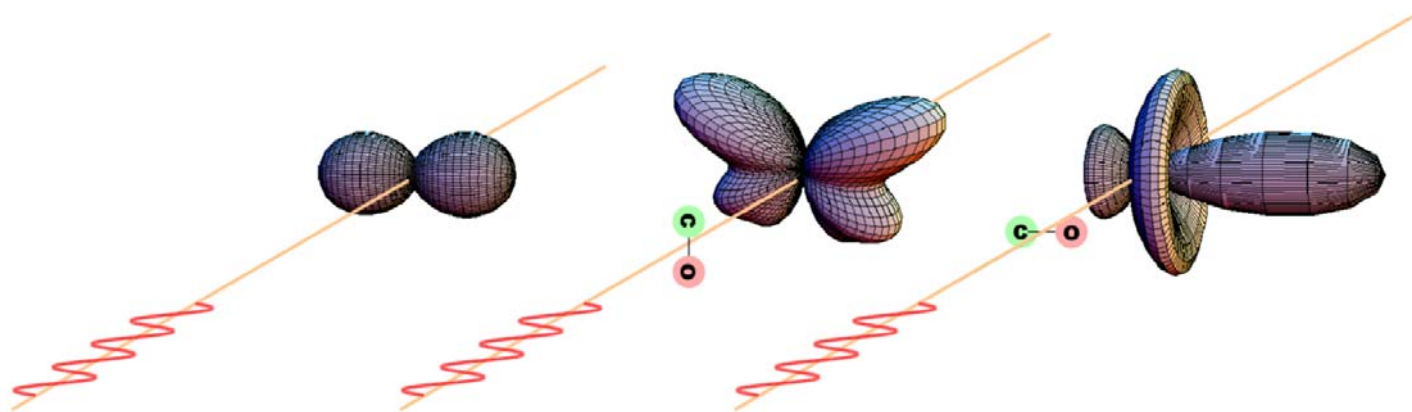


光電離過程の動力学



物質構造科学研究所放射光研究施設

柳 下 明

目 次

1. 原子の光電離	
1.1 光電子の角度分布	1
1.2 He 原子の光二重電離における電子相関	12
2. 分子の光電離	
2.1 分子の光電離の一般論	23
2.2 光解離イオンの角度分布	27
2.3 光電子の角度分布	32
2.4 配向分子からの光電子の角度分布 I	35
2.5 配向分子からの光電子の角度分布 II	39
2.6 光解離イオンと光電子のベクトル相関	43
3. 分子の形状共鳴ダイナミクス	
3.1 形状共鳴	45
3.2 分子軌道と形状共鳴	49
3.3 CO 分子の形状共鳴ダイナミクス	52
– 配向 CO 分子からの C1s 光電子の角度分布 –	
3.4 CO 分子の形状共鳴ダイナミクス	56
– 遷移行列要素と位相差の決定 –	
4. 分子の光電離過程の完全実験	
4.1 完全実験とは	63
4.2 N ₂ 分子の 2σ _g 軌道の光電離過程の完全実験	63
– ひとつの実験配置で異なる偏光状態によるアプローチ –	
4.3 CO ₂ 分子 2σ _g 軌道の光電離の完全実験	69
– ひとつの偏光状態で異なる実験配置によるアプローチ –	
5. 実験装置	
5.1 多重同時計測運動量画像分光実験装置	79
5.2 運動量画像の代表例	84
参考文献	90

1. 原子の光電離

1.1 光電子の角度分布

ここでは、直線偏光した光による原子からの光電子放出を考える．光電離によって、偏光ベクトルに対して $\hat{\mathbf{k}} = (\theta, \phi)$ 方向に出てくる光電子の波数ベクトルを \mathbf{k} とすると、光電離の微分断面積 $d\sigma/d\mathbf{k}$ は transition rate w によって次のように表すことができる (n_{ph} は光子数)．

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}} = \frac{w}{n_{ph}} \quad (1)$$

$d\mathbf{k}$ は $\hat{\mathbf{k}} = (\theta, \phi)$ の方向に波数間隔 dk で飛び出してくる光電子の状態密度であり、

$$d\mathbf{k} = k^2 dk d\hat{\mathbf{k}} = k \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon d\hat{\mathbf{k}} \quad (2)$$

なので、エネルギー間隔 $d\varepsilon$ については

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}} = \frac{w}{n_{ph}} d\varepsilon k \frac{m}{\hbar^2} \quad (3)$$

となる． transition rate w のエネルギー ε に関する積分は、Fermi の Golden 則を使って容易に実行でき、双極子遷移行列要素を用いて (3) 式は

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega |\langle f | z | i \rangle|^2 k \frac{m}{\hbar^2} \quad (4)$$

と記述できる．ここでは、直線偏光した光による光電離を考えているので、

(4) 式の z は電子の座標 \mathbf{r} の偏光ベクトル方向の成分となる．[†]

[†] (4) 式の係数 km/\hbar^2 はエネルギー・スケールで規格化された終状態の波動関数 $|f\rangle$ の係数とキャンセルされてしまうために、通常は書かれないことが多いが、そのことを明確に示すために敢えて書いておいた．(4) 式で、dipole operator を length form で z と書けるのは、偏光ベクトルの方向と原子の向きが一致している場合のみであることを注意しておく．従って、この式は s 軌道の光電離にしか適用できない．(4) 式は“偏光ベクトル”・“原子の向き” および“光電子の放出方向” の3つのベクトルをベースに記述される．従って、ランダムに配向した原子からの光電子の角度分布は、原子の向きについて積分することによって得られることになる．詳しくは 2.3 節で説明する．

波数ベクトル \mathbf{k} で、原子から出てくる光電子の波動関数は

$$|f\rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (5)$$

の平面波で表される。しかしながら、この解は光電子の波動関数の境界条件を満足することはできない。通常、光電子の波動関数は無限遠で内向き球面波と平面波の和となる境界条件が課される。[†]

$$|f\rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + f(\theta) \frac{\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{r} \right) \quad (6)$$

このような境界条件のもとでは、エネルギー・スケール ε で規格化された動径関数 $R_{\varepsilon l}(r)$ を用いると光電子の波動関数は次のように書ける。[‡]

$$|f\rangle \equiv \Psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(\mathbf{r}) = \hbar \sqrt{\frac{1}{mk}} \sum (i)^l \exp(-i\delta_l) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) R_{\varepsilon l}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (7)$$

ただし、 $(\delta_l = \eta_l + \tau_l)$: Coulomb phase; η_l , Short range phase; τ_l .

[†] (6) 式の第 1 項は、入ってくる波と出ていく波とを含んでいる。一方、第 2 項は、入ってくる波だけである。それで、入ってくる波が多すぎるのではないかという心配が生じるかもしれない。その心配は、第 1 項の入ってくる波と第 2 項の入ってくる波が、干渉してゼロになるように保証してやれば取り除かれる。その結果、出ていく波だけになる。これが、境界条件の意味するところである。

[‡] 平面波の Rayleigh 展開

$$\exp(ikz) = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) : \mathbf{k} \text{ と } Z \text{ 軸が平行な場合}$$

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{lm} i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) j_l(kr) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) : \mathbf{k} \text{ と } Z \text{ 軸が平行でない場合}$$

球面調和関数の加法定理

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

終状態の波動関数 $|f\rangle$ の (7) 式を (4) 式に代入すれば、始状態 $|i\rangle$ からの光電子の角度分布の具体的な形が得られる。[†]

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}} = & 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{lm, l'm'} (-1)^{m'} \left(\frac{(2l'+1)(2l+1)}{4\pi} \right)^{1/2} i^{(l'-l)} \exp(i(\delta_l - \delta_{l'})) d_{l'm'}^* d_{lm} \\ & \times \sum_{LM} (l' - m', lm | LM) (l' 0, l 0 | L 0) (2L+1)^{-1/2} Y_{LM}(\hat{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、dipole matrix elements d_{lm} は

$$d_{lm} = \langle R_{\varepsilon l}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) | z | i \rangle \equiv (4\pi/3)^{1/2} \langle R_{\varepsilon l}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) | r Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle \quad (9)$$

と定義した。(9)式から選択則が導かれる。すなわち、

$$l = l_i \pm 1, \quad m = m_i \quad (\text{for linearly polarized light}) \quad (10)$$

光電子の放出角度依存性は、(8)式の球面調和函数であらわに表現されている。(8)式の Clebsch-Gordan 係数 $(l' 0, l 0 | L 0) \neq 0$ からは、 $l' + l + L = (\text{even})$ となる。(8)式は偏光ベクトルの方向に配向した原子からの光電子の角度分布を与えるものである。ランダムに配向した原子からの光電子の角度分布は 2.3 節で説明する。ただし、Z 軸を持たない s 軌道の光電離には、(8)式を使うことができる。 d_{lm} は光電離を記述するダイナミカル・パラメータと呼ばれ、(8)式の d_{lm} 以外は幾何学パラメータと呼ばれる。

[†] 球面調和函数に対する結合則を用いた。

$$Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) = \sum_L \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)} \right]^{1/2} (l_1 m_1, l_2 m_2 | LM) (l_1 0, l_2 0 | L 0) Y_{LM}(\theta, \varphi)$$

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi)$$

～～He 原子からの $1s$ 光電子放出（独立粒子モデルの波動函数を用いて）～～

$$\text{終状態} : |f\rangle = \{1s0M, k m_s\} \quad \leftarrow \quad \text{始状態} : |i\rangle = \{1s0^+, 1s0^-\}$$

$$\begin{aligned} \langle f | z_1 + z_2 | i \rangle &= \langle \{1s0M, k m_s\} | z_1 + z_2 | \{1s0^+, 1s0^-\} \rangle \\ &= \langle 1s0M | 1s0^+ \rangle \langle k m_s | z_1 | 1s0^- \rangle - \langle 1s0M | 1s0^- \rangle \langle k m_s | z_1 | 1s0^+ \rangle \\ &= \langle 1s0 | 1s0 \rangle \langle k | z_1 | 1s0 \rangle \{ \delta_{M,1/2} \delta_{m_s,-1/2} - \delta_{M,-1/2} \delta_{m_s,1/2} \} \\ | \langle f | z_1 + z_2 | i \rangle |^2 &= 2 | \langle 1s0 | 1s0 \rangle \langle k | z_1 | 1s0 \rangle |^2 \end{aligned}$$

であるが（係数 2 が出てきたのは、**subshell** に電子が 2 個あるからである），具体的な光電子の角度分布の函数を導くためには，(8)式を使うのが便利である．光電子の角運動量は選択則により p 波だけだから， $L=0,2$ となる．そして，直線偏光だから $M=0$ となる．さらに，一つの部分波しか含まれていないので干渉項は現れず，(8)式は以下のように大変簡単な形になる．

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}} &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sqrt{\frac{9}{4\pi}} 2d_{p0}^2 \{ (10,10|00)(10,10|00)Y_{00}(\theta,\phi) + (10,10|20)(10,10|20)\sqrt{\frac{1}{5}}Y_{20}(\theta,\phi) \} \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sqrt{\frac{9}{4\pi}} 2d_{p0}^2 \{ \frac{1}{3}\sqrt{\frac{1}{4\pi}} + \frac{2}{3}\sqrt{\frac{1}{5}}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}P_2(\cos\theta) \} \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega 2d_{p0}^2 \frac{1}{4\pi} \{ 1 + 2P_2(\cos\theta) \} \end{aligned} \quad (11)$$

(11)式の dipole matrix elements d_{p0} は，動径部分の積分と角度部分の積分を分離して表すとさらに見通しが良くなる．

$$d_{p0} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{el}(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) | r Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{ep}(r) | r | R_{ls}(r) \rangle \langle Y_{p0}(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{00}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle \quad (12)$$

(12)式の動径部分の積分は，**radial dipole integral** と呼ばれている．

積分断面積（光電離断面積） σ は，光電離の微分断面積の(11)式を放出角度について積分して求められる．

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega 2d_{p0}^2 \quad (13)$$

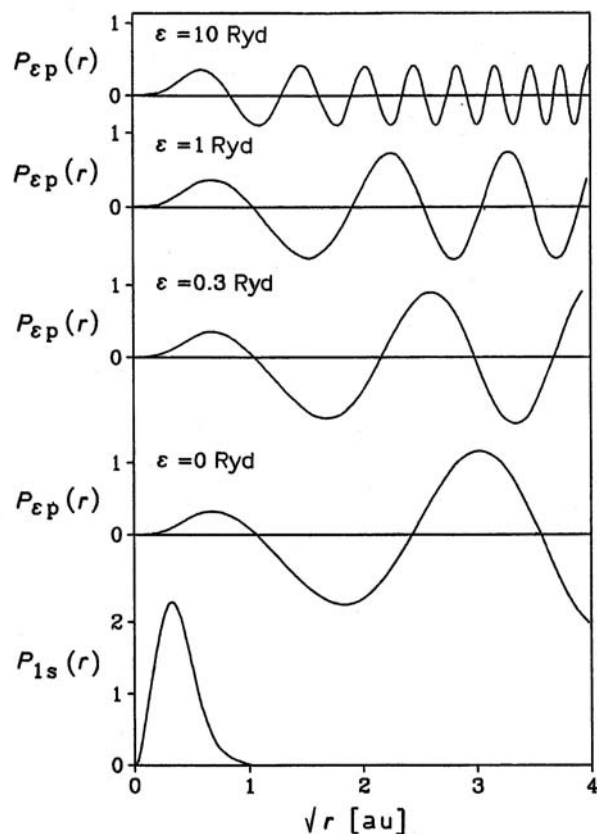


Figure 2.1 Plot of the radial functions $P_{1s}(r)$ and $P_{\epsilon p}(r)$ for the bound $1s$ and a photoionized ϵp electron in neon as functions of the square root of the radial coordinate r (all quantities are in atomic units). The parameter ϵ indicates the kinetic energy of the continuum electron. The radial functions have been calculated for $P_{1s}(r)$ and $P_{\epsilon p}(r)$ using the HF potentials of the electron configurations $1s^2 2s^2 2p^6$ and $1s 2s^2 2p^6$, respectively. From [Sch95].

