たない。また、直線偏光励起であるため分子軸分布に配向 (orientation) は存在せず、 $K$  が偶数の項のみ値を持つ。

これらの条件を用いて式(A.22b)、(A.23b)をそれぞれ書き換えると

$$\begin{aligned} B_{LM} = & \sqrt{2L+1} \sum_P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{D}_{0l'-l}^P(\Omega) \sum_{ll'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \sum_{ll'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ l & -l' & l'-l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ l & -l' & M \end{pmatrix} \exp\{(\mathbf{h}_{ll} - \mathbf{h}_{l'l'})i\} r_{ll} r_{l'l} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned}
b_{L0} = & \sqrt{2L+1} \sum_P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_K \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} P & K & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} A_{K0} \\
& \times \sum_{l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{l''} (-1)^{l'+l} \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ l & -l' & l'-l \end{pmatrix} \\
& \times \begin{pmatrix} P & K & L \\ l-l' & 0 & l'-l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ l & -l' & l'-l \end{pmatrix} \exp\{(\mathbf{h}_{ll} - \mathbf{h}_{l'l'}) \cdot \mathbf{i}\} r_{ll} r_{l'l'} \quad (A.26)
\end{aligned}$$

と表される。ここでLF-PADの式(A.26)について考察する。3-j symbol  $\begin{pmatrix} A & B & C \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  は  $A+B+C$  が偶数の時だけ値を持つため、他の3-j symbolの性質も併せて次の事が言える。

- a)  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  :  $2+P$  は偶数,  $0 \leq P \leq 2$  より  $P=0, 2$ 。
- b)  $\begin{pmatrix} P & K & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  :  $P+K+L$  は偶数,  $|P-K| \leq L \leq P+K$  より  $L=0, 2, \dots, K+2$  (偶数)。
- c)  $\begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  :  $l+l'+L$  は偶数より  $l+l'$  の和は偶数。
- d)  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ l & -l' & l'-l \end{pmatrix}$  :  $l=0$  (s 波),  $\pm 1$  (p 波) のみ存在。

特に c) は重要で、 $\Sigma \leftarrow \Sigma$  イオン化遷移を直線偏光レーザーで観測した場合、軌道角運動量  $l$  が偶数または奇数の部分波間でしか干渉しない (s, d, g 波間もしくは p, f, h 波間のみ干渉が生じる)ことを示している。そのため式(A.25)及び(A.26)に含まれる位相シフトの差(phase shift difference)  $\mathbf{h}_{ll} - \mathbf{h}_{l'l'}$  のうち、例えば p, d 波間の差は観測されず、光電子散乱波を構成する部分波全体の位相関係を導くことは出来ない。これを解決するためには、 $K$  が奇数の成分が値を持つ、配向した分子集団からの光電子角度分布を観測する必要がある。

イオン化の動力学因子  $r_{ll}$ ,  $\mathbf{h}_{ll}$  が全ての部分波に対して決定されれば、観測量である MF-PAD 及び LF-PAD は式(A.25)、(A.26)を用いて計算できる。各部分波と分子軸、偏光軸の関係を理解するために、単一の光電子部分波のみが存在する場合を仮定して MF-PAD の計算を行った例を図 A-3 に示す。 $l=0, \pm 1$  の成分である s 波、p 波はそれぞれ分子軸と偏光の方向が互いに平行、垂直の時に発生する。実際の散乱波は、これらの部分波の混合波であるが、各部分波は式(A.25)の非対角成分により干渉しあい、その干渉の仕方は位相シフトの

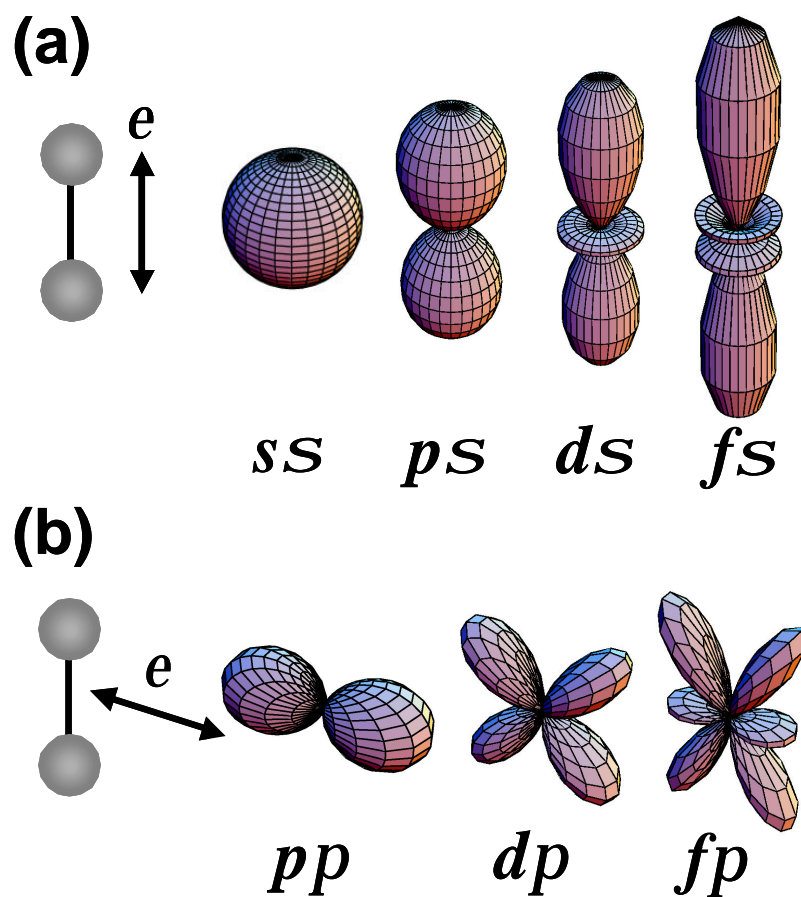


図 A-3：単一の光電子部分波によって構成される MF-PAD の球座標表示。(a) 各  $s$  波の MF-PAD。図の上下方向が分子軸であり イオン化光の偏光が分子軸に平行なときに発生する。(b) 各  $p$  波の MF-PAD。図の上下方向が分子軸であり イオン化光の偏光が分子軸に垂直なときに発生する。

