

氏 名 坪 内 雅 明

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第666号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 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

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 藤井 正明
助教授 鈴木 俊法
助教授 谷村 吉隆
助教授 森田 紀夫
教授 三枝 洋之（横浜市立大学）

論文内容の要旨

<序> 時間分解光電子分光法は、高速反応の最も強力な研究手段の一つとして近年発展してきた。光イオン化はあらゆるスピン多重度の電子状態ならびにあらゆる核座標から許される、化学反応の万能な検出手段である一方、発生する光電子のエネルギー及び角度分布は電子状態や核波動関数の詳細を反映する。本論文で用いたフェムト秒時間分解光電子画像観測法では、三次元的に散乱する全光電子を同時観測することで速度角度二重微分散乱断面積を一度に得ることができる。そのため定量性の高い光電子エネルギー角度分布を効率良く得て、微細な時間変化を定量的に解析できるようになった。本論文では、ピラジンの S_1 状態からの電子位相緩和を光電子画像の時間変化として可視化し、一連の画像から得られた光電子エネルギー及び角度分布の時間変化に現れる回転波束の影響を詳細に解析して、①項間交差及び② S_1 状態や Rydberg 状態からのイオン化動力学を明らかにすることを目的とした。

<実験> よどみ圧 500 Torr の窒素中に 2 %ピラジンを混合させ、真空中に分子線として噴出させた。323 nm のフェムト秒励起光パルスによりピラジンを S_1 状態ゼロ振動準位に励起後、遅延時間において 200 nm または 401 nm のイオン化光パルスを照射し、[1+1'], [1+2'] 共鳴多光子イオン化 (REMPI) によって光電子画像を観測した。

<項間交差> [1+1'] REMPI では、励起光とイオン化光の遅延時間が短い場合、光電子エネルギー分布は S_1 状態のゼロ振動準位とイオン状態との間の Franck-Condon 重なりを反映した。この振動構造は遅延時間と共に減衰し、広い幅を持つ低エネルギー成分が立ち上がった。後者は T_1 状態からのイオン化に対応する。 T_1 状態は S_1 状態に比べ 4056 cm^{-1} 低エネルギー側にあるため、そのイオン化はカチオンの高振動準位に対して起こり、光電子エネルギーは低エネルギーとなる。

[1+2'] REMPI で観測された光電子散乱分布には、三つの強い異方性を持つ輪が観測された。高エネルギー側の二つの輪が時間と共に減衰する一方、最低エネルギーの輪は同じ時定数で立ち上がった。前者は S_1 状態からのイオン化、後者は T_1 状態からのイオン化に対応する。これらエネルギー幅が狭く鋭い角度異方性を持つ散乱分布は、[1+2'] REMPI のイオン化過程において Rydberg 状態に偶然共鳴が起こっていることを示唆する。高エネルギー側の二つの輪はそれぞれ一重項 $3p_z(^1B_{1u})$ 、 $3s(^1A_g)$ Rydberg 状態を経由したイオン化と帰属され、一方エネルギーの低い輪は三重項 $3s(^3A_g)$ Rydberg 状態からのイオン化である。[1+2'] REMPI スキームにおいて光電子画像を 500 fs 毎に観測し光電子散乱分布の細かな時間発展を精査したところ、電子緩和に伴う減衰及び立ち上がりに加えて、鋭い強度変化が 82 ps 間隔で観測された。この構造は、超短パルスによって複数の回転状態がコヒーレントに励起され発生する回転波束の再帰運動を表しており、82 ps 周期で生じる分子軸の整列に起因したイオン化強度の変動が現れた結果である。イオン検出による回転波束観測はこれまでも行われているが、光電子画像観測法によって初めてイオン化過程の異なる成分の分離や一重項、三重項両者の回転波束の観測が実現された。また T_1 状態からのイオン化で観測された強度変動は S_1 状態で観測された変動より弱く、これは項間交差の際に回転波束の強度減衰が生じていることを示唆している。

この回転波束の動力学を理解するために、実験から得られた分子軸分布の時間発展を理論計算で再現することを試みた。 S_1 状態の単一の回転状態と T_1 状態の複数の振動回転状態からなる部

分系について、スピン軌道相互作用行列要素を摂動項を含む有効ハミルトニアンを対角化し、分子固有状態の組を計算した。次に、これらの状態をコヒーレント励起した後の位相緩和と、分子軸整列の時間発展を計算した。スピン軌道相互作用の大きさ及び T_1 状態の振動状態密度は位相緩和寿命の観測結果 ($\tau \sim 110$ ps) を再現するように選んだ。 S_1 状態での分子軸整列の時間発展は、観測結果をほぼ完全に再現した。一方 T_1 状態での分子軸整列の計算結果は、 S_1 状態に比べて弱い再帰強度を定性的に再現することができた。しかし T_1 状態での分子軸整列を定量的には完全に再現することはできなかつた。その原因の一つとして、計算ではピラジンを対称コマ分子として取り扱ったが、実際は非対称コマ分子であるため K 準位の量子ビートが生じている可能性が考えられる。