図に Ne 原子の $1s$ 軌道と光学許容な p 対称性の連続状態の動径関数を示す．光のエネルギーが高くなるにつれて，(10)式の radial dipole integral が小さくなり，断面積が小さくなることが想像できよう．

[問題] 2.3 節を参照して，ランダムに配向した Ne 原子からの $2p$ 光電子の角度分布の式を導け．

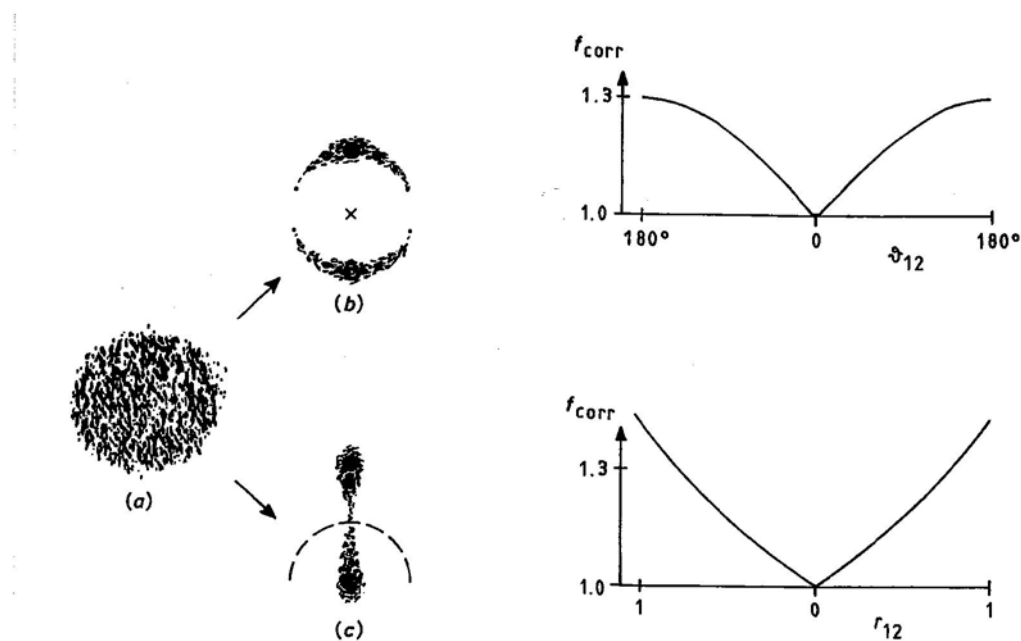
～～～ちょっと一息ついて， 2 電子系の電子相関について考えてみよう～～～

He 原子からの光電子放出に関する議論は，電子相関を考慮していない独立粒子モデルの波動関数でおこなったが，実際には電子はお互い独立に存在しているのではなく相関している．電子相関を取り扱う方法としては，大別して二通りのアプローチがある．ひとつは配置間相互作用 (CI) によるもので，もうひとつは超球座標によるものである．前者は多電子系を対象にして広く普及している．後者は少数電子系を対象にして盛んに研究が行われている．

配置間相互作用 (CI) のアプローチ：

$$\begin{aligned}\Psi_{corr}(1s^2 : ^1 S_0^e) = & A_1 \Psi_0(1s^2 : ^1 S_0^e) + a_2 \Psi_0(1s2s : ^1 S_0^e) \\ & + a_3 \Psi_0(2s^2 : ^1 S_0^e) + a_4 \Psi_0(2p^2 : ^1 S_0^e) + \cdots\end{aligned}\quad (14)$$

電子相関を考慮に入れた電子状態は独立粒子モデルのひとつの configuration で表すのではなくて，(14) 式のように多数の configuration で表す．いろいろな configuration の前の係数は変分パラメータで，エネルギーが最小になるように最適化される．(14) 式の a_2 と a_3 の項は動径相関を表し、 a_4 の項は角相関を表している．



超球座標法のアプローチ：

1. 超球半径 R ; $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$: 系の平均的な大きさを表す.
2. 擬似角 α ; $\tan \alpha = r_2 / r_1$: 動径相関を記述する.
3. 相対角 θ_{12} ; $\theta_{12} = \angle(r_1, r_2)$: 角相関を記述する.

これらの超球座標を使うと，2電子系のシュレーディンガー方程式は次のように表すことができる．

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\Lambda^2}{R^2} \right) + V(R, \alpha, \hat{r}_1, \hat{r}_2) - E \right] \Psi(R, \alpha, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = 0 \quad (15)$$

$$\Lambda^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{1}{4} + \frac{l_1^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{l_2^2}{\sin^2 \alpha} \quad (16)$$

(15)式のポテンシャル・ターム V は以下のような形になる．

$$V(R, \alpha, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = \frac{e^2}{R} C(\alpha, \theta_{12}) = \frac{e^2}{R} \left(-\frac{Z}{\cos \alpha} - \frac{Z}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}} \right) \quad (17)$$

図に(17)式のポテンシャルの三次元表示を示す．2つの電子が同時に原子核から遠ざかる ($\alpha = 45^\circ$) 状況では，正反対 ($\theta_{12} = 180^\circ$) の方向になった時が最も安定であることがわかるであろうか？

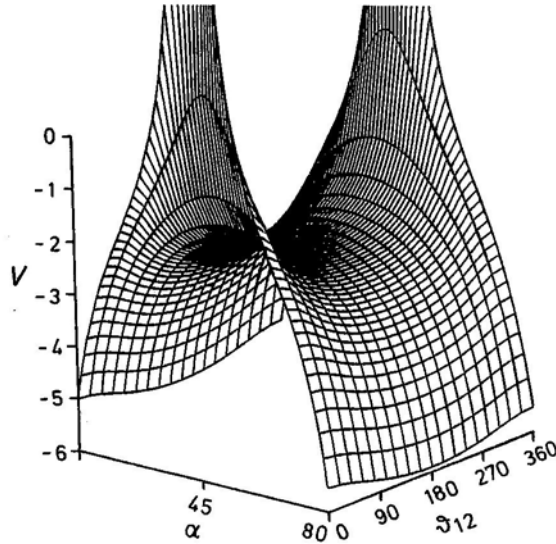


Figure 5.34 Relief plot of the Coulomb potential energy term $V = -C(\alpha, \vartheta_{12})/R$ for a two-electron-one-ion system, given in the hyperspherical coordinates α , ϑ_{12} , and R . The potential is shown for $Z = 1$ and $R = 1$. The centre of the saddle-shaped potential is the Wannier point located at $\alpha = 45^\circ$, $\vartheta_{12} = 180^\circ$ and $V = -2.12$ au. Other characteristic features are the Wannier ridge ($\alpha = 45^\circ$), the two infinitely deep troughs at $\alpha = 0^\circ$ and $\alpha = 90^\circ$, and the two infinitely high towers at $\vartheta_{12} = 0^\circ$ and $\vartheta_{12} = 360^\circ$. From [Eic90], see

Polarization properties

9.1 Angular distributions for different light polarizations

9.1.1 Individual forms for specific polarizations

The angular distribution of photoelectrons (and also of non-coincident Auger electrons) depends on the polarization of the incident light. For completely linearly polarized light where the electric field vector along \hat{x} also defines the quantization axis against which the polar angle ϑ of the ejected electron is measured, one gets (see equ. (2.13b))

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{lin pol } \hat{x}} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \vartheta)]. \quad (9.1)$$

It is possible to transform this expression into a form which contains the polar and azimuthal angles Θ and $\tilde{\Phi}$ as defined in the tilted coordinate frame of Fig. 1.15. Applying spherical trigonometry, one then has the following relation between these angles

$$\cos \vartheta = \cos(90^\circ - \Theta) \cos \tilde{\Phi} = \sin \Theta \cos \tilde{\Phi}, \quad (9.2a)$$

i.e.,

$$\cos 2\tilde{\Phi} = 2 \cos^2 \tilde{\Phi} - 1 = 2 \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \Theta} - 1, \quad (9.2b)$$

and it follows that

$$\begin{aligned} P_2(\cos \Theta) - \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta &= -3 \cos^2 \vartheta + 1 \\ &= -2 P_2(\cos \vartheta). \end{aligned} \quad (9.2c)$$

Therefore, the partial cross section can be written

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{lin pol } \hat{x}} = \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) - \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\}. \quad (9.3)$$

Similarly, one obtains for completely linearly polarized light with the electric field vector along the y -direction (note $\cos \vartheta' = \sin \Theta \sin \tilde{\Phi}$)

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{lin pol } \hat{y}} &= \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \vartheta')] \\ &= \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) + \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

The angular distribution pattern for completely right- or left-circularly polarized

light is usually calculated using the direction of the incident light as the quantization axis against which the polar angle Θ of the ejected electron is measured. For both right- and left-circular polarization one obtains the result:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{circ pol}} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \Theta) \right]. \quad (9.5)$$

For the calculation of the angular distribution of unpolarized light one can use either the form for linearly or the form for circularly polarized light, because unpolarized light can be represented as the incoherent sum of two orthogonal basis states of the light weighted with the factor 0.5. One then gets

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{unpol}} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \Theta) \right], \quad (9.6)$$

which has the same form as the equation for circularly polarized light.

9.1.2 Common form for arbitrary polarization

Using the framework of the discussion of monochromatized synchrotron radiation described by the Stokes vector \mathbf{S} (see equ. (1.44b)), the incident light which causes a photoprocess with an ensemble of atoms can be described in the tilted coordinate frame of Fig. 1.15 by the following incoherent contributions: completely polarized wavelets with intensities $I(\text{lin } x)$ and $I(\text{lin } y)$, responsible for the Stokes parameter \tilde{S}_1 ; completely polarized wavelets with intensities $I(\text{right circ})$ and $I(\text{left circ})$, responsible for the Stokes parameter \tilde{S}_3 ; and completely unpolarized wavelets with intensity $I(\text{unpol})$. Combining these intensities with their corresponding angular distributions, the following angular distribution is derived:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta, \tilde{\Phi}) = & \frac{\sigma}{4\pi} \left(I(\text{unpol}) \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \Theta) \right] + I(\text{right circ}) \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \Theta) \right] \right. \\ & + I(\text{left circ}) \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \Theta) \right] \\ & + I(\text{lin } x) \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) - \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\} \\ & \left. + I(\text{lin } y) \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) + \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\} \right), \quad (9.7a) \end{aligned}$$

which is equivalent to

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta, \tilde{\Phi}) = & \frac{\sigma}{4\pi} [I(\text{unpol}) + I(\text{right circ}) + I(\text{left circ}) + I(\text{lin } x) + I(\text{lin } y)] \\ & \times \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \Theta) \right] + \frac{\sigma}{4\pi} [I(\text{lin } x) - I(\text{lin } y)] \frac{\beta}{2} \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta \end{aligned} \quad (9.7b)$$

and

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta, \tilde{\Phi}) = \frac{\sigma}{4\pi} I_0 \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) - \tilde{S}_1 \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\} \quad (9.7c)$$

if the total light intensity I_0 ,

$$I_0 = I(\text{unpol}) + I(\text{right circ}) + I(\text{left circ}) + I(\text{lin } x) + I(\text{lin } y), \quad (9.7d)$$

and the Stokes parameter \tilde{S}_1 ,

$$\tilde{S}_1 = [I(\text{lin } x) - I(\text{lin } y)]/I_0, \quad (9.7e)$$

are introduced. The form of equ. (9.7c) is used in equ. (1.53). This equation indicates that the angular distribution of photoelectrons (and also of non-coincident Auger electrons) depends only on the Stokes parameter \tilde{S}_1 which describes the degree of linear polarization of the incident light, see Fig. 1.15.

It should be pointed out that the expression for $d\sigma/d\Omega$ given in equ. (9.7c) can also be derived if one does not consider the specifically selected kinds of polarization, but stays within one polarization basis only. Selecting the linear basis (see Section 9.2.2), one then has to add in equal portions the contributions from unpolarized and circularly polarized light to $I(\text{lin } x)$ and $I(\text{lin } y)$. This increases the values for the linearly polarized components to \tilde{I}_x and \tilde{I}_y given by

$$\tilde{I}_x = \frac{1}{2}I(\text{unpol}) + \frac{1}{2}I(\text{right circ}) + \frac{1}{2}I(\text{left circ}) + I(\text{lin } x), \quad (9.8a)$$

$$\tilde{I}_y = \frac{1}{2}I(\text{unpol}) + \frac{1}{2}I(\text{right circ}) + \frac{1}{2}I(\text{left circ}) + I(\text{lin } y). \quad (9.8b)$$

With these quantities one obtains

$$\tilde{I}_x = \frac{1 + \tilde{S}_1}{2} I_0 \quad \text{and} \quad \tilde{I}_y = \frac{1 - \tilde{S}_1}{2} I_0, \quad (9.9a)$$

and it follows that

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta, \tilde{\Phi}) = & \tilde{I}_x \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) - \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\} \\ & + \tilde{I}_y \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} [P_2(\cos \Theta) + \frac{3}{2} \cos 2\tilde{\Phi} \sin^2 \Theta] \right\}. \end{aligned} \quad (9.9b)$$

This result shows that the angular distribution $d\sigma/d\Omega$ of non-coincident electrons can be described as an incoherent sum of two contributions, one for completely linearly polarized light with the electric field vector oscillating along the major axis of the polarization ellipse and one oscillating along the minor axis, and the weight for each contribution follows from equ. (9.9a). In these weights it is the value of the Stokes parameter \tilde{S}_1 which is important, and for \tilde{S}_1 approaching +1 or -1, respectively, one is brought back to eqs. (9.3) and (9.4).