差  $h_{II} - h_{I\perp}$  で決定される。 $ps$  波と  $fs$  波、または  $pp$  波と  $fp$  波の 1:1 混合波が発生したときの MF-PAD が、位相シフト差によりどのように変化するかを計算した結果を図 A-4 に示す。 $ps$  波と  $fs$  波の混合波では、位相シフト差が 0 度の時、部分波間の建設的な干渉が起こり 図 A-4(a)で示すように偏光方向の成分が強調された散乱波が得られる。逆に 180 度の時は破壊的な干渉により 偏光方向の成分は消失する。図 A-4(b)で示す  $pp$  波と  $fp$  波の混合では単純に上記のような説明が出来ないが、これは偏光方向での  $pp$  波と  $fp$  波の球面調和関数の

符号が反転し、解釈が複雑になるためである。このように部分波の構成要素が同じ光電子散乱波でさえ、位相シフト差の違いにより分子軸系で観測される光電子角度分布が大きく変化することがわかる。

次に LF-PAD と分子軸分布との間の関係について考察する。図 A-5(a)及び(b)に、 $ps$  波と $fs$  波または $pp$  波と $fp$  波の 1:1 混合波が、位相シフト差 0 で光電子散乱波に含まれるときの LF-PAD の計算結果をそれぞれ示す。いずれも軸分布の変化により劇的に LF-PAD が変化し、回転波束運動に強く影響を受けることがわかる。

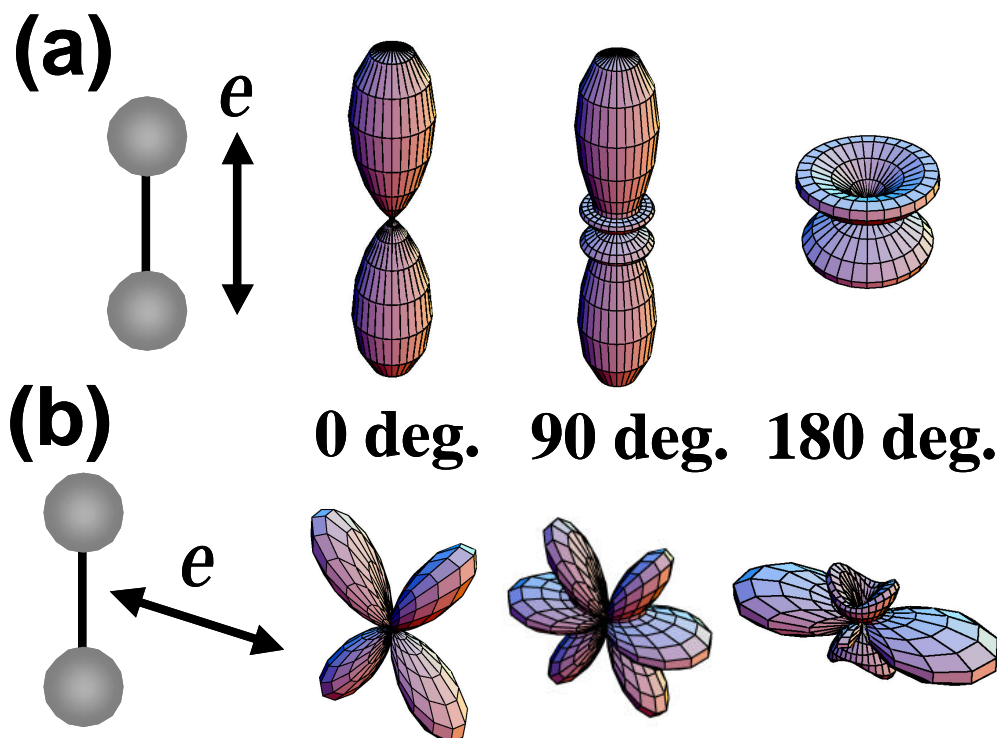


図 A-4：位相シフト差の MF-PAD に対する影響。(a)  $ps$  波と $fs$  波の 1:1 混合波に対して、双方の部分波間の位相シフトの差が、0、 $\pi/2$ 、 $\pi$  の時の MF-PAD。(b)  $pp$  波と $fp$  波の 1:1 混合波に対して、双方の部分波間の位相シフトの差が、0、 $\pi/2$ 、 $\pi$  の時の MF-PAD。