<イオン化動力学> 実験室系で観測される光電子角度分布(LF-PAD)は、イオン化動力学及び分子軸の空間分布の二つの要因に依存する。イオン化動力学は分子固定系(MF)で定義される量であり、LF-PAD の観測では分子軸分布による平均化のため情報が減少する。イオン化動力学を理解するためには分子軸が空間に固定された状態での観測が理想であるが、光励起直後の弱い分子軸整列状態をうまく用いれば、定性的ではあるが分子固定系での動力学を解釈することができると思われる。 $[1+1']$ REMPIにより遅延時間 0 ps で観測された LF-PAD には、イオン化光の偏光に沿った成分(分子面外散乱)だけでなく垂直な成分(分子面内散乱)が観測された。遅延時間 2.8 ps 後には分子軸分布はほぼ等方的になるが、この時観測された LF-PAD では面内散乱の成分は消え、偏光に沿った二次の異方性の成分しか観測されなかつた。一方 $[1+2']$ REMPI では中間 Rydberg 状態から電子が散乱されるため、観測される角度分布は $[1+1']$ の場合とは大きく異なつた。特に 3s Rydberg 状態からのイオン化ではレーザー偏光方向への強い異方性のみがみられ、またその LF-PAD の構造は遅延時間に対して大きく変化しなかつた。 $[1+1']$ REMPI では、ピラジン S_1 状態の HOMO 軌道である π^* 軌道から直接電子がイオン化連続状態に散乱されるのに対し、 $[1+2']$ REMPI では Rydberg 電子軌道を経由してイオン化される。Rydberg 軌道のような原子状軌道からのイオン化では、偏光軸に対する分子回転の効果に鈍感であると考えられる。また軌道角運動量 l に対する選択律 $\Delta l = \pm 1$ が近似的に成立することから、3s ($l = 0$) Rydberg 軌道からは $l = 1$ の p 散乱波が主に発生すると考えられ、この推論は観測された偏光方向への強い異方性と一致する。

さらに観測された光電子角度分布の時間発展と、その時間発展に対応する分子軸分布の計算結果とを比較することによって、任意の軸分布をなす系から散乱する LF-PAD を計算した。散乱波の部分波展開を用いたモデル計算から、部分波間干渉が LF-PAD 及び MF-PAD に与える影響を考察した。時間分解 LF-PAD の観測から分子固定系でのイオン化動力学を決定することは原理的に可能であるが、数学的に許容な複数の解から物理的に意味のある解を抜き出すこと、多光子励起と複数のレーザー偏光の採用が不可欠であることが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

本論文は、時間分解光電子分光法というダイナミクス研究の新たな手法を用いて励起分子の電子緩和過程の詳細を実時間測定によって明らかにした物である。論文は6章より構成され、全体を通して明確に表現されている。第1章では高速化学反応の測定法として、超短パルスレーザーを用いる時間分解光電子分光法概念と意義、画像観測法との組み合わせの有効性を述べ、超短パルスレーザーで励起されて生じるコヒーレンスによって化学反応の追跡が可能であることを述べている。第2章ではこのコヒーレントな励起により生じる回転核波束の生成とその時間発展の理論的記述、イオン化動力学と光電子角度分布、項間交差による分子状態の時間発展に対する分子固有状態による記述といった本研究で必要とされる分子ダイナミクスの理論を適切に記述している。第3章では実験装置に関して波長可変フェムト秒レーザー、真空装置、イオン光学系、画像観測法とそのデータ処理について記述している。第4章ではピラジン分子の $S_1(n\pi^*)$ 状態を中間状態としてこの中間状態から1光子あるいは2光子でイオン化した場合の時間分解光電子画像観測の実験結果を述べている。中間状態をコヒーレントに励起したことで生じる回転コヒーレンスが82 ps周期で生じることを実際の時間発展から明瞭に示した。また、中間状態からの2光子イオン化ではイオン化過程の共鳴状態となるRydberg状態の性質が反映されることを示した。第5章では第4章の実験結果に対して第2章で記述された理論を用いた精密なシミュレーションを行なって実験結果の再現を試みた。項間交差前の S_1 状態に関する回転コヒーレンスは極めてよく再現されたが、交差後の T_1 状態におけるコヒーレンスは実験結果の完全な再現には至らなかった。この原因を計算に用いた対称コマ近似にあると推測し、ピラジン分子で一般に用いられる対称コマ近似に原因を求め、K scramblingの可能性を指摘している。また、補遺としてNO分子A状態からの光電子角度分布の時間発展の解析が述べられている。以上の研究内容は国際誌論文として既発表となっている。論文の独創性も極めて高く、提出論文は審査に合格したものと判定した。

坪内雅明君の博士論文に関する口述試験は1月29日に実施された。画像観測法による時間分解光電子分光法の意義、コヒーレント励起による回転核波束の生成と時間発展に関する記述を行い、ピラジン分子の多光子過程を用いた時間分解光電子分光法による項間交差過程の実時間計測について発表があった。実測した時間発展について回転コヒーレンス、項間交差の相互作用中まで精密な理論的検証が述べられ、対称コマ近似を用いる問題点に至る詳細にわたり実測データを解析した。これらは本論文の方法で初めて明らかになった内容であり、博士論文の発表とその内容および基礎となる事柄についての活発な質疑応答がなされた。この結果、同君の研究内容は独創的な展開を含み、多くの重要な新知見を与えるものであると認められた。

語学力については、本博士論文を分割発表した英文論文が明晰な英語で記述されていることから十分な水準に達していると判断された。更に、2月6日の公開発表会では、時間の関係で博士論文の一部についての簡潔な報告がなされ、質疑応答が行われた。この結果、審査員全員一致して合格とした。