

## 時間分解光電子分光による非断熱遷移の実時間観測

(東大院総合・Caltech) 新崎康樹・高塚和夫・Kwanghsi Wang・Vincent McKoy

化学反応にともなう電子状態の変化を複数の断熱状態とその間の非断熱遷移ととらえることはさまざまな観測結果を説明するために不可欠な理論概念であるが、非断熱遷移そのものの実時間における直接的な観測はいまだ実現されていない。従ってそのような観測がどのように実現されうるかを理論と実験との対応関係が比較的容易な小さな分子系において考えることは種々の観点からも有意義なことである。

時間分解分光法では、観測したい動的なコヒーレント状態をポンプパルスにより実現し、ポンプ・プローブ間の遅延時間を変えながらのプローブパルスによって、時間変化していく系の情報を得る。近年においてはフェムト秒オーダーでの実測がなされ、化学反応の進行する実時間での観測が可能になっている。特にプローブに光電子分光を利用する場合は、内部座標空間にひろがった振動波束の全空間での情報が光電子のエネルギー分布として一度に得られ、光電子を発生した軌道の性質や分子の回転・配向が光電子の角度分布に反映される。また、解離性の反応では生成イオンと光電子との相関をとることで分子の座標系での角度分布が得られるなどさまざまな詳細情報を得られる可能性がある。異なる性質の電子状態がカップルしている非断熱系においては、振動にともなう電子状態の変化を、光電子の角度分布・エネルギー分布によって知ることができ、解析の比較的簡単な小さな分子系では非断熱遷移との直接的な対応づけが期待できる。しかし、このような手法の解析には欠かせない理論計算についてはイオンの連続状態のあつかいの難しさからまだ十分な検討がなされていない。

本発表では、NaI 分子の励起状態動力学を例に、散乱理論計算から得られるイオン化遷移振幅を取り入れた量子波束動力学計算の結果から、観測されるシグナルの時間変化によって得られる知見を中心に、光電子角度分布・エネルギー分布にどのような特徴があらわれるかを示し、非断熱遷移の実験的な観測の可能性を具体的に予測する。

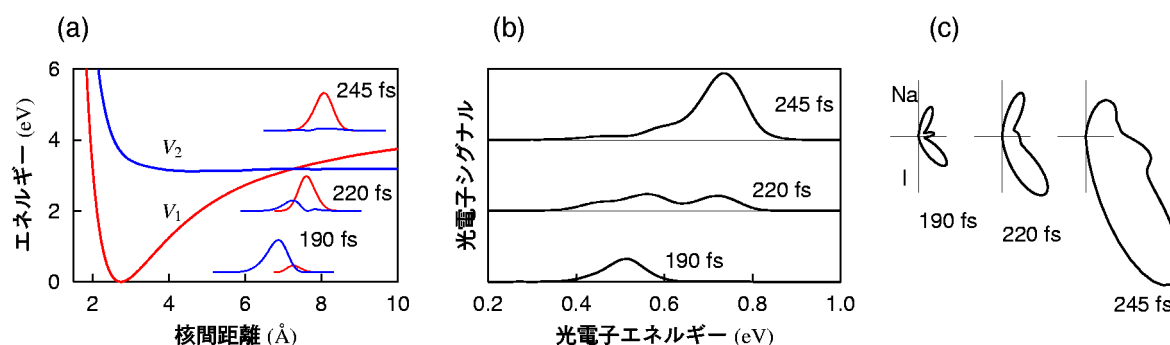


図 1: 非断熱遷移前後の (a) ポテンシャルと振動波束、(b) 光電子運動エネルギー分布、(c) 角度分布 (分子軸の片側の平面内)

(<http://mns2.c.u-tokyo.ac.jp/arasaki/tc7/>も参照ください。)