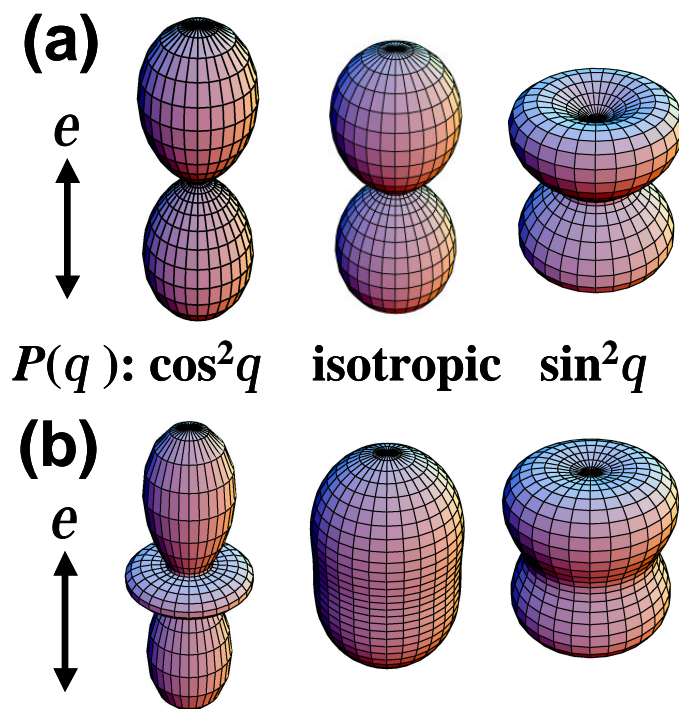


図 A-5 : LF-PAD の分子軸分布による変化。(a)  $ps$  波と $fs$  波の 1:1 混合波に対して、双方の部分波間の位相シフトの差が 0 の時の LF-PAD。(b)  $pp$  波と $fp$  波の 1:1 混合波に対して、双方の部分波間の位相シフトの差が 0 の時の LF-PAD。

#### A-4 イオン化動力学因子の決定手法の考察

LF-PAD の展開係数  $b_{LQ}$  は 2-3-1 節で示したように、

$$b_{LQ} = \sum_K A_{K-Q} a_{KLQ} \quad (\text{A.27})$$

の形で分子軸整列因子  $A_{KQ}$  と関係する。時間分解 LF-PAD の観測から  $b_{LQ}$  の時間変化を検出し、 $A_{KQ}$  の時間発展の計算結果を用いて式(A.27)により  $b_{LQ}$  の実験結果を最適化することで係数  $a_{KLQ}$  が求まる。LF-PAD の時間発展から係数  $a_{KLQ}$  がいくつか求められれば、式(2.41)を  $\text{NO}^+(X, {}^1\Sigma^+) \leftarrow \text{NO}(A, {}^2\Sigma^+)$  イオン化遷移に適用した、

$$\begin{aligned}
a_{KLQ} = & \sqrt{(2L+1)(2K+1)} \sum_P (2P+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & K & L \\ 0 & -Q & Q \end{pmatrix} \\
& \times \sum_{\substack{l \\ l'}} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 1 & -1' & 1'-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & P \\ 1 & -1' & 1'-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & K & L \\ 1-1' & 0 & 1'-1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.28}) \\
& \times (-1)^{l+l'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \exp\{(\mathbf{h}_l - \mathbf{h}_{l'}) \cdot \mathbf{i}\} r_{ll'} r_{l'l'}.
\end{aligned}$$

に基づく連立方程式を解き、動力学因子が決定される。但し部分波展開は本来無限個数の部分波で構成されるが、現実にはその展開をうち切らねばならない。NO(A)状態は  $3s$  Rydberg 状態であり、高次の軌道角運動量成分の出現は少ないとみなすことができるため、次の二通りの部分波展開を考える。  $l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f)$  の部分波のみ考える。  $s$  波は  $s$  成分のみ、また他の  $p, d, f$  波は  $s, p$  成分が存在するため、構成部分波は計 7 個である。  $p, f$  の部分波のみ考える。これは McKoy らが行った *ab initio* 計算結果[1-3]から、NO(A)状態のイオン化では  $p, f$  波が光電子散乱波の主成分であるとの予測により仮定される。この時構成部分波は計 4 個である。

このような部分波展開を行った場合に、独立な動力学因子の数を見積もる。本研究の実験は、全イオン化絶対断面積を決定することができない。そのため の場合は、次の規格化条件を課す必要がある。

$$\begin{aligned}
& \sum_l |r_{ll}|^2 \\
& = r(s\mathbf{s})^2 + r(p\mathbf{s})^2 + r(d\mathbf{s})^2 + r(f\mathbf{s})^2 + r(p\mathbf{p})^2 + r(d\mathbf{p})^2 + r(f\mathbf{p})^2 = 1 \quad (\text{A.29})
\end{aligned}$$

また式(A.28)では、位相シフトは全て「差」の形で含まれており、絶対位相シフトを決定することは出来ない。さらに  $p$  波と  $f$  波、  $s$  波と  $d$  波間の干渉しか存在しないため、位相シフトの差を表す独立な因子の数は  $h(s\mathbf{s}) - h(d\mathbf{s}), h(d\mathbf{s}) - h(d\mathbf{p}), h(p\mathbf{s}) - h(p\mathbf{p}), h(f\mathbf{s}) - h(f\mathbf{p}), h(p\mathbf{s}) - h(f\mathbf{s})$  の 5 個となる。他の位相シフト差は、これら 5 個の因子を用いて表すことができる。従って の部分波展開の場合、独立な動力学因子の数は計 11 個となる。同様に の展開の場合、独立な因子は  $r(p\mathbf{s}), r(p\mathbf{p}), r(f\mathbf{s}), h(p\mathbf{s}) - h(p\mathbf{p}), h(f\mathbf{s}) - h(f\mathbf{p}), h(p\mathbf{s}) - h(f\mathbf{s})$  の計 6 個となる。

2-3-1 節の議論から  $[1+1']$  REMPI 過程を用いた場合 4 個の、 $[2+1']$  ( $[1+2']$ ) REMPI の場合 7 (6) 個の  $a_{KLQ}$  係数が独立に決定されることが分かった。全ての動力学因子を決定するためには、因子の数より連立する方程式の数が多い必要がある。従って の展開ではどちらの過程を用いても、全ての因子を決定することが出来ない。一方 の展開では、 $[2+1']$  REMPI により全ての因子が決定される可能性がある。 の展開に含まれる動力学因子を全て求めるためには、より多光子の励起、もしくは励起・イオン化光の偏光を互いに垂直にした観測を行う必要がある。ここでは、 $[2+1']$  REMPI 過程を用いて 7 個の  $a_{KLQ}$  係数を実験的に得ることにより 7 つの式(連立方程式)から 6 個の動力学因子を決定する方法を考察する。