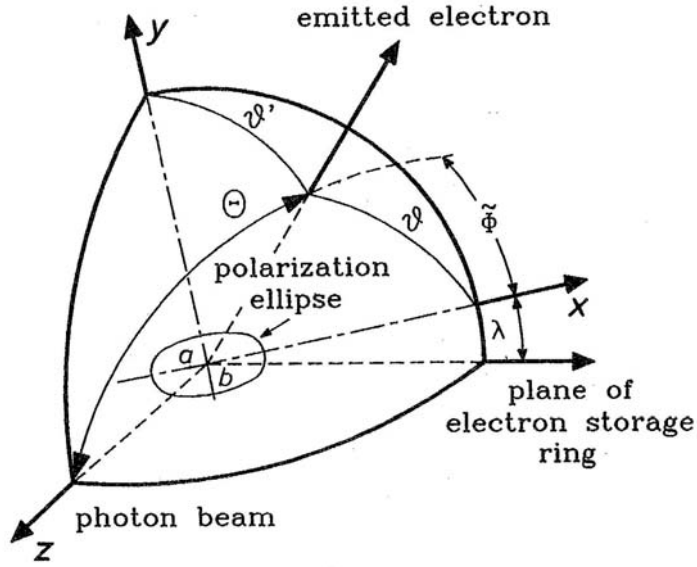


Figure 1.15 Tilted collision frame at the sample. The photon beam direction defines the z -axis; the x - and y -axes are aligned with the major (a) and minor (b) axes of the polarization ellipse which lies in the plane perpendicular to the direction of the photon beam. λ is the tilt angle between the x -axis and the plane of the storage ring. The direction of the emitted electron is described by the polar and azimuthal angles Θ and Φ measured in the tilted coordinate frame. From [Sch92a].

1.2 He 原子の光二重電離における電子相関

1.2.1 はじめに

He 原子の二電子励起状態の研究がシンクロトロン放射光の出現と同時に始まったのに対して、原子物理学の基礎としての重要性にもかかわらずその断面積が小さいために、He 原子の光二重電離過程($\gamma, 2e$)の2つの放出電子 e_a , e_b の立体角 Ω_a , Ω_b と運動エネルギー E_a に関する三重微分断面積 TDCS ($d^3\sigma/dE_a d\Omega_a d\Omega_b$) の実験の歴史は浅い。したがって、1993 年に Schmidt のグループ¹⁾ が測定した TDCS が原子物理学に大きな波紋を投げかけたことは、まだ記憶に新しい。裸の原子核と二個の自由電子を生成する($\gamma, 2e$)は、長距離クーロン力で相互作用しあう三体のダイナミックスを研究するための最も基本的な場を与えてくれるので、1993 年に端を発した TDCS の研究は実験と理論の両面で多くの研究者の感心を引き付けている。この研究分野の進展は文献²⁾ に大変良くまとめられているので、それを参考にしていただきたい。ここでは、主として TDCS に現れるカイラリティ(右円偏光に対する TDCS (\rightarrow TDCS_r) と左円偏光に対する TDCS (\rightarrow TDCS_l) の違い)について最近の研究を紹介することにする。

カイラリティが生じるためには二個の電子が区別できる？ことが要請されるが、パウリの原理によれば二個の電子は区別出来ない。そこで、よくよく考えないと、完全対称な He 原子の基底状態 1S からの TDCS にカイラリティが出現することは、奇異に感じられるかも知れない。TDCS に現れるカイラリティの起源については、後で詳しく述べることにして、ここではその定性的な説明をしておく。図1を見ていただきたい。図1の a と c (b と d) は、パウリの原理により区別出来ない。しかし、円偏光した光の電気ベクトルの回転方向と二個の電子の運動量ベクトルが作る四面体は、図1の a と b (c と d) で鏡映対称の関係になる。したがって、TDCS も (a+c) と (b+d) で鏡映対称の関係になり、TDCS にカイラリティが生じる。この考察から以下のことが直ちに分かる。すなわち、電子の運動量ベクトルの大きさが同じ場合および大きさは異なっても運動量ベクトルが同じ方向あるいは正反対の方向を向いている場合は、TDCS にカイラリティは生じない。言い換えれば、カイラリティが生じるためには、電子の運動量ベクトルの大きさが異なることが要請される。これが、区別出来ない二個の電子の TDCS に生じるカイラリティの起源である。すなわち、最初の“カイラリティが生じるためには二個の電子が区別できる？ことが要請される”という記述は勿論正しくなくて、“カイラリティが生じるためには電子の運動量ベクトルに差異があることが要請される”という表現が正しい。この正しい表現のもとでは、当然パウリの原理との矛盾は無くなり、TDCS に現れるカイラリティの直感的理解に奇妙さを感じなくなるであろう。原子物理学の基本問題であるにもかかわらず、Berakdar と Klar³⁾ が TDCS のカイラリティを定式化したのは、それほど古くはなくて 1992 年のことである。

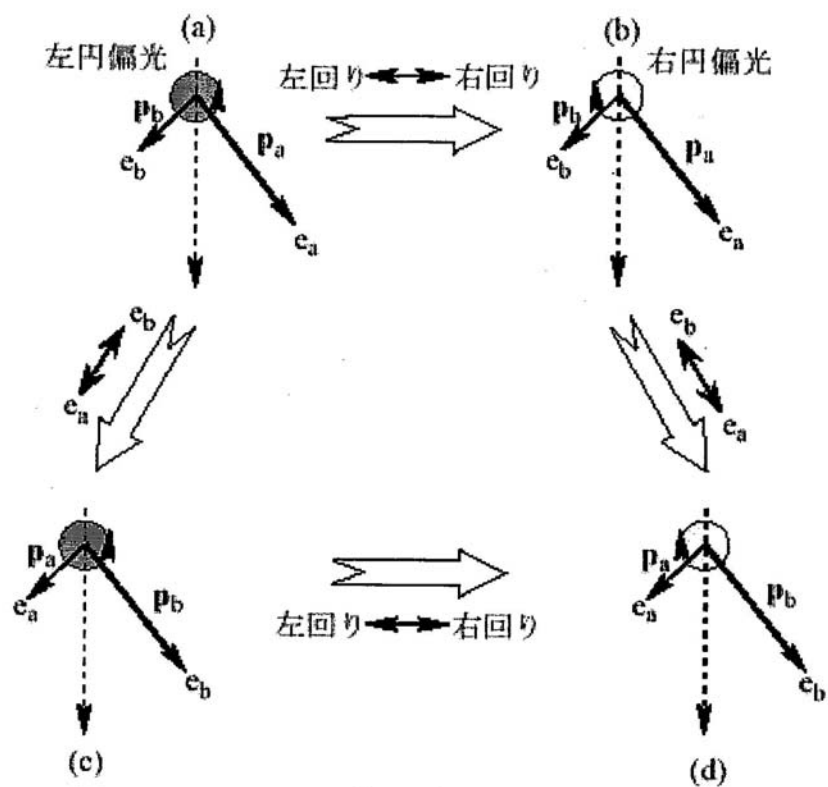


図 1. 光の進行方向に垂直な面で表示した、電気ベクトルの回転方向と二個の電子の運動量ベクトル $p_a p_b$ 。(a) (c) が左円偏光で (b) (d) が右円偏光。観測者は光の進行方向に対抗している。x 軸（破線）は、便宜上運動量ベクトルの二等分線にした。

1.2.2 実験について

He 原子の光二重電離過程($\gamma, 2e$)は断面積が小さいうえ、TDCS 測定にはエネルギーと角度を分解した電子間の同時計測を行なわなければならない。そこで、TDCS のカイラリティの測定には、高強度の円偏光軟X線が必要不可欠となる。現時点では、世界広しと言えど、He 原子の光二重電離の閾値 79eV 近傍で高強度の円偏光放射光を供給できるのは、フォトンファクトリーの円偏光アンジュレータ・ビームライン BL-28⁴⁾ だけである。したがって、TDCS のカイラリティの実験は、すべてこのビームラインを利用して行なわれている⁵⁻⁹⁾。放射光の円偏光軟X線を利用する場合は、サンプル位置でのその偏光状態を知っておかなければならない。なぜなら、円偏光アンジュレータはほぼ完全に近い円偏光軟X線を発生するが、分光ビームラインには、いくつかの反射型の光学素子が使われているために、サンプル位置での偏光状態は光源のそれとは異なるからである¹⁰⁾。図 2 に、BL-28 を左右円偏光モードで利用した時の偏光楕円を TDCS 測定の実験配置とともに示す。図に示されたように、サンプル位置では円偏光ではなく、直線偏光を含んだ楕円変更になってしまう。そして、それらの偏光楕円は左右円偏光モードで、X 軸を含むシンクロトロン軌道面に対してお互いに鏡映対称の関係になる¹¹⁾。このことから明白であるが、BL-28 の TDCS の生データからカイラリティ(右円偏光に対する TDCS と左円偏光に対する TDCS の違い)を直接議論することは出来ない。そこで、TDCS の生データから左右円偏光に対するカイラリティを議論するためには、以下の処方箋を適用しなければならないことになる。

偏光状態を記述するストークス・パラメータ S_i を用いると、楕円偏光状態に対する TDCS は、完全直線偏光($S_1=\pm 1$)に対する $TDCS_x$ 、 $TDCS_y$ と完全円偏光($S_3=\pm 1$)に対する $TDCS_r$ 、 $TDCS_l$ の非干渉な和で以下のように表される¹²⁾。

$$TDCS = \frac{1}{2}(TDCS_x + TDCS_y) + \frac{S_1}{2}(TDCS_x - TDCS_y) \frac{S_3}{2}(TDCS_r - TDCS_l) \quad (1)$$

ここで、 S_2 が落ちているのは、図 2 の偏光楕円の主軸を X 軸にとる座標系で(1)式を記述したためである。(1)式の第一項は、偏光状態に依存しない TDCS を与えるもので、 $1/2(TDCS_x + TDCS_y) = 1/2(TDCS_r + TDCS_l)$ である。したがって偏光状態を知っていれば、左右楕円偏光による TDCS から、(1)式を使って、カイラリティの議論に必要な左右(完全)円偏光に対する TDCS の情報を導き出すことが出来る。 $TDCS_x$ 、 $TDCS_y$ 、 $TDCS_r$ 、および $TDCS_l$ の具体的な表現は次節で詳しく述べる。

1.2.3 TDCS の表現

Huetz らは、光二重電離のダイナミックスを解き明かすために、TDCS を幾何学的な部分とダイナミカルな部分に分離することを試みた¹³⁾。彼らの先駆的な研究成果によれば、幾何学的な部分は始状態 1S の対称性と選択則(He 原子の場合は、大変良い近似で終状態は 1P となる)および入射光の偏光状態だけで記述される。そして、ダイナミカルな部分は二つの電気双極子遷移行列要素

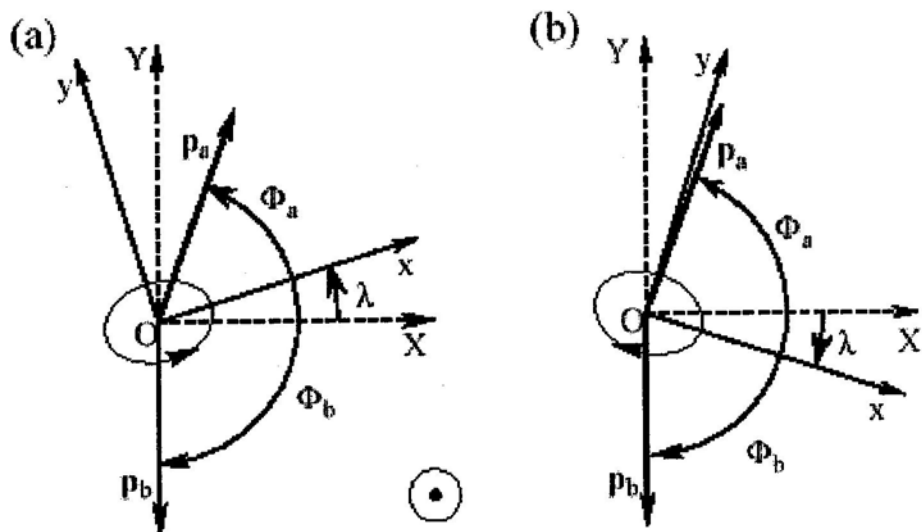


図 2. 光の進行方向に垂直な面に表示した、偏光楕円および観測されるこの電子の運動量ベクトル p_a と p_b 。(a)が楕円偏光モードの場合で(b)が右円偏光モードの場合。(X Y Z) は実験室系で(x y z)は光座標系、観測者は光の進行方向に対向している。

$a_g(E_a, E_b, \Phi) = a_u(E_a, E_b, \Phi)$ で記述される。そして a_g と a_u は電子の運動エネルギーの交換 ($E_a \leftrightarrow E_b$) に対して、それぞれ対称な関数と反対称な関数である；
 $a_g(E_a, E_b, \Phi) = a_g(E_b, E_a, \Phi)$, $a_u(E_a, E_b, \Phi) = -a_u(E_b, E_a, \Phi)$ 。ここで、 Φ は二個の電子の相対角度を表す； $\Phi = \cos^{-1}(\hat{\mathbf{p}}_a \cdot \hat{\mathbf{p}}_b)$, $E_a = p_a^2/2$, $E_b = p_b^2/2$ 。Heutz らが導入した g と u の記号は、超球座標を用いて He 原子の二電子励起状態を組織的に理解するための定式化^{14), 15)} をおこなった際に導入した“+”と“−”の記号（+は動径変数の交換に対して対称な二電子励起状態の波動関数を、−は反対称なそれを表す）と同等なもので、空間反転に対する対称性を区別するものではないことに注意しておかなければならない。

光軸の垂直面で、二個の電子を検出する図2のような実験配置では、偏光ベクトルが X 軸に沿った直線偏光に対する TDCS_x は a_g と a_u を用いて次のように表すことができる。

$$\text{TDCS}_x = \left| (\cos \Phi_a + \cos \Phi_b) a_g + (\cos \Phi_a - \cos \Phi_b) a_u \right|^2 \quad (2)$$

ここで、図2に示すように、 Φ_a は x 軸と p_a そして Φ_b は x 軸と p_b とのなす角度である。偏光ベクトルが 90° 回転した直線偏光に対する TDCS_y は、ここで定義した Φ_a と Φ_b を使うと以下のように書くことができる。

$$\text{TDCS}_y = \left| (\sin \Phi_a + \sin \Phi_b) a_g + (\sin \Phi_a - \sin \Phi_b) a_u \right|^2 \quad (3)$$

そして、左右の円偏光に対する $\text{TDCS}_{r/l}$ は、やはり電子の放出角度の変数に同じ Φ_a と Φ_b を利用して、

$$\text{TDCS}_{r/l} = \frac{1}{2} \left| (\exp(\mp i\Phi_a) + \exp(\mp i\Phi_b)) a_g + (\exp(\mp i\Phi_a) - \exp(\mp i\Phi_b)) a_u \right|^2 \quad (4)$$