$N$  個の未知数を求めるためには、 $N$  個の式が必要である。そのため、まず 7 個の式のうち 6 個を選び出して、一つの連立方程式と見なす。式(A.28)は明らかに  $r_{II}$  に対する非線形連立方程式なので、ここではそのような方程式を数値的に解く手段として Newton – Rapthor 法 [11]を用いた。一般に  $n$  元 2 次方程式では重解や虚数解も含めると  $2^n$  個の解が存在する。従って、乱数発生させた複数の初期値を用いて Newton – Rapthor 法により連立方程式の数値解を求めると、数学的に許容な解が複数個存在することになる。この中から物理的に許容な解を探すために、連立方程式に含めなかったもう一つの方程式を判定条件として用いる。この式を満たす解を、物理的に許容な解として抽出する。

しかしまだこの段階では、通常複数の動力学因子の解が得られ、解が一つに絞り切れない。このような「数学的に許容な解の中から、物理的に許容な解を選ぶ」手法として、次の二つが一般に用いられている[12]。一つは *ab initio* 計算などの理論計算から得られたイオン化動力学に対する情報と比較して、最もよく傾向が一致する解を選ぶ方法である。しかし、イオン化現象の数値計算は、未だ二原子から三原子分子程度の小さな系に対してのみ厳密に行われており、ピラジン等の多原子分子には適用出来ない。もう一つの方法は、イオン化波長を変えながら、つまり光電子エネルギーを変えながら PAD の観測を行い、それぞれのエネルギーで求められた複数の動力学因子の中から、エネルギーに対して滑らかに変化する解の組み合わせを選択するという方法である。位相シフトの差は、イオン化のクーパー極小で不連続的に変

化することが知られているが、イオン化双極子の大きさはエネルギーに対して連続的に変化することが予測される(エネルギー微分可能な条件)。しかしこの方法でも「最も、もっともらしい解」を選んでいるにすぎず、最善の方法というわけではない。

## A-5 実験結果及び解析

### A-5-1 実験装置

光学系及び真空、検出系については、本論中で述べたピラジンの項間交差の研究と同様な装置を用いた。波長 226 nm のパルスにより NO の  $A(3s\sigma, {}^2\Sigma^+)$  状態の振動基底準位 (項値  $43,965.7\text{ cm}^{-1}$  [13]) に励起し、遅延時間を掃引しながら 255 nm ~ 325 nm のイオン化光を照射した。NO のイオン化ポテンシャルは  $74,717.2\text{ cm}^{-1}$  [14] であり A 状態經由  $[1+1']$  REMPI 過程で観測を行うためには、イオン化光の波長は 325 nm 以下とする必要がある。励起光として用いた 226 nm 光は、本研究で使用した光パラメトリック発振器により直接得ることができない。そのため厚さ 1 mm の BBO I 結晶で、発振器の 315 nm 光出力 (~ 10  $\mu\text{J/pulse}$ ) と Ti:Sapphire レーザーの 802 nm 出力 (~ 100  $\mu\text{J/pulse}$ ) の和周波発生を行い、1 ~ 2  $\mu\text{J/pulse}$  の 226 nm 光を得た。励起光 0.1  $\mu\text{J/pulse}$  及びイオン化光 2 ~ 3  $\mu\text{J/pulse}$  にパルスエネルギーを調節し、二波長イオン化で発生するイオン化強度を最適にした条件で観測を行った。

226 nm 励起、285 nm イオン化により NO A 状態經由  $[1+1']$  REMPI、及び Xe の  $[1+2']$  非共鳴三光子イオン化で観測された全イオン化強度の遅延時間依存性を、図 A-6 に示す。Xe の非共鳴過程は励起光とイオン化光が重なった時間でのみ生じると考えられ、イオン強度の時間発展は両レーザー間の相互相関曲線を示す。Xe のイオン化から得られた相互相関時間は約 290 fs であり、厳密な遅延時間ゼロの点は NO からの信号がほぼ半分立ち上がった位置と一致した。これは図中に点線に示した相互相関曲線の計算結果からも再現された。以降示す観測結果は、全て図 A-6 と同様にして遅延時間ゼロの点を決定した。

A-2 節で計算した分子軸分布の時間変化から、NO の A 状態上での回転波束の再帰時間は 8.4 ps であり、その時間に出現する再帰構造のピーク幅は約 1 ps と狭い。そのため、遅延



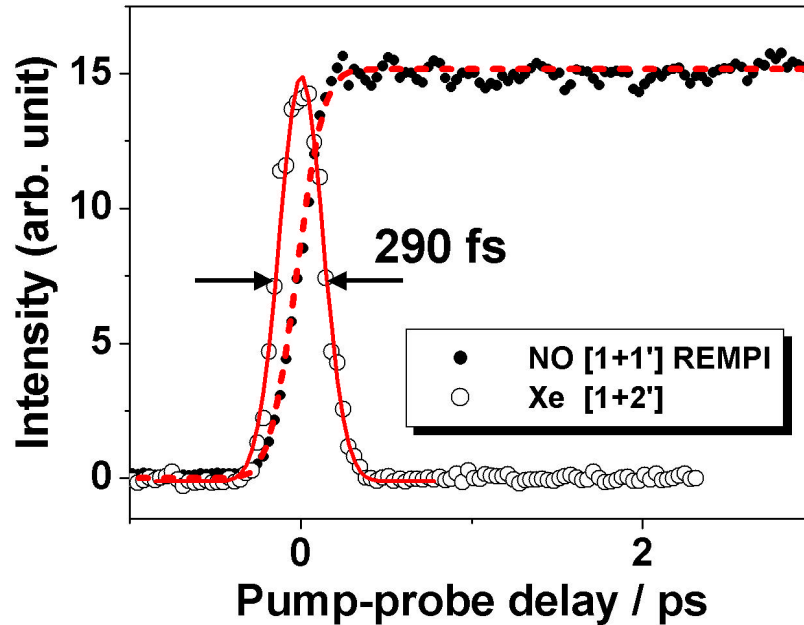


図 A-6 : レーザーの相関時間と 信号強度の立ち上がりとの比較。黒丸は NO の A 状態經由 [1+1'] REMPI を 226 nm 励起、285 nm イオン化で行って得られた全イオン化強度の時間依存性。白丸は Xe の 226 nm 一光子、285 nm 二光子による非共鳴三光子イオン化で得られた全イオン化強度の時間依存性。ガウシアン曲線でフィットした結果を実線で示す (FWHM=290 fs)。点線は相関時間を考慮した NO のイオン強度曲線の計算結果。

時間 0 ~ 10 ps の領域を 0.1 ~ 0.2 ps 間隔で細かく掃引しながら画像を観測し、それぞれ約 3 ~ 5 分間積算した。

## A-5-2 実験結果

### a) 全イオン化強度の時間発展

イオン化強度の時間発展は、NO A 状態の占有数減衰と回転波束運動により生じる。しかし図 A-6 で示すように、強度変動は S/N 比以下であり 明確に現れなかった。NO A 状態の蛍光寿命は 196 ns であり[15]、その寄与が小さいことは容易に理解されるが、回転波束運動の再帰時間は 8.4 ps であり 十分に観測できる時間領域である。従って、実験事実は全イオン化断面積が分子配向に強く依存しないことを示している。

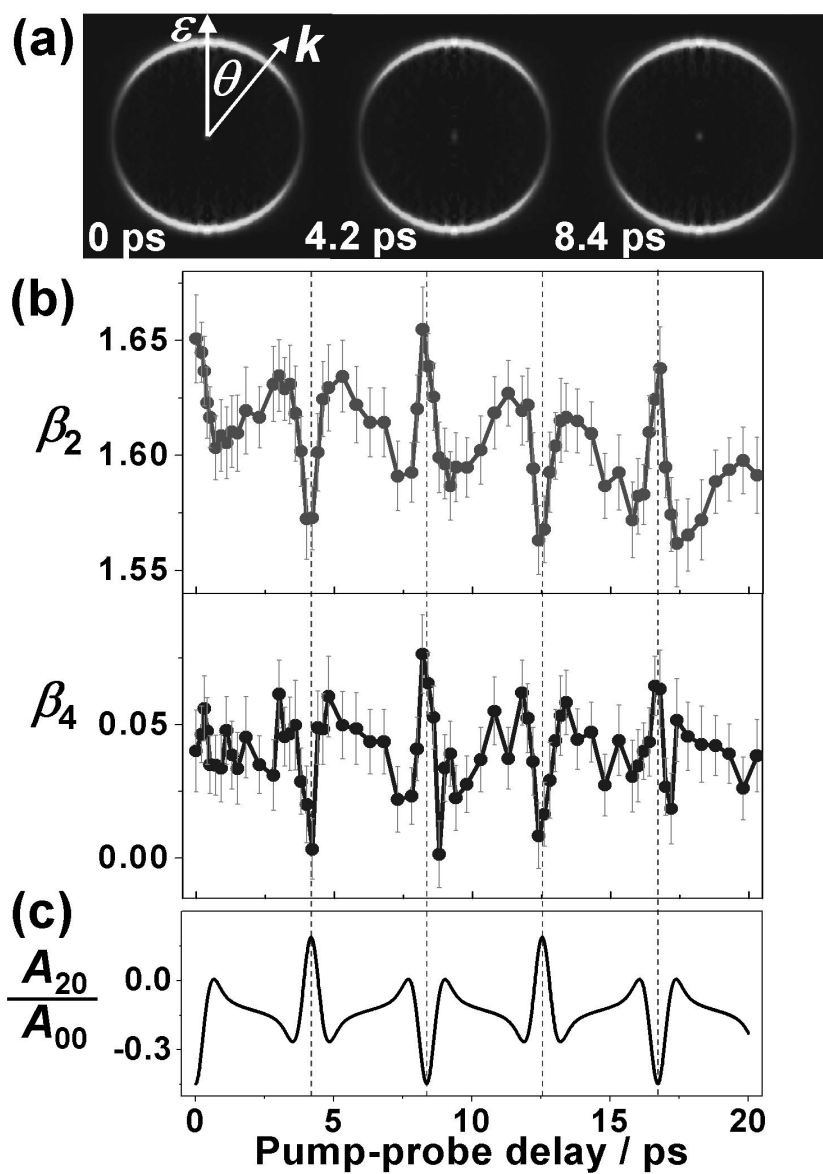


図 A-7：(a) 226 nm 励起、285 nm イオン化[1+1'] REMPI により得られた、時間分解光電子画像の例。図の上下方向はイオン化光の偏光と平行とした。(b) 同イオン化過程で観測された、光電子角度分布の  $\beta_L$  値の時間変化。(c) NO A 状態上での分子軸整列の時間発展の計算結果。回転温度 10 K で計算。

## b) 光電子角度分布の時間発展

図 A-7(a)に 226 nm 励起、285 nm イオン化 [1+1'] REMPI で得られた、時間分解光電子

画像の例を示す。いずれの画像にもイオン化方向に強い異方性を持った輪が現れ、Rydberg 状態からのイオン化の特徴 ( $\nu = 0$ ) を顕著に示している。遅延時間 0 ps、4.2 ps(半再帰時間)、8.4 ps(再帰時間)で観測された三枚の画像を示したが、各遅延時間で分子軸分布は大きく変化するにも関わらず、画像の変化は視認できない。

図 A-7(b)に、逆 Abel 変換した光電子画像を動径積分して得た角度分布について、

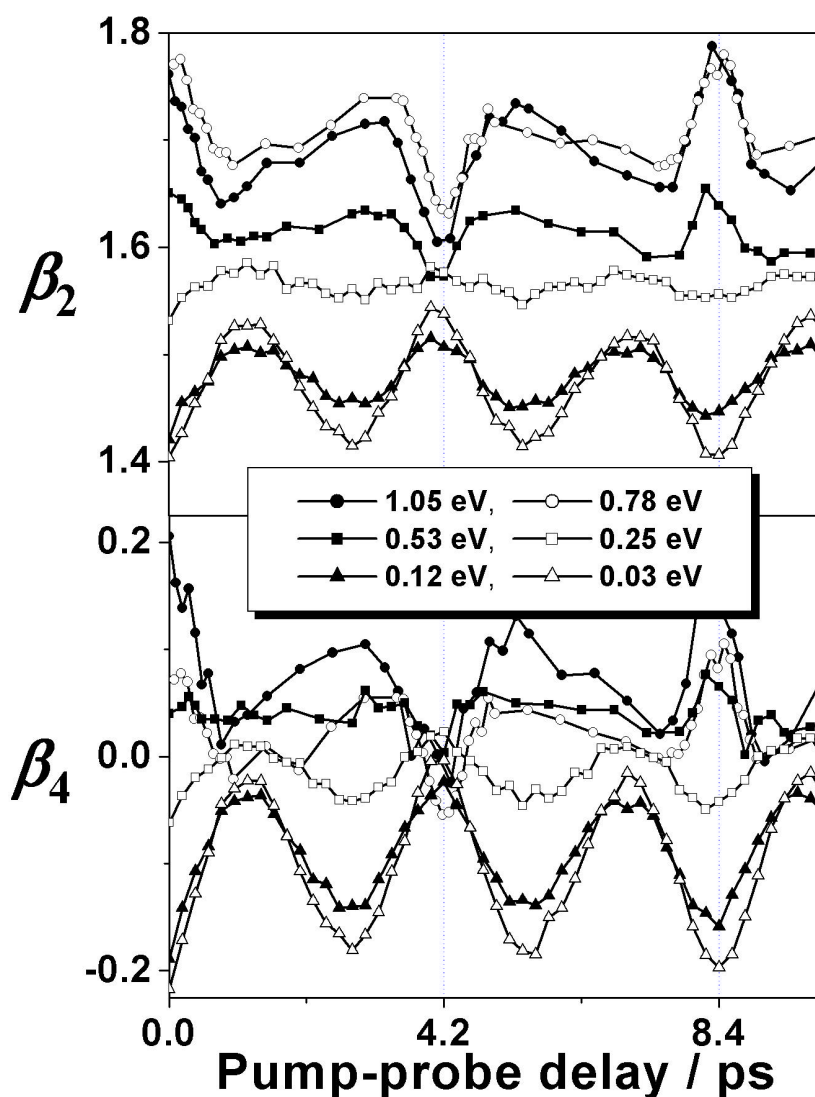


図 A-8 : 226 nm 励起による NO ( $A, v'=0$ ) 状態經由  $[1+1']$  REMPI により観測された、光電子角度分布の異方性因子  $\beta_L$  の時間発展におけるイオン化波長依存性。凡例には各イオン化波長で発生する光電子エネルギーを示した。

$I(\mathbf{q};t) \propto 1 + \mathbf{b}_2 P_2(\cos \mathbf{q}) + \mathbf{b}_4 P_4(\cos \mathbf{q})$  の形に展開した際の各展開係数の時間変化を示す。ここで示した LF-PAD の異方性の変化は最大でも 0.08 程度で、0.3 以上変化したピラジンの  $3s$  Rydberg 状態のイオン化 (図 4-19) とは大きく異なる。しかし、回転波束運動に追従した光電子角度分布の異方性の変化が僅かに現れており、 $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_4$  共に分子軸整列  $A_{20}/A_{00}$  の時間変化 (図 A-7(c)) に対して逆位相で変化している。

特筆すべきは、本研究で使用した画像観測法によって、0.1 未満の  $\mathbf{b}_L$  の値の微細な時間変化が明確に観測されたことにある。但し、その絶対値については、多少有意の誤差が残っている。実験条件を変えずに一日で一連の観測を行った場合は、図 A-7(b) で示した誤差 0.02 の精度で異方性因子の観測が可能であったが、条件を再調整しながら複数日で観測したデータ間には、0.05 以上の誤差が生じた。この誤差は、真空槽内の浮遊ガス及びレーザー迷光による散乱光電子等に帰着され、さらなる実験の改良が必要である。

図 A-8 に、226 nm 励起による  $3s\sigma$  ( $v'=0$ ) 状態經由  $[1+1']$  REMPI で観測された、光電子角度分布の異方性因子  $\mathbf{b}_L$  の時間発展に対するイオン化光波長依存性を示す。 $D_v = 0$  遷移であるため、イオン化波長によって変化するのは光電子エネルギーのみである。具体的に光電子のエネルギーを示すと、255 nm (1.05 eV)、270 nm (0.78 eV)、285 nm (0.54 eV)、305 nm (0.25 eV)、315 nm (0.12 eV)、323 nm (0.03 eV) となる。いずれの異方性因子も回転波束に追従して時間変化しているが、特に際だった傾向は、光電子エネルギー 0.3 ~ 0.5 eV の間で時間変化の位相が反転していることである。

### A-5-3 時間分解 LF-PAD に対する解析結果

LF-PAD と分子軸整列の時間発展に関する関係式 (A.27) から、係数  $a_{KLQ}$  の組を各イオン化波長について求める。ここで  $\mathbf{b}_L$  と  $\mathbf{b}_{L0}$  の間には  $\mathbf{b}_L = \sqrt{2L+1} \mathbf{b}_{L0}$  の関係がある。まず式 (2.50) に示すように全イオン化強度の時間発展は、

$$I(t) \propto 1 + \frac{a_{200}}{a_{000}} \frac{A_{20}(t)}{A_{00}} \quad (\text{A.30})$$