と記述できる。ここでは、光学の慣習に従って右回りと左回りを定義しているので、−符号は右回り円偏光そして+符号は左回り円偏光の場合の式を表すことになる。

Huetz らの研究成果の優れた点は、(2)–(4)式で示したように、TDCS を幾何学的な部分とダイナミカルな部分(a_g と a_u)に分離して表したことである。これによって、二個の電子に相関が無い場合の TDCS (幾何学的な部分だけで決まる)が、電子相関によってどのように変形を受けるかについての大変良い見通しが与えられる。

(4)式から TDCS における円二色性(Circular Dichroism)は、

$$\text{CD} = \text{TDCS}_r - \text{TDCS}_l = 4 \sin \Phi \text{Im}(a_g a_u^*) \quad (5)$$

となる。すなわち、TDCS に現れるカイラリティ（円二色性）は、電気双極子遷移行列要素の a_g と a_u の干渉効果がその起源であることがわかる。(5)式から、1. 2. 1 節で述べたカイラリティが消滅する条件も直ちにわかる。つまり、電子の運動量ベクトルの大きさが同じ ($E_a = E_b$) ならば、 $a_u = 0$ となり、CD はゼロとなる。また、 $\Phi = 0$ と $\Phi = \pi$ で、つまり、電子が同じ方向と反対方向に飛び出す場合も CD はゼロになる。

1.2.4 実験結果

ここでは、余剰エネルギー(=(光のエネルギー：88eV)－(二重電離の閾値：79eV))が 9eV における Soejima らの実験結果⁶⁾を紹介する。この場合、二つの放出電子 e_a と e_b は余剰エネルギー $E=9\text{eV}$ を運動エネルギー E_a および E_b として分け合う。以下では、運動エネルギーの分配比 R で分類して議論を進めるので、分配比を $R=E_a/E_b$ と定義しておく。図 2 に示すような Soejima らの垂直実験配置では、観測される TDCS は e_a と e_b の相対角度 $\Phi (= \Phi_a - \Phi_b)$ と偏光楕円の主軸の傾き λ を使って、(1)–(4)式から以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \text{TDCS} = & (1 + \cos \Phi) |a_g|^2 + (1 - \cos \Phi) |a_u|^2 \\ & + S_1 \{ (1 + \cos \Phi) (-\cos \Phi \cos 2\lambda - \sin \Phi \sin 2\lambda) |a_g|^2 \\ & + (1 - \cos \Phi) (\cos \Phi \cos 2\lambda + \sin \Phi \sin 2\lambda) |a_u|^2 \\ & + 2 \sin \Phi (\sin \Phi \cos 2\lambda - \cos \Phi \sin 2\lambda) \text{Re}(a_g a_u^*) \} \\ & + S_3 \sin \Phi \{ 2 \text{Im}(a_g a_u^*) \} \end{aligned} \quad (6)$$

したがって、楕円偏光を利用して得られた TDCS の実験データの解析にはこの (6) 式を適用することになる。

[$R=1$ の場合]

図 3(a), (b) に $R=1$ の TDCS を示す。 $R=1$ の場合は e_a と e_b が同じ速さでイオン芯から遠ざかるので、電子の位置ベクトルの動径成分 r_a, r_b は $r_a=r_b$ となる。電子相関を位置ベクトルの動径成分に依存する動径相関と、角度成分に依存する角相関に分けて考えると、 $R=1$ では動径相関は消えて、角相関のみが現れる。それで終状態の対称性 1P で決まる TDCS の幾何学的な部分を考えなければ、クローン反発によってお互い反対の方向に電子が放出するであろうと予想されるが、それに反して、実験結果は p_b と反対方向の信号強度はほぼゼロになっている。一方、古典力学に基づく Wannier 則^{1,6)}によれば、イオン化閾値の極近くにおける原子の電子衝撃において、電離電子と入射電子がお互い反対方向に原子イオンから遠ざかる。しかし、その後の量子力学に基づく研究^{1,7)}によって、この Wannier 則は、イオン化終状態の対称性が 1S の場合にのみあてはまることが明らかにされた。ここで議論しているのは、終状態が 1P の場合なので、単純な Wannier 則で予言されるような TDCS にならなくとも不思議ではない。すなわち、図 3 の実験結果は、電子相関がない場合の対称性だけで決まる TDCS の幾何学的な部分が角相関で変形されたものと理解しなければならない (1S 終状態に対しては、幾何学的な部分には構造がないので、角相関だけが現れる)。ここで、(6) 式にもどる。 $R=1$ では、 $a_u=0$ となるため (6) 式は次のように単純化される (円偏光成分の寄与は消えてしまう！)。

$$\text{TDCS} = (1 + \cos \Phi) (1 \pm 0.2 \sin \Phi) |a_g|^2 \quad (7)$$

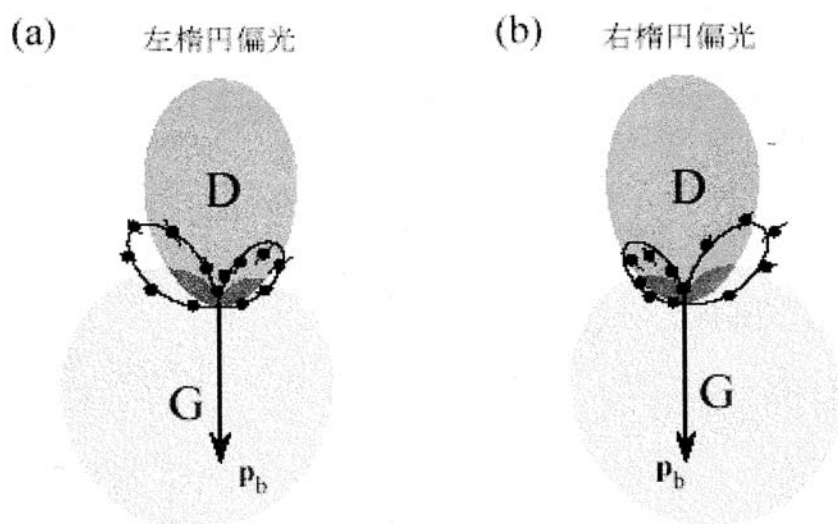


図 3. $R=1$ における TDCS の極座標プロットおよび幾何学的な部分 “G”, 角度相関関数 “D”. ただし, “G” および “D” は 50%縮小してある。(a): 左楕円偏光、(b): 右楕円偏光。動径の長さが、電子・電子間の同時計測率の相対強度を表す。

ここでは、偏光解析の結果 ($\lambda = \pm 45^\circ$, $S_1 = 0.20$) を使っている。 $(1+\cos\Phi)(1\pm 0.2\sin\Phi)$ が 1P の対称性で決まる幾何学的な部分であり、 $|a_g|^2$ ダイナミカルな部分である。イオン化閾値の極近くの Wannier 領域でなくても、角相関関数 $|a_g|^2$ は相対角度 Φ を変数としたガウス関数で記述できることが、Kazansky と Ostrovsky¹⁸⁾ および Feagin¹⁹⁾ によって証明されている。だから、TDCS はひとつのパラメータ (ガウス関数の半値幅 Γ) で正確に表現することができる。図 3 のフィッティング曲線は、パラメータ Γ を最適化して得られたものである。最適化で得られた角相関関数 $|a_g|^2$ と幾何学的な部分も図に示している。観測された TDCS は、角相関関数 $|a_g|^2$ と幾何学的な部分の積であることが良くわかる。 $R=1$ では、円偏光成分の寄与が現れないので、図 3(a),(b) の違いは、楕円偏光の左・右回りに起因するものではない。この違いは、偏光楕円の主軸の傾き λ が、左回りでは $\lambda=+45^\circ$ 、右回りでは $\lambda=-45^\circ$ になることが原因で生じている。このような直交する直線偏光成分による TDCS の違いは、円二色性に対して“線二色性”と呼ばれている。

[$R=2$ と 8 の場合]

図 4(a), (b) に $R=2$ の、(c), (d) に $R=8$ の TDCS を示す。余剰エネルギーの分配比 R が 2 から 8 になると、小さなループと大きなループの比率が大きくなり、TDCS に現れるカイラリティが大きくなることがわかる。 $R \neq 1$ の場合は、動径相関と角相関が電気双極子遷移行列要素に含まれる。また、 $a_u=0$ にならないので、TDCS のパラメータ表現は容易ではない。Malegat ら²⁰⁾ は、電気双極子遷移行列要素を部分波展開した bipolar harmonics で表し、 a_g と a_u のパラメータ表現を導出した。彼女らのパラメータ表現は、第一原理からのものであり、その結果は正確なものであるが、パラメータの数が多くなってしまい、 $R \neq 1$ の場合は実用にならない。それで、Soejima らは $|a_g|^2$ にガウス関数を使い ($R=1$ の場合の延長で厳密な根拠はない)、 $|a_u|^2$ には f 部分波まで考慮した Malegat らのパラメータ表現を使った⁶⁾。すなわち、

$$|a_g|^2 = A_0 + A_1 \exp(-4 \ln(2)(180^\circ - \Phi)^2 \Gamma^2) \quad (8)$$

$$|a_u|^2 = B_0 + B_1 \cos \Phi + B_2 \cos^2 \Phi + B_3 \cos^3 \Phi + B_4 \cos^4 \Phi \quad (9)$$

なるパラメータ化を行なった。ここで、 $R \neq 1$ の場合は、電子は同方向にも出て行けるので A_0 が導入されている。Soejima らの実験条件では都合が良いことに、左右楕円偏光では、偏光楕円の主軸が直交しており、 S_1 の符号が変わる。したがって、両者の TDCS の和は、(6) 式の第一項 $(1+\cos\Phi)|a_g|^2 + (1-\cos\Phi)|a_u|^2$ だけで表される。よって、(6) 式の第一項と (7) と (8) 式を使って、左右楕円偏光で観測された TDCS の和を最小二乗法により再現することで、パラメータ A_i, B_i が決められる。そのようにして、求められた $|a_g|^2$ と $|a_u|^2$ を図 5 に示す。 $R=2$ の時に対して $R=8$ では、 $|a_u|^2$ が大きくなっていることがわかる。 $a_g|^2$ と $|a_u|^2$ が決定されたので、残されたパラメータは、 a_g と a_u の位相差 Δ だけとなる。(6) 式で表される図 4 のフィッティング曲線は、 $|a_g|^2$ と $|a_u|^2$ に図 5 の結果を使って、パラ

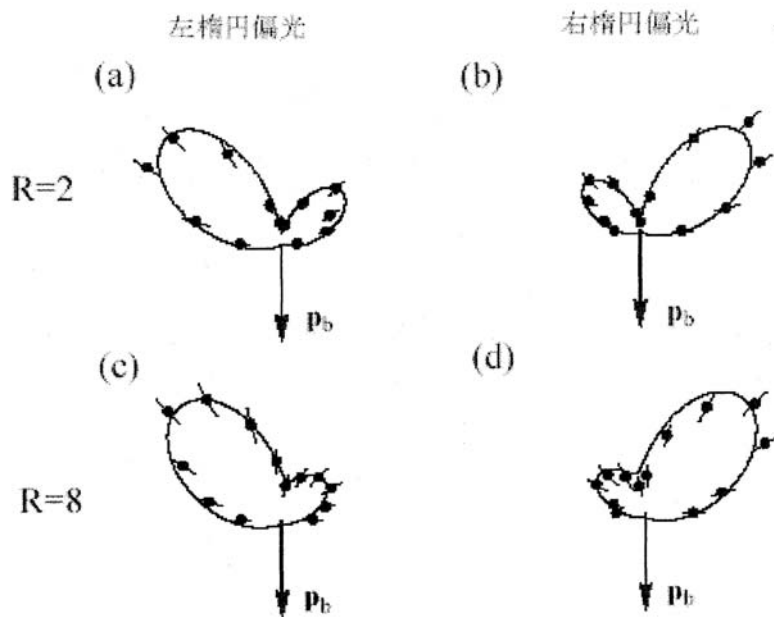


図 4. $R=2$ および 8 における TDCS の極座標プロット。(a) : $R=2$, 左楕円偏光, (b) : $R=2$, 右楕円偏光, (c) : $R=8$, 左楕円偏光, (d) : $R=8$, 右楕円偏光。動径の長さが、電子・電子間の同時計測率の相対強度を表す。

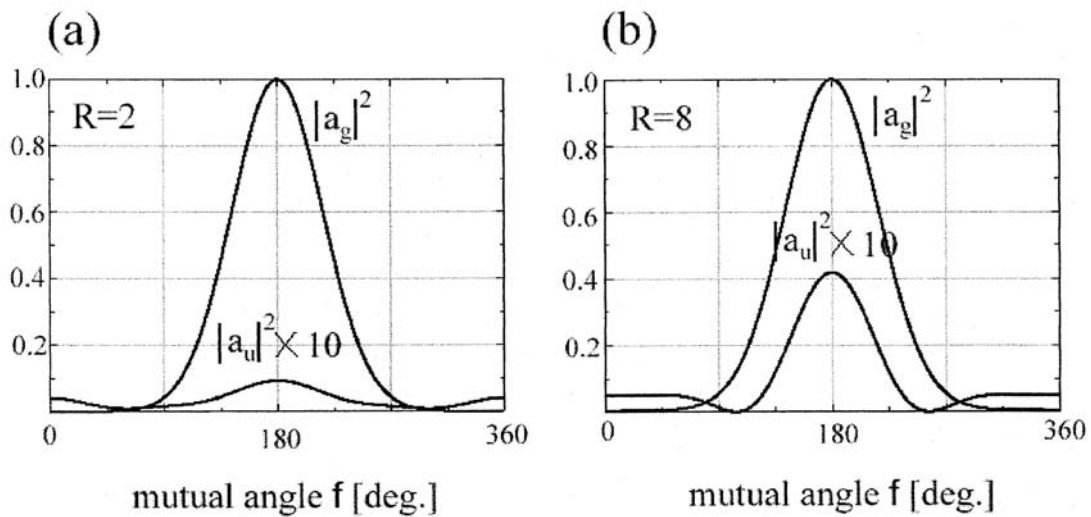


図 5. 観測された TDCS から決められたダイナミカル・パラメータ。(a) : $R=2$, (b) : $R=8$ 。縦軸は任意スケール。

メータを最適化して得られたものである。最適化で得られた Δ は、 $R=2$ で $\Delta=200^\circ$ そして $R=8$ で $\Delta=199^\circ$ であり、余剰エネルギーの分配比 R にはほとんど依存しないものになっている。(5)式より、CDは $|a_g||a_u|\sin\Delta$ に比例するので、カイラリティが $R=2$ から $R=8$ で大きくなる主たる原因は、 E_a と E_b の交換でその符合が変わる遷移振幅 a_u の絶対値の R 依存によるものであることが明らかにされた。ただし、Soejimaらが決めた Δ は、 Δ を一定とする粗い近似のもとで得られたものであることに留意して置く。何故なら、位相差 Δ も相対角度 Φ に依存するからである。しかしながら、最近のSellesの計算²¹⁾によると $\Phi=180^\circ\pm 50^\circ$ の範囲では、位相差 Δ はあまり大きく変化しないので、 Φ の限られた範囲内では正しい値を与えていると見なすことができる。

ここに述べた結果を演繹すると、TDCSにあらわれるカイラリティは分配比 R と共に際限なく大きくなるのであろうか？という疑問が湧いてくる。この答えはすでに述べてある。つまり、 $R\rightarrow\infty$ の極限では、光の電気ベクトルの回転方向と二個の電子の運動ベクトルによる四面体が作れなくて1電子電離になってしまい、カイラリティは消滅してしまう。それでは、 $R=1$ と $R=\infty$ の両極限のカイラリティはどうなるのであろうか？ここで紹介した研究は、その一端を垣間見ただけであり、多くの疑問が残されたままである。多電子放出における円二色性の研究の総合報告は、文献22)に主として理論の立場から詳しくまとめられているので、それを参照していただきたい。

図4の実験データの取り扱いについて、一つ次の点を注意しておく。すなわち、図4(a),(b)および(c),(d)の差は純粋な円二色性CDではないということである。 $R=1$ のTDCSと同様に $R=2$ と8のTDCSにも直線偏光成分の影響が含まれているからである。つまり、図4(a),(b)および(c),(d)の差は“円二色性”+“線二色性”である。ただし、(6)式からわかるように、楕円偏光であっても、左右の楕円偏光に対して、それぞれ一方の電子を偏光楕円の主軸方向で観測してやり、両者の差を取れば(6)式の第二項が消去されて、純粋な円二色性CDが得られる。Collinsらは⁹⁾、そのようにしてCDを決定した。

1.2.5 おわりに

ここでは、少し理論の進展を紹介しておく。光二重電離を厳密に取り扱った理論が、ごく最近2編報告されている。ひとつはColganら²³⁾によるものであり、もう一つはSellesら²⁴⁾によるものである。両者のアプローチが全く異なるので興味をそそる。Colganらは、膨大な数値計算をおこなって、時間依存のシュレディンガー方程式を直接解いている。Sellesらは、原子の近くでの超球座標を使った R 行列法と原子の遠方での反古典論による超半径展開とを結合した計算法を新しく開発した。どちらの計算も精度が良く優劣をつけがたい。ただし、光二重電離における電子相関を解明していくためには、TDCSの数値解だけでは、不十分であると言わざるを得ない。したがって、3章で導入された a_g と a_u の数値計算が比較的容易にでき、 $R\neq 1$ の場合における電子相関のダイナミックスの議論が行なえるSellesらのアプローチの方が優れている。これら以前の理論については、文献24)に触れられている。

【参考文献】

- 1) O. Schwarzkopf, B. Krassig, J. Elimiger and V. Schmidt, Phys. Rev. Lett., **70** (1993) 3008.
- 2) J. S. Briggs and V. Schmidt, J. Phys. B **33** (2000) R1.
- 3) J. Berakdar and H. Klar, Phys. Rev. Lett., **74** (1992) 1175.
- 4) Y. Kagoshima, S. Muto, T. Miyahara, T. Koide, S. Yamamoto and H. Kitamura, Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 1289.
- 5) V. Mergel et al., Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 5301.
- 6) K. Soejima, A. Danjo, K. Okuno and A. Yagishita, Phys. Rev. Lett., **83** (1999) 1546.
- 7) A. Kheifets, I. Bray, K. Soejima, A. Danjo, K. Okuno and A. Yagishita, J. Phys. B **32** (1999) L501.
- 8) M. Achler, V. Mergel, L. Spielberger, R. Dorner, Y. Azuma and H. Schmidt-Bocking, J. Phys. B **34** (2001) 965.
- 9) S.A. Collins et al., Phys. Rev. A, submitted.
- 10) H. Kimura, T. Miyahara, J. Gota, K. Mayama, M. Yanagihara and M. Yamamoto, Rev. Sci. Instrum., **52** (1995) 1920. T. Koide, T. Shidara and M. Yuri, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Research A **336** (1993) 368.
- 11) T. Koide, H. Miyauchi, T. Sekine and T. Shidara, private communication.
- 12) S. J. Schaphorst et al., J. Electron. Spectrom. Rel. Phenom., **76** (1995) 226.
- 13) A. Huetz, P. Selles, D. Waymel and J. Mezeau, J. Phys. B **24** (1991) 1917.
- 14) J. Macek, J. Phys. B **1** (1968) 831.
- 15) 渡辺信一：日本物理学会誌 **37** (1982) 567.
- 16) G. H. Wannier, Phys. Rev. **90** (1953) 817. Phys. Rev. **100** (1955) 1180.
- 17) H. Klar and W. Schlecht, J. Phys. B **9** (1976) 1699.
- 18) A. K. Kazansky and V. N. Ostrovsky, Phys. A **48** (1993) R871.
- 19) J. M. Feagin, J. Phys. B **28** (1995) 1495.
- 20) L. Malegat, P. Selles and A. Huetz, J. Phys. B **30** (1997) 251.
- 21) P. Selles, private communication.
- 22) P. Berakdar and H. Klar, Phys. Rep. **340** (2001) 474.
- 23) J. Colgan, M. S. Pindzola and F. Robicheaux, J. Phys. B **34** (2001) L457.
- 24) P. Selles, L. Malegat and A. K. Kazansky, Phys. Rev. A, accepted.

2. 分子の光電離

2.1 分子の光電離の一般論

ここでは、分子座標系を基準にして分子からの光電子放出について議論する．分子座標系で見た光電子の放出方向を単位ベクトル $\hat{\mathbf{k}}_e$ で定義し、光座標系は分子座標系からのオイラー角 $\mathbf{R}_\gamma = (\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma)$ で定義する．すなわち、このオイラー回転によって分子座標系は光座標系に変換される（次頁の図 1 参照）．

分子座標系で定義される電気双極子オペレータ $(4\pi/3)^{1/2} rY_{1m_\gamma}(\hat{\mathbf{r}})$ は Wigner の回転行列 $D_{m_\gamma, m_p}^1(\mathbf{R}_\gamma)$ によって、光座標系で定義される電気双極子オペレータ $(4\pi/3)^{1/2} rY_{1m_p}(\hat{\mathbf{r}}')$ に変換される．

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} rY_{1m_p}(\hat{\mathbf{r}}') = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_\gamma} rY_{1m_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) D_{m_\gamma, m_p}^1(\mathbf{R}_\gamma) \quad (1)$$

m_p は偏光の量子数で、直線偏光に対しては 0（入射光の電気ベクトルを光座標系の Z 軸にとる）、円偏光に対しては +1 または -1 である（入射光の進行方向を光座標系の Z 軸にとる）．

(1) 式を使えば、配向分子からの（分子座標系における）光電子放出の微分断面積は

$$d\sigma / d\mathbf{R}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}_e \propto \left| \langle f | (4\pi/3)^{1/2} \sum_{m_\gamma} rY_{1m_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) D_{m_\gamma, m_p}^1(\hat{\mathbf{R}}_\gamma) | i \rangle \right|^2 \quad (2)$$

と書き表される．ここで、§ 1.1 の(8)式で現れた dipole matrix elements と幾何学パラメータをまとめて $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$ と定義する．すると、(2)式は § 1.1 の光電子の

波動函数(7)式の中の球面調和函数 $Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}})$ の積と(2)式の中の回転行列 $D_{m_\gamma, m_p}^1(\mathbf{R}_\gamma)$

の積および $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$ の積の和で表すことができる．[†]

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}_e} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-)^{-m_p} \sum_{L_e}^{2l_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 \sum_{M_e} \sum_{M_\gamma} (1 - m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\hat{\mathbf{k}}_e) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\mathbf{R}_\gamma) \quad (3)$$

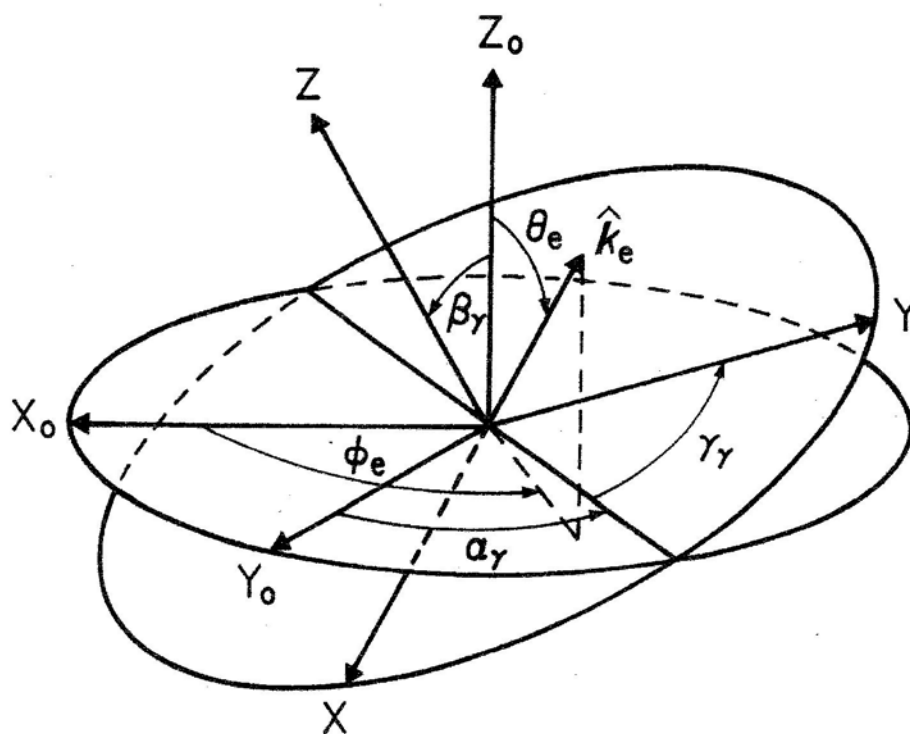


図1 分子座標系 (X_0, Y_0, Z_0) と光座標 (X, Y, Z) との関係

オイラー回転 $\mathbf{R}_\gamma = (\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma)$ によって、分子座標系から光座標系に変換される． (θ_e, ϕ_e) は分子座標系で見た光電子の放出方向の極座標．

l_{\max} は光電子の波動関数 $|f\rangle = \Psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r})$ に含まれる最大の軌道角運動量である。

$$\Psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} i^l \exp(-i\eta_{lm}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_e) R_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

当然のことながら、分子にたいする光電子の波動関数(4)式の形は § 1.1 の原子にたいする光電子の波動関数(7)式とは違ってくる。分子のポテンシャルは球対称ではないので、光電子の軌道角運動量はもはや保存量ではない。その結果、(4)式の動径関数は、 $\hat{\mathbf{r}}$ を変数とした球面調和関数でさらに展開することになる。

$$R_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) = \sum_{l'} Y_{l'm}(\hat{\mathbf{r}}) F_{\varepsilon ll'}^m(r) \quad (5)$$

l は 1 中心展開した光電子の波動関数の漸近形における軌道角運動量であり、一義的に定義できるので、光電子の波動関数を (4) 式で表すことを **physical boundary conditions** という。

さきに定義した $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$ は、ダイナミカルな部分 dipole matrix elements ;

$$d_{lm_\gamma} = (4\pi/3)^{1/2} \langle R_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) | r Y_{lm_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle \quad (6)$$

と l 部分波に対するクーロン位相 η_l および幾何学的な部分の積によって以下のように表されるものである。[‡]

$$\begin{aligned} A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} = \sum_{\substack{lm_\gamma \\ l'm'_\gamma}} (-)^{m'+m'_\gamma} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)}{4\pi(2L_e+1)}} \times i^{(l'-l)} \times \exp[i(\eta_{lm} - \eta_{l'm'})] \times d_{l'm'm'_\lambda}^* d_{lm_\gamma} \\ \times (l' - m', lm | L_e M_e)(l' 0, l 0 | L_e 0)(1 - m'_\gamma, 1m_\gamma | L_\gamma M_\gamma) \end{aligned} \quad (7)$$

[†] 回転行列に対する結則を用いた。

$$D_{\mu_1 m_1}^{j_1} D_{\mu_2 m_2}^{j_2} = \sum_j (j_1 \mu_1, j_2 \mu_2 | j \mu)(j_1 m_1, j_2 m_2 | j m) D_{\mu m}^j$$

$$D_{m'm}^{j*}(\alpha\beta\gamma) = (-)^{m'-m} D_{-m', -m}^j(\alpha\beta\gamma)$$

[‡] ここでは、原子の場合とは異なり、Short range phase τ_l を dipole matrix elements に含めているので、dipole matrix elements は複素数となる。

ここまでの議論は直線分子を念頭においているが、いかなる分子にも同様な議論を拡張できる．すなわち、分子軌道の既約表現は球面調和函数の線形結合で表されるので、それぞれの既約表現について(4)式のような展開を行なえば、いかなる分子についても(3)式を適用することができる．[†]

しかしながら、一般論をいくらやっても実験データの解析には役立たないので、ここから先は比較的簡単で見通しの良い直線分子について具体的に議論を進めていくことにする．直線分子では軌道角運動量の分子軸成分は保存量なので、 $m = m_f + m_i$ となる．ここで、 m_i は始状態の軌道角運動量の分子軸成分で、 m は終状態のそれである．さらに、簡単化するために具体例としては、もっぱら $m_i=0$ の σ 分子軌道の光電離を取り扱う．この場合は $M_e = M_f$ となる．直線分子のデータの取り扱いに慣れてくれば、他の形の分子に議論を拡張することは、それほど困難ではないかも知れない．

[†] 例えば、 C_{2v} の点群に属する分子の光電子の波動函数は既約表現の対称性を満たす以下のような形で表される（展開係数 b は以下の表のとおり）．

$$\Psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} i^l \exp(-i\eta_{lm}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_e) R_{\epsilon lm}(\mathbf{r}), \quad \text{where } R_{\epsilon lm}(\mathbf{r}) = \sum_{p,\tau,h} b_{hlm}^{\tau*} R_{hl}^{\tau\epsilon}(\mathbf{r}).$$

ここで、 p は既約表現、 τ は縮退の指数（この場合、縮退はないので省略）．

TABLE I. Symmetry adapted spherical harmonics for the C_{2v} symmetry group. [Note that the functions d_{x^2} and d_{y^2} are linear combinations of the form $-(d_{z^2} \pm \sqrt{3}d_{x^2-y^2})/2$.]