と表される。どのイオン化波長を用いても、図 A-6 で示したように全イオン化強度は時間に対して変化しないため、 $a_{200} \equiv 0$  であると考えられる。係数  $a_{200}$  は式(2.51b)を  $\text{NO}^+(X, {}^1\Sigma^+) \leftarrow \text{NO}(A, {}^2\Sigma^+)$  イオン化遷移の記述に書き換えて、

$$a_{200} \propto \sum_l (2r_{l0}^2 - r_{l+1}^2 - r_{l-1}^2) \quad (\text{A.31})$$

と表される。つまり分子軸が空間 (イオン化光の偏光軸) に等方的に分布しているときに発生する  $s$  波と  $p$  波の存在比 (光電子散乱波の分子軸に対する異方性に相当) を表す。実験結果から得られた値  $a_{200} \equiv 0$  は、 $s$  波と  $p$  波がほぼ等確率で発生することを示唆している。

他の 3 つの変数  $a_{020}$ 、 $a_{220}$ 、 $a_{240}$  については、時間分解 LF-PAD の実験結果に対して式 (A.27) を用いた非線形最小二乗法による最適化により得られた。これらの変数のイオン化波長 (光電子エネルギー) 依存性を、図 A-9 の実線で示す。図 A-8 に示した LF-PAD の異方性因

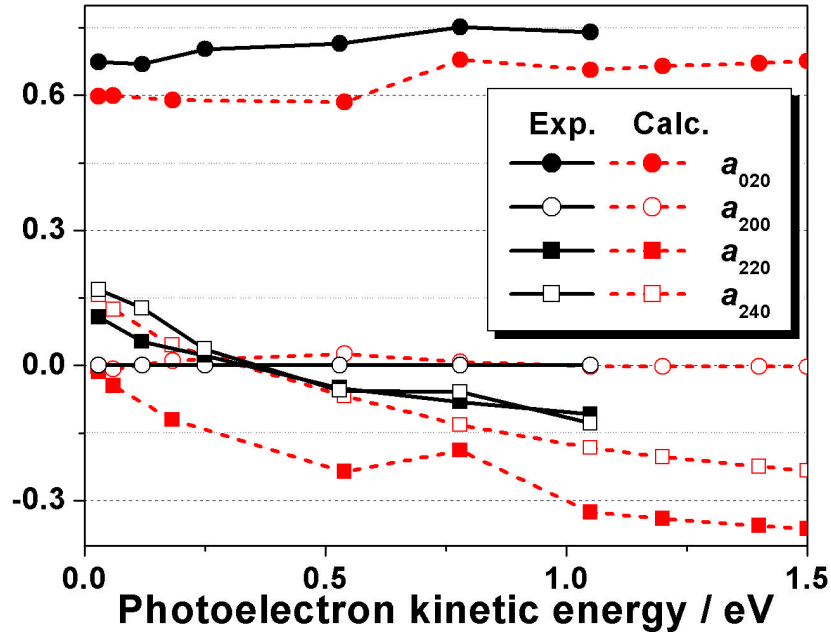


図 A-9：式(A.27)に含まれる係数  $a_{KLQ}$  の光電子エネルギー依存性。実線は本研究で光電子画像観測法から得られた値。 $a_{200} = 0$  は、全イオン化強度が時間に対して一定であるという図 A-6 に示した観測結果を用いて得た。破線は、McKoy らにより計算されたイオン化動力学因子[16] から導かれた値。

子の強度変動の位相は 0.3 ~ 0.5 eV で変化した、これは分子軸分布の二次の整列に関する係数  $a_{220}$ ,  $a_{240}$  の符号がこのエネルギー領域で正から負へ変化することで表現されている。一方分子軸分布のゼロ次成分に関する係数  $a_{020}$  は、光電子エネルギーに対して敏感な挙動を示していない。

[2+1'] REMPI での時間分解光電子角度分布の測定も試みたが、十分な精度が得られず、イオン化動力学因子を解析することはできなかった。そこで、McKoy らにより *ab initio* 計算から決定されたイオン化動力学因子[1, 3, 16]と、式 (A.28)を用いて係数  $a_{KLQ}$  を計算し、

実験結果との比較を行った (図 A-9 の破線)。係数の変化の傾向は実験と良い一致を示すが、係数  $a_{020}$  と  $a_{220}$  の絶対値は約 0.1 だけ異なる。 $a_{220}$  は、実験結果では約 0.3 eV の光電子エネルギーで値が正から負に変わるが、計算では常に負の値をとる。その結果、図 A-10 に示すように、McKoy らの計算結果から得た  $a_{KLQ}$  を用いて LF-PAD の異方性因子を計算した時、 $b_2$  は常に分子軸整列の時間発展と逆位相の変化を示し、実験で観測されたような光電子エネルギーによる位相の反転は再現されなかった。

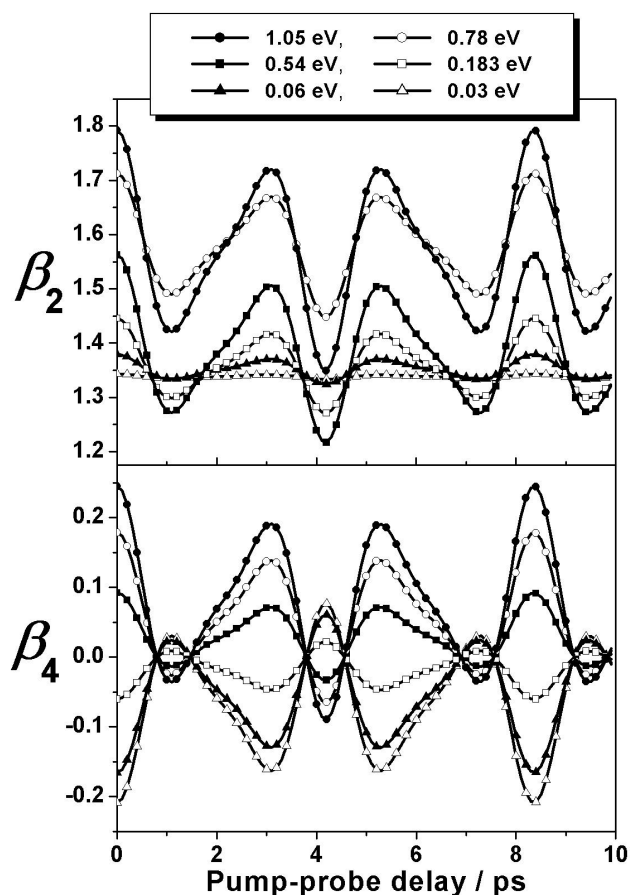


図 A-10 : McKoy らによって計算されたイオン化動力学因子[16]から得られた、LF-PAD の異方性の時間発展。

## Appendix 参考文献

- [1] S. N. Dixit, D. L. Lynch, V. McKoy, and W. M. Huo, *Phys. Rev. A*, **32**, 1267, (1985).
- [2] H. Rudolph and V. McKoy, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2235, (1989).
- [3] K. Wang, J. A. Stephens, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6456, (1991).
- [4] S. W. Allendorf, D. J. Leahy, D. C. Jacobs, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2216, (1989).
- [5] D. J. Leahy, K. L. Reid, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1757, (1991). ; H. Park and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6537, (1993).
- [6] K. L. Reid, D. J. Leahy, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1746, (1991).
- [7] D. J. Leahy, K. L. Reid, H. K. Park, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4948, (1992).
- [8] D. J. Leahy, K. L. Reid, and R. N. Zare, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8154, (1991). ; K. L. Reid, D. J. Leahy, and R. N. Zare, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3527, (1992). ; H. Park and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4554, (1996).
- [9] M. Hippler, *Mol. Phys.*, **97**, 105, (1999).
- [10] M. Hippler and J. Pfaß, *Mol. Phys.*, **94**, 313, (1998).
- [11] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University, Cambridge, (1986).
- [12] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 4193, (2000). ; N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 4213, (2000).
- [13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I: Spectra of Diatomic Molecules*, 2 ed., van Nostrand Reinhold, New York, (1950).
- [14] K. Müller-dethlefs, M. Sander, and E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 291, (1984).
- [15] A. B. Callear and M. J. Pilling, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1618, (1970).
- [16] V. McKoy and K. Wang, *Private communication*.





## 謝辞

本博士論文の作成までの4年間にわたる長き博士課程において、終始丁寧かつ大胆なご指導ご鞭撻を頂きました指導教官の鈴木俊法助教授に衷心より感謝致します。常に最新鋭の実験装置を著者に使用させて頂き、また幾度と無く最先端の国外研究者と接する機会を与えて頂いた事に対して重ねて深く御礼申し上げます。

著者が本研究で使用した光電子画像観測法を初めに立ち上げてくださった高口博志助手には、本研究の遂行段階で実験装置並びに解析手法に関する有益な議論及び助言を頂きました。博士には、公私に渡り著者が研究に没頭可能な環境を整え、導いて頂きました。心より御礼申し上げます。

技官の片柳英樹氏には、実験装置及び数値解析上の著者の細かな質問に対して、常に快く適切な助言を頂きました。また研究の初期段階で、フェムト秒レーザーシステム及び画像観測法の初歩から著者に対して丁寧にお教え頂いた、IMS フェロー (現中国 Dalian Institute of Chemical Physics 教授) Wang Li 博士に感謝致します。

4年間の博士課程の期間で三名の国外研究者と共同研究する機会を得、著者の研究遂行の各段階で強い研究の推進力となりました。回転波束の検出の際いち早くその可能性に気付き助言頂いた、英国 Leeds University の Benjamin J. Whitaker 博士。高速 Rydberg 状態分光実験に共同で取り組んだ、韓国 Seoul National University の Jae Kyu Song 氏 (現博士)、NO のイオン化動力学研究の際に様々な助言を頂き、光電子分光法に関して議論して頂いた、オランダ Amsterdam University の Cornelis A. de Lange 教授の三氏には感謝致します。特に Whitaker 博士には、Leeds University での短期滞在の際細かな配慮を頂き、重ねて御礼申し上げます。

西澤潔博士、松本剛昭博士及び西出龍彦博士には、博士論文作成段階に入り本来著者が担当すべき業務を担って下さった上、助言激励して頂きました。心より感謝致します。また電子構造研究系の皆様には、公私に渡り大変お世話になりました。感謝申し上げます。

さらに京都大学理学研究科の梶本興亜教授には、著者の学部、修士時代を通して著者を反応動力学の道へいざなって頂き、研究の基礎を教えて頂きました。また総合研究大学院大学への進学という著者の希望を快諾して頂いた上に、進学後も常に著者の近況をお気に掛けて頂きました。心より御礼申し上げます。同研究科の藤村陽助手には、本研究を遂行する上で必要不可欠となった角運動量理論及び反応動力学を、学部修士時代に基礎から丁寧に教えて頂きました。これらの基礎が、本論文の研究を遂行するにあたって大きな助けとなったことは言うまでもありません。重ねて御礼申し上げます。

最後になりましたが、10年に渡る長き学生生活を許可して下さい、精神・物資・金銭等全面的に支援して頂いた両親、坪内強氏並びに坪内公子氏に感謝致します。また著者が博士課程在学中に、著者と同じ道を志すも願いかなわず20歳の若さでこの世を去った弟宏明に、この博士論文を捧げたいと思います。