Irreducible representation p	Indices			Symmetry-adapted spherical harmonics	Coefficients b_{hlm}^{τ}			Basic angular functions for $l \leq 4$
	l	h	n		$-m$	0	m	
	≥ 0	1	0	Y_{l0}	0	1	0	$s, p_z, d_{z^2}, f_{z^3}, g_{z^4},$
a_1	≥ 2	≥ 2	≥ 1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{l,-2n} + Y_{l,2n})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$d_{x^2}, d_{y^2}, f_{(x^2-y^2)z}, g_{(x^2-y^2)z^2}, g_{(x^2-y^2)^2}$
a_2	≥ 2	≥ 1	≥ 1	$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{l,-2n} - Y_{l,2n})$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	$d_{xy}, f_{xyz}, g_{xyz^2}, g_{xy(x^2-y^2)}$
b_1	≥ 1	≥ 1	≥ 0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{l,-(1+2n)} - Y_{l,1+2n})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$p_x, d_{xz}, f_{xz^2}, f_{x(x^2-y^2)}, g_{xz^3}, g_{x(x^2-y^2)z}$
b_2	≥ 1	≥ 1	≥ 0	$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{l,-(1+2n)} + Y_{l,1+2n})$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$p_y, d_{yz}, f_{yz^2}, f_{y(x^2-y^2)}, g_{yz^3}, g_{y(x^2-y^2)z}$

2.2 光解離イオンの角度分布

光電子を検出しないで光解離イオンだけを検出し、その角度分布に注目する．光解離イオンの角度分布は(3)式を $\hat{\mathbf{k}}_e$ について積分して得られる．

$$\int d\hat{\mathbf{k}}_e Y_{L_e M_e}(\hat{\mathbf{k}}_e) = (4\pi)^{1/2} \delta_{L_e 0} \delta_{M_e 0} \quad (8)$$

であるから、

$$\int \frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}_e} d\hat{\mathbf{k}}_e = \frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-)^{-m_p} \sum_{L_\gamma}^2 (1-m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{00}^{L_\gamma M_\gamma} (4\pi)^{1/2} D_{M_\gamma, 0}^{L_\gamma} \quad (9)$$

ここでは、直線偏光($m_p = 0$)で直線分子の $m_i = 0$ の光電離を考えることにする．

すると、 $M_e = 0$ であるから $m' = m'_\gamma = m = m_\gamma$ および $M_\gamma = 0$ となり、(9)式は

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma} &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (4\pi)^{1/2} \left((10, 10 | 00) A_{00}^{00} D_{00}^0 + (10, 10 | 20) A_{00}^{20} D_{00}^2 \right) \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(-A_{00}^{00} + \sqrt{2} A_{00}^{20} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\beta_\gamma, 0) \right) \end{aligned} \quad (10)$$

と単純化される．ここで、 A_{00}^{00} と A_{00}^{20} は (7) 式より

$$\begin{aligned} A_{00}^{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left((10, 10 | 00) |d_{l_0}|^2 - 2(1-1, 11 | 00) |d_{l_1}|^2 \right) = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{3}} (|d_{l_0}|^2 + 2|d_{l_1}|^2) \\ A_{00}^{20} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left((10, 10 | 20) |d_{l_0}|^2 - 2(1-1, 11 | 20) |d_{l_1}|^2 \right) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{3}} (|d_{l_0}|^2 - |d_{l_1}|^2) \end{aligned}$$

と計算されるので[†]、光解離イオンの角度分布を表す(10)式は

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar \omega}{3} (|d_{l_0}|^2 + 2|d_{l_1}|^2) \left(1 + \frac{2(|d_{l_0}|^2 - |d_{l_1}|^2)}{(|d_{l_0}|^2 + 2|d_{l_1}|^2)} P_2(\cos \beta_\gamma) \right) \quad (11)$$

となる．よって、ランダムに配向した分子からの光解離イオンの角度分布の一般式が導けた． β_γ は分子の Z_0 軸から測った電気ベクトルの極角であるが、相対角度しか意味を持たないので、電気ベクトルから測った分子軸(=光解離イオンの飛び出す方向)の極角と読み替えても同等である．

光電離の積分断面積 σ は, (11) 式からわかるように

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar \omega}{3} (|d_{l0}|^2 + 2|d_{l1}|^2) \quad (12)$$

となる. ここでは以下のような省略形を用いている.

$$|d_{l0}|^2 = \sum_l |d_{l0}|^2 \quad |d_{l1}|^2 = |d_{l-1}|^2 = \sum_l |d_{l1}|^2 \quad (13)$$

(11) 式から, 光解離イオンの角度分布を表す非対称パラメータ β は

$$\beta = \frac{2(|d_{l0}|^2 - |d_{l1}|^2)}{(|d_{l0}|^2 + 2|d_{l1}|^2)} \quad (14)$$

であることがわかる. $\sigma \rightarrow \sigma$ の平行遷移では, $\beta = 2$ で光解離イオンの角度分布は $\cos^2 \beta_\gamma$ となる. そして, $\sigma \rightarrow \pi$ の垂直遷移では, $\beta = -1$ で角度分布は $\sin^2 \beta_\gamma$ となることも直ちにわかる. ここで示したように, 光解離イオンの角度分布を表す(11)式には, 光電子の波動関数の部分波の間の干渉項は入ってこない.

(11) 式を光座標系(実験室系)における極座標に書き換え, ルジャンドルの多項式を三角関数で表してやると, より見通しがよい式になる.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi \alpha \hbar \omega \times \frac{1}{4\pi} \times (|d_{l0}|^2 \cos^2 \theta + |d_{l1}|^2 \sin^2 \theta) \quad (15)$$

ここで定義した θ は電気ベクトルから測った光解離イオンの放出方向の極角である. $\theta = 0^\circ$ では, 光解離イオンの強度に関する垂直遷移($m = \pm 1$)の寄与がゼロになり平行遷移($m = 0$)の寄与だけになる. 反対に $\theta = 90^\circ$ では, 平行遷移の寄与がゼロになり垂直遷移の寄与だけになる. このことを利用すると, 励起状態の対称性を分離したスペクトルスコピーが可能になる.

† ここでは, Clebsch-Gordan 係数の以下の関係式を利用した.

$$\begin{aligned} (l' - m', lm | 00) &= (-)^{l'+m'} \sqrt{\frac{1}{2l'+1}} \delta_{l'l} \delta_{m'm} \\ (10, 10 | 00) &= -(1/3)^{1/2} \quad (10, 10 | 20) = (2/3)^{1/2} \\ (1-1, 11 | 00) &= (1/3)^{1/2} \quad (1-1, 11 | 20) = (1/6)^{1/2} \\ D_{m0}^l(\alpha, \beta, 0) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\beta, \alpha) \quad Y_{l0}(\theta, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \end{aligned}$$

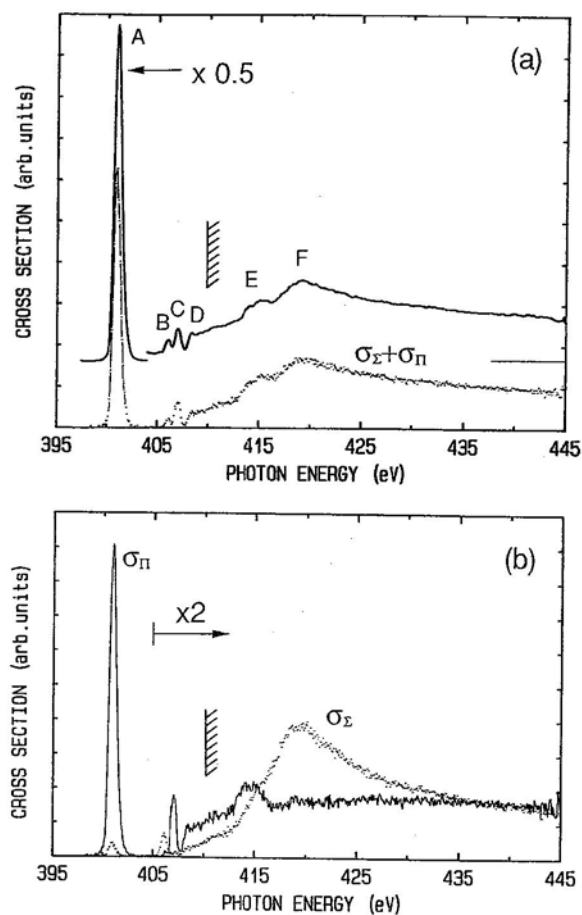


FIG. 3. (a) *K*-shell photoabsorption spectrum of N₂ (solid line) and sum spectrum (dots) of σ_z and σ_{\parallel} symmetry-resolved photoabsorption spectra ($\sigma_z + \sigma_{\parallel}$) and (b) σ_z and σ_{\parallel} symmetry-resolved photoabsorption spectra. Notice the offset used to plot the solid line. The two spectra in (a) are relatively normalized in height at 445 eV. The dots and solid line in (b) represent σ_z and σ_{\parallel} , respectively.

図2 N₂分子の1s光吸収スペクトルと対称性分離スペクトル

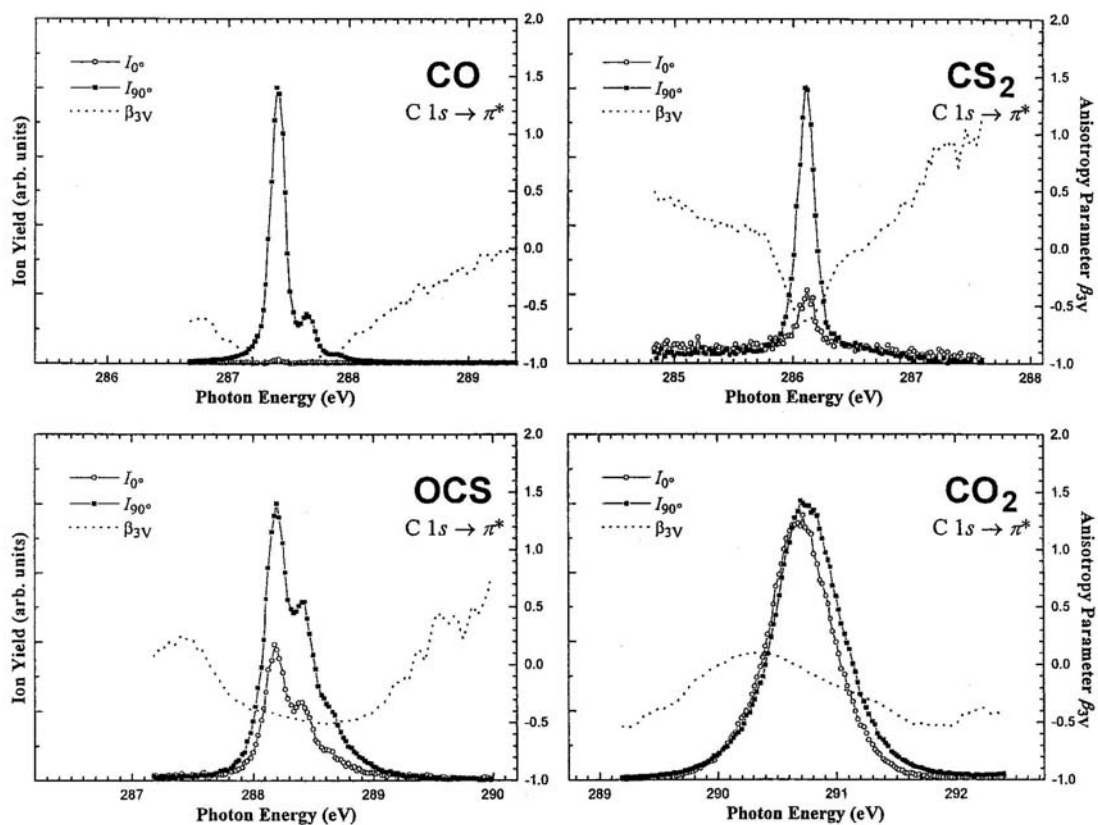
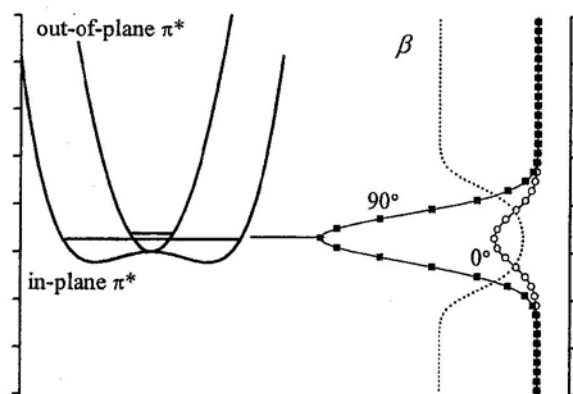
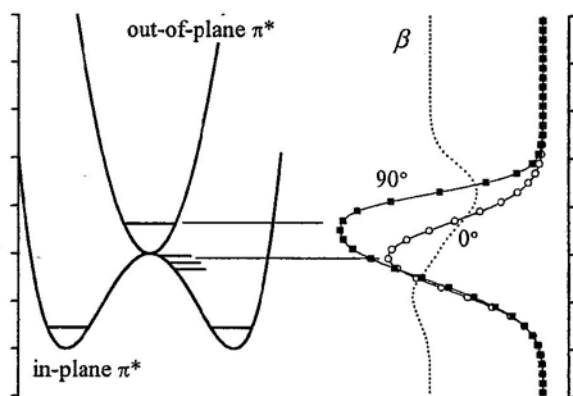


図3 CO, CS₂, OCS, CO₂分子のC1s→ π^* 遷移での角度分解イオン収量スペクトル

CO分子では、対称性が良く分離されている。直線三原子分子のCS₂, OCS, CO₂では、この順で電気ベクトルと平行の方向での解離イオンの収量が垂直のそれに対して強くなっている。



(a) Weak Renner-Teller effect



(b) Strong Renner-Teller effect

図4 直線三原子分子の π^* 状態のポテンシャル

Renner-Teller 効果が弱い（安定構造の結合角が 180° に近い）と 0° 方向に放出される解離イオンの強度は弱い、Renner-Teller 効果が強い（安定構造の結合角が 180° から大きくずれる）と 0° 方向に放出される解離イオンの強度が強くなる。

2.3 光電子の角度分布

この節では通常の光電子の角度分布，すなわち光座標系(実験室系)でのランダムに配向した分子からの光電子の角度分布の公式を導く．そのためにまずは，光座標系で定義された球面調和函数を分子座標系で定義された球面調和函数にオイラー回転で変換する．

$$Y_{L_e M_e}(\hat{\mathbf{k}}_e) = \sum_{M'_e} Y_{L_e M'_e}(\hat{\mathbf{k}}'_e) D_{M'_e M_e}^{L_e}(\mathbf{R}_\gamma^{-1}) \quad (16)$$

この(16)式を(3)式に代入してやる．

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}'_e} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-)^{-m_p} \sum_{L_e}^{2l_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 \sum_{M_e} \sum_{M_\gamma} (1-m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} \sum_{M'_e} Y_{L_e M'_e}(\hat{\mathbf{k}}'_e) D_{M'_e M_e}^{L_e}(\mathbf{R}_\gamma^{-1}) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\mathbf{R}_\gamma) \quad (17)$$

次に，以下の(18)式と(19)式を使って(17)式を分子配向 \mathbf{R}_γ についての積分する．

$$D_{M'_e M_e}^{L_e}(\mathbf{R}_\gamma^{-1}) = D_{M_e M'_e}^{L_e*}(\mathbf{R}_\gamma) \quad (18)$$

$$\int d\mathbf{R}_\gamma D_{M_e M'_e}^{L_e*}(\mathbf{R}_\gamma) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\mathbf{R}_\gamma) = \frac{8\pi^2}{2L_\gamma + 1} \delta_{L_\gamma L_e} \delta_{M_\gamma M_e} \delta_{0 M'_e} \quad (19)$$

この積分によって，複雑な(17)式はかなり単純化される．

$$\int \frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}'_e} d\mathbf{R}_\gamma = \frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}'_e} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-)^{-m_p} \sum_{L_\gamma} \sum_{M_\gamma} (1-m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{L_\gamma M_\gamma}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_\gamma 0}(\hat{\mathbf{k}}'_e) \frac{8\pi^2}{2L_\gamma + 1} \quad (20)$$

直線偏光の場合($m_p = 0$)， L_γ は 0 と 2 に限定されるので，(20)式は

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}'_e} &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \left\{ \left(-\sqrt{\frac{1}{3}} \right) A_{00}^{00} Y_{00}(\hat{\mathbf{k}}'_e) 8\pi^2 + \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{M_\gamma} A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma} Y_{20}(\hat{\mathbf{k}}'_e) \frac{8\pi^2}{5} \right\} \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \frac{-8\pi^2}{\sqrt{12}\pi} A_{00}^{00} \left(1 - \sqrt{\frac{2}{5}} \sum_{M_\gamma} \frac{A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma}}{A_{00}^{00}} P_2(\cos \theta) \right) \end{aligned} \quad (21)$$

となる．

非対称パラメータ β は

$$\beta = -\sqrt{\frac{2}{5}} \sum_{M_\gamma} \frac{A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma}}{A_{00}^{00}} \quad (22)$$

となること、(21)式からわかる． A_{00}^{00} は直積だけを含み積分断面に比例するものであり、すでに(10)式の後で計算してある． $A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma}$ は、(7)式によって以下のように書き下せる．

$$A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma} = \sum_{\substack{lmm_\gamma \\ l'm'm'_\gamma}} (-)^{m'+m'_\gamma} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)}{4\pi(2\times 2+1)}} \times i^{(l'-l)} \times \exp[i(\eta_{lm} - \eta_{l'm'})] \times d_{l'm'm'_\gamma}^* d_{lmm_\gamma} \\ \times (l' - m', lm | 2M_\gamma)(l'0, l0 | 20)(1 - m'_\gamma, 1m_\gamma | 2M_\gamma) \quad (23)$$

ここまでの議論はどのような直線分子にも適用できるが、議論を具体的に進めるために直線分子の $m_i=0$ の光電離を考える． m_γ は $-1, 0, 1$ の値を取りうるので、 M_γ は $0, \pm 1, \pm 2$ となる．直線偏光($m_p=0$)であっても、分子がランダムな方向を向いているために、(2)式の m_γ は、 $-1, 0, 1$ の値をとることが出来ることに注意。[†]

〔問題〕 水素分子の $1s\sigma_g$ 光電子の角度分布の非対称パラメータ β を計算せよ．

パリティの選択則から、光電子の軌道角運動量は奇数のものだけが許される．しかし、許容される軌道角運動量のすべてを取り込むことはできないので、ここでは p -部分波と f -部分波だけ考えればよい．

[†] この節では直線分子の光電離を扱っているので、 m は軌道角運動量の分子軸成分を表しているが、原子の光電離を扱う時は m を磁気量子数と読み替えれば、この節の議論はそのまま使える．ただし、光電子の軌道角運動量に $l = l_i \pm 1$ の選択則を課す (LS coupling)．また、radial dipole integral と位相は磁気量子数 m に依存しないことに注意．

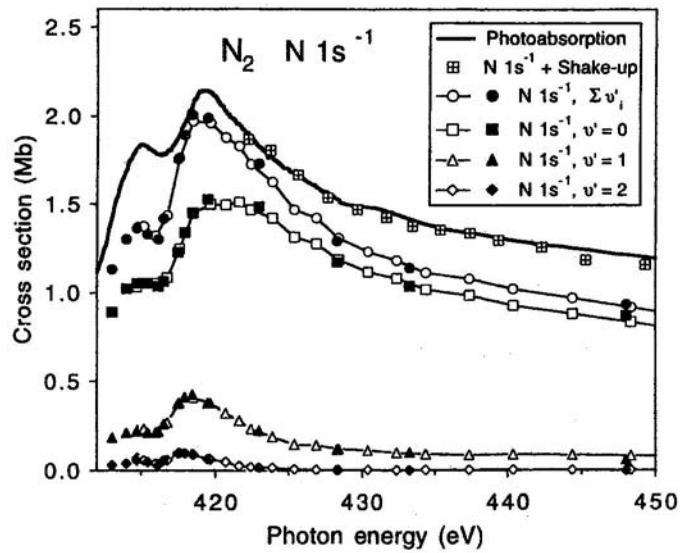


Figure 3. N 1s photoionization cross sections of N₂: the thick full curve represents the photoabsorption cross section after subtraction of an extrapolated smooth contribution from valence ionization. Full symbols are from a second set of measurements in another beamtime with better data statistics.

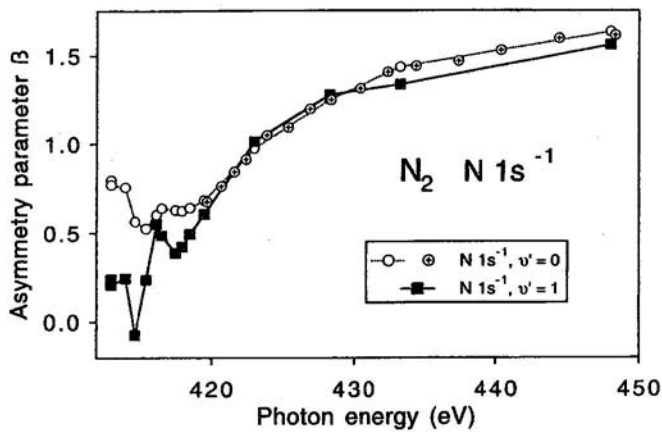


Figure 6. Asymmetry parameter β for the $v' = 0, 1$ vibrational lines in the N 1s photoelectron line of N₂.

図5 N₂分子の1s光電離部分断面積とβパラメータ

2.4 配向分子からの光電子の角度分布 I

§ 2.1 の (3) 式の \mathbf{R}_γ を固定してしまえば、それは偏光ベクトルから見て \mathbf{R}_γ^{-1} 方向に配向した分子からの光電子の角度分布を与えることになる。§ 2.2 で述べたように、内殻電離のような高速解離が起こる場合には、偏光ベクトル（光座標系）に対して解離イオンを特定の方向で検出してやれば、分子配向を知ることができる。したがって、解離イオンと光電子の同時計測を行なえば、配向分子からの光電子の角度分布 (**Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution, MF-PAD**) が得られる。

(3) 式の具体的な形式は実験配置に依存するので、ここでは図 6 のような実験配置の場合について議論を進めることにする。この配置は、いわゆる垂直実験配置と呼ばれているもので、光解離イオンと光電子は入射光の進行方向に垂直な面内で観測される。そして、偏光状態は一般的な楕円偏光とする。§ 1.1 の付録に記された処方箋に従えば、楕円偏光の場合の配向分子からの光電子の角度分布の公式が導ける。つまり、配向分子からの光電子の角度分布 MF-PAD ($d\sigma_{\text{obs}}$) は、電気ベクトルが X 軸および Y 軸に向いた直線偏光に関する MF-PAD ($d\sigma_x$ および $d\sigma_y$) と左右の円偏光に関する MF-PAD ($d\sigma_r$ および $d\sigma_l$) の非干渉な和で次のように表すことができる。

$$d\sigma_{\text{obs}} = \frac{1}{2}(d\sigma_x + d\sigma_y) + \frac{S_1}{2}(d\sigma_x - d\sigma_y) + \frac{S_3}{2}(d\sigma_r - d\sigma_l) \quad (24)$$

S_1 と S_3 は入射光の偏光状態を記述するストークス・パラメータである。ここでは、図 6 のように分子軸から $-\lambda$ 傾いた偏光楕円の主軸を光座標の X 軸にとっているので、 S_2 成分はゼロとなる。ストークス・パラメータは光学の慣習に基づき定義されているので、光軸に対抗して電気ベクトルが右回りに回転している偏光状態が右円偏光で、 $S_3 = +1$ である。左回りに回転している場合は、左円偏光で、 $S_3 = -1$ である。(23) 式の第 1 項は偏光状態に依存しない項で、 $1/2(d\sigma_r + d\sigma_l)$ とも書ける。図 6 のような実験配置における、各々の偏光状態に関する MF-PAD は (3) 式を使ってそれぞれ以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} d\sigma_x &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{L_\gamma M_\gamma} \sum_{L_e M_e} (10, 10 | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\theta_e, \pi) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(0, \lambda, 0) \\ d\sigma_y &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{L_\gamma M_\gamma} \sum_{L_e M_e} (10, 10 | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\theta_e, \pi) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(0, \lambda + \frac{\pi}{2}, 0) \\ d\sigma_{r/l} &= -4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{L_\gamma M_\gamma} \sum_{L_e M_e} (1 \pm 1, 1 \mp 1 | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\theta_e, \pi) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\frac{\pi}{2}, \mp \frac{\pi}{2}, 0) \end{aligned} \quad (25)$$

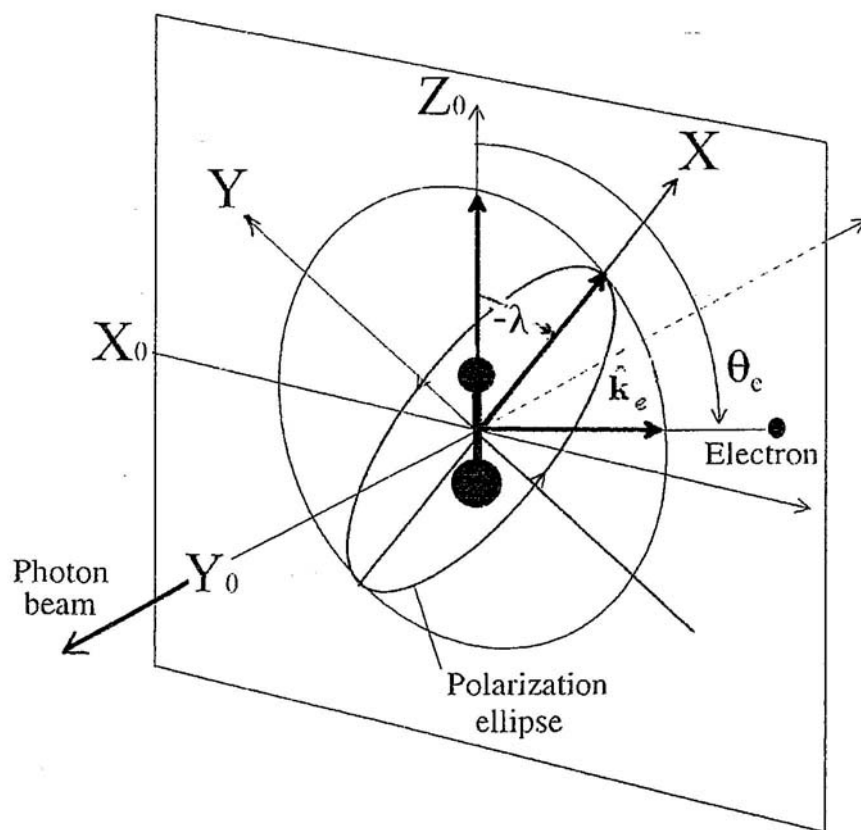


図6 垂直実験配置のセットアップ

直線偏光の場合： Y_0 軸の回りに $\beta_\gamma = -\lambda$ 回転すると Z_0 軸は光座標系の Z 軸（電気ベクトル）に重なる。

円偏光の場合： Z_0 軸回りに $\alpha_\gamma = 90^\circ$ 回転した後、新しい Y_0 軸回りに $\beta_\gamma = -90^\circ$ （右回り円偏光 $S_3 = +1$ ）または、 $\beta_\gamma = +90^\circ$ （左回り円偏光 $S_3 = -1$ ）回転すると Z_0 軸は光座標系の Z 軸（進行方向）に重なる。

直線分子の $m_i=0$ 状態の光電離では Δm に対する選択則により, $M_e = M_\gamma$ のときだけが $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} \neq 0$ となる. これを考慮して, (25) 式を (24) 式に代入すると楕円偏光に対する直線分子の MF-PAD が得られる. [†]

$$d\sigma_{obs} \propto \sum_{L_e=0}^{2l_{\max}} \left\{ \left(\frac{1}{2} A_{L_e} + C_{L_e} \right) + \left[\left(\frac{1}{2} A_{L_e} - C_{L_e} \right) S_1 \cos 2\lambda \right] P_{L_e}^1(\cos \theta_e) \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{3(2L_e+1)}{L_e(L_e+1)}} [iS_3 A_{L_e1}^{11} + S_1 A_{L_e1}^{21} \sin 2\lambda] P_{L_e}^1(\cos \theta_e) \right\} \quad (26)$$

ただし,

$$A_{L_e} = \sqrt{\frac{1}{3}} (A_{L_e0}^{00} - \sqrt{2} A_{L_e0}^{20}) \quad , \quad C_{L_e} = -\sqrt{\frac{1}{3}} (A_{L_e0}^{00} + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L_e0}^{20}) \quad (27)$$

とおいた. (25) 式の $P_{L_e}^1$ はジャンドルの陪多項式で, その係数は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移および $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の干渉項だけで構成されている. (26) 式の A_{L_e} は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移の寄与のみから成り, (26) 式の C_{L_e} は $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の寄与のみから成る.

[†] 以下に重要な公式を書いておく。

$$Y_{L1}(\hat{\mathbf{k}}_e) - Y_{L-1}(\hat{\mathbf{k}}_e) = -2 \sqrt{\frac{(2L+1)(L-1)!}{4\pi(L+1)!}} P_L^1(\cos \theta_e)$$

$$Y_{L2}(\hat{\mathbf{k}}_e) + Y_{L-2}(\hat{\mathbf{k}}_e) = 2 \sqrt{\frac{(2L+1)(L-2)!}{4\pi(L+2)!}} P_L^2(\cos \theta_e)$$

$$P_L^2(\cos \theta_e) = -L(L-1)P_L(\cos \theta_e) + 2 \sum_{\substack{L_1=0(1) \\ \text{step } 2}}^{L-2} (2L_1+1)P_{L_1}(\cos \theta_e)$$

(26)式から特殊な実験配置における MF-PAD の公式を導くことができる。

1. 完全直線偏光：電気ベクトルと分子軸が平行な場合
($S_1=1, S_3=0$ and $\lambda=0$)

$$d\sigma_{obs}^{para} \propto \sum_{L_e=0}^{2l_{max}} A_{L_e} P_{L_e}(\cos \theta_e) \equiv \sum_{L_e=0}^{2l_{max}} -\sqrt{\frac{1}{3}} (A_{L_e 0}^{00} - \sqrt{2} A_{L_e 0}^{20}) P_{L_e}(\cos \theta_e) \quad (28)$$

2. 完全直線偏光：電気ベクトルと分子軸が垂直な場合
($S_1=1, S_3=0$ and $\lambda = \pi/2$)

$$d\sigma_{obs}^{perp} \propto \sum_{L_e=0}^{2l_{max}} 2C_{L_e} P_{L_e}(\cos \theta_e) \equiv \sum_{L_e=0}^{2l_{max}} -2\sqrt{\frac{1}{3}} (A_{L_e 0}^{00} + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L_e 0}^{20}) P_{L_e}(\cos \theta_e) \quad (29)$$

3. 完全直線偏光：電気ベクトルと分子軸が平行でも垂直でもない場合
($S_1=1, S_3=0$ and $\lambda \neq 0$ and $\pi/2$)

$$d\sigma_{obs} \propto \sum_{L_e=0}^{2l_{max}} \left\{ \left(\frac{1}{2} A_{L_e} + C_{L_e} \right) + \left[\left(\frac{1}{2} A_{L_e} - C_{L_e} \right) S_1 \cos 2\lambda \right] P_{L_e}(\cos \theta_e) \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{3(2L_e+1)}{L_e(L_e+1)}} (A_{L_e 1}^{21} \sin 2\lambda) P_{L_e}^1(\cos \theta_e) \right\} \quad (30)$$

4. 完全円偏光($S_3=\pm 1, S_1=0$)の場合

$$d\sigma_{obs}^{cir} \propto \sum_{L_e=0}^{2l_{max}} \left\{ \left(\frac{1}{2} A_{L_e} + C_{L_e} \right) P_{L_e}(\cos \theta_e) + \sqrt{\frac{3(2L_e+1)}{L_e(L_e+1)}} i S_3 A_{L_e 1}^{11} P_{L_e}^1(\cos \theta_e) \right\} \quad (31)$$

右回り円偏光 ($S_3=+1$) に対する MF-PAD と左回り円偏光 ($S_3=-1$) に対する MF-PAD との差は Circular Dichroism (CD) と呼ばれるもので、それは以下の式のように $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の干渉項だけからなる。

$$(CD) = d\sigma_{obs}^r - d\sigma_{obs}^l = 2i \times \sqrt{\frac{3(2L_e+1)}{L_e(L_e+1)}} A_{L_e 1}^{11} P_{L_e}^1(\cos \theta_e) \quad (32)$$

$\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の干渉がなければ CD は現れない。

2.5 配向分子からの光電子の角度分布 II

Density matrix ρ_{in} of the combined system (molecules) + (photon):

$$\rho_{\text{in}} = \rho_{\text{m}} \times \rho_{\gamma}. \quad (33)$$

The elements of ρ_{in} can be represented by

$$\langle \Lambda_0, \lambda_1 | \rho_{\text{in}} | \Lambda'_0, \lambda_2 \rangle = (2n_g)^{-1} \delta_{\Lambda_0 \Lambda'_0} \times \langle \lambda_1 | \rho_{\gamma} | \lambda_2 \rangle. \quad (34)$$

Density matrix ρ_{out} of the system:

$$\rho_{\text{out}} = T \rho_{\text{in}} T^\dagger. \quad (35)$$

The elements of ρ_{out} can be expressed by

$$\begin{aligned} \langle \Lambda_+, \mathbf{p} | \rho_{\text{out}} | \Lambda'_+, \mathbf{p}' \rangle &= \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda_0, \Lambda'_0} \langle \Lambda_+, \mathbf{p} | T | \Lambda_0, \lambda_1 \rangle \langle \Lambda_0, \lambda_1 | \rho_{\text{in}} | \Lambda'_0, \lambda_2 \rangle \langle \Lambda'_0, \lambda_2 | T^\dagger | \Lambda'_+, \mathbf{p}' \rangle \\ &= \frac{1}{2n_g} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \langle \Lambda_+, \mathbf{p} | T_{\lambda_1} | \Lambda_0 \rangle \langle \Lambda_0 | T_{\lambda_2}^\dagger | \Lambda'_+, \mathbf{p}' \rangle \langle \lambda_1 | \rho_{\gamma} | \lambda_2 \rangle \\ &= \frac{4\pi^2 \alpha \omega p}{2n_g} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \langle \Lambda_+, \mathbf{p} | d_{\lambda_1} | \Lambda_0 \rangle \langle \Lambda_0 | d_{\lambda_2}^* | \Lambda'_+, \mathbf{p}' \rangle \langle \lambda_1 | \rho_{\gamma} | \lambda_2 \rangle. \end{aligned} \quad (36)$$

The rotation of dipole operator from the molecular frame to the photon frame:

$$d_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \sum_{\lambda'} D_{\lambda'\lambda}^1 Y_{1\lambda'}. \quad (37)$$

The continuum wavefunction is defined in the molecular frame:

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(-)} = \sum_{\ell, m} Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{p}}) (i)^\ell \exp(-i\delta_{\ell m}) F_{\varepsilon \ell m}(\mathbf{r}). \quad (38)$$

Then the differential cross sections can be written by:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{p}} d\hat{\mathbf{R}}} &= \frac{\alpha \omega p}{2n_g} \sum_{\ell_1 m_1} \sum_{\lambda'} \sum_{\ell_2 m_2} \sum_{\lambda''} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} (i)^{(\ell_2 - \ell_1)} \exp[i(\delta_{\ell_1 m_1} - \delta_{\ell_2 m_2})] \times d_{\ell_1 m_1 \lambda'} d_{\ell_2 m_2 \lambda''}^* \\ &\quad \times Y_{\ell_1 m_1} Y_{\ell_2 m_2}^* D_{\lambda' \lambda_1}^1 D_{\lambda'' \lambda_2}^{1*} \langle \lambda_1 | \rho_{\gamma} | \lambda_2 \rangle, \end{aligned} \quad (39)$$

where the dipole matrix elements $d_{\ell m \lambda}$ are defined by

$$d_{\ell_1 m_1 \lambda'} = \langle F_{\varepsilon \ell_1 m_1}(\mathbf{r}) | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1\lambda'} | \Lambda_0 \rangle. \quad (40)$$

Combination rules for spherical harmonics and rotation matrices:

$$Y_{\ell_1 m_1} Y_{\ell_2 m_2}^* = \sum_{\ell} (-1)^{m_2} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ -m_1 & m_2 & m_1 - m_2 \end{pmatrix} Y_{\ell, -m_1+m_2}^* \quad (41)$$

and

$$D_{\lambda' \lambda_1}^1 D_{\lambda' \lambda_2}^{1*} = \sum (-1)^{\lambda' + \lambda_1 - 2\lambda_2} (2k+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ \lambda' & -\lambda'' & -\lambda' + \lambda'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ \lambda_1 & -\lambda_2 & -\lambda_1 + \lambda_2 \end{pmatrix} D_{\lambda' - \lambda'', \lambda_1 - \lambda_2}^k. \quad (42)$$

The density matrix $\langle \lambda_1 | \rho_\gamma | \lambda_2 \rangle$ can be expressed through the sate multipoles:

$$\langle \lambda_1 | \rho_\gamma | \lambda_2 \rangle = \sum_{k,q} (-1)^{1-\lambda_1} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ \lambda_1 & -\lambda_2 & -q \end{pmatrix} \rho_{kq}^\gamma \quad (43)$$

$$\rho_{00}^\gamma = \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad \rho_{10}^\gamma = \sqrt{\frac{1}{2}} S_3, \quad \rho_{1\pm 1}^\gamma = 0, \quad \rho_{20}^\gamma = \sqrt{\frac{1}{6}}, \quad \rho_{2\pm 1}^\gamma = 0, \quad \rho_{2\pm 2}^\gamma = -\frac{1}{2} S_1. \quad (44)$$

The differential cross sections for arbitrary polarization and geometry:

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\hat{\mathbf{p}} d\hat{\mathbf{R}}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sigma(\omega) \sum_{K, \mathcal{M}, Q} \sum_{L, M} (-1)^{K-M'} A_{LM}^{KM'} Y_{LM}(\hat{\mathbf{p}}) D_{MQ}^K(\hat{\mathbf{R}}) \rho_{KQ}^\gamma \quad (45)$$

Dynamical parameters: $A_{LM}^{KM'}$ Photon polarization: ρ_{KQ}^γ

Kinematical parameters: Y_{LM} and D_{MQ}^K

$$A_{LM}^{KM'} = -\frac{\sqrt{3(2L+1)(2K+1)}}{B} \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{m_1, m_2} \sum_{\lambda', \lambda''} \sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)} (-1)^{(\lambda'+m_2)} (i)^{(\ell_1-\ell_2)} e^{i(\delta_{\ell_2}-\delta_{\ell_1})} d_{\ell_1 m_1 \lambda'}^* d_{\ell_2 m_2 \lambda''} \times \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ -m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ -\lambda' & \lambda'' & -M' \end{pmatrix} \quad (46)$$

The differential cross sections for linear polarization ($S_1=1$ and $S_3=0$)
and arbitrary geometry:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{p}d\hat{R}} = & \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sigma(\omega)\sum_L \left[\sqrt{\frac{1}{3}}\sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}A_{L0}^0P_L(\cos\theta) + \left(\sqrt{\frac{1}{6}}D_{00}^2 - \frac{S_1}{2}(D_{0-2}^2 + D_{02}^2) \right) \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}A_{L0}^2P_L(\cos\theta) \right. \\ & - \left(\sqrt{\frac{1}{6}}D_{-10}^2 - \frac{S_1}{2}(D_{-1-2}^2 + D_{-12}^2) \right) A_{L-1}^2Y_{L-1}(\theta,\phi) - \left(\sqrt{\frac{1}{6}}D_{10}^2 - \frac{S_1}{2}(D_{1-2}^2 + D_{12}^2) \right) A_{L1}^2Y_{L1}(\theta,\phi) \\ & \left. + \left(\sqrt{\frac{1}{6}}D_{-20}^2 - \frac{S_1}{2}(D_{-2-2}^2 + D_{-22}^2) \right) A_{L-2}^2Y_{L-2}(\theta,\phi) + \left(\sqrt{\frac{1}{6}}D_{20}^2 - \frac{S_1}{2}(D_{2-2}^2 + D_{22}^2) \right) A_{L2}^2Y_{L2}(\theta,\phi) \right] \end{aligned} \quad (47)$$

For linear molecules: $A_{LM}^K = (-1)^K A_{L-M}^K$ and $M'=M$.

The definition of an experimental geometry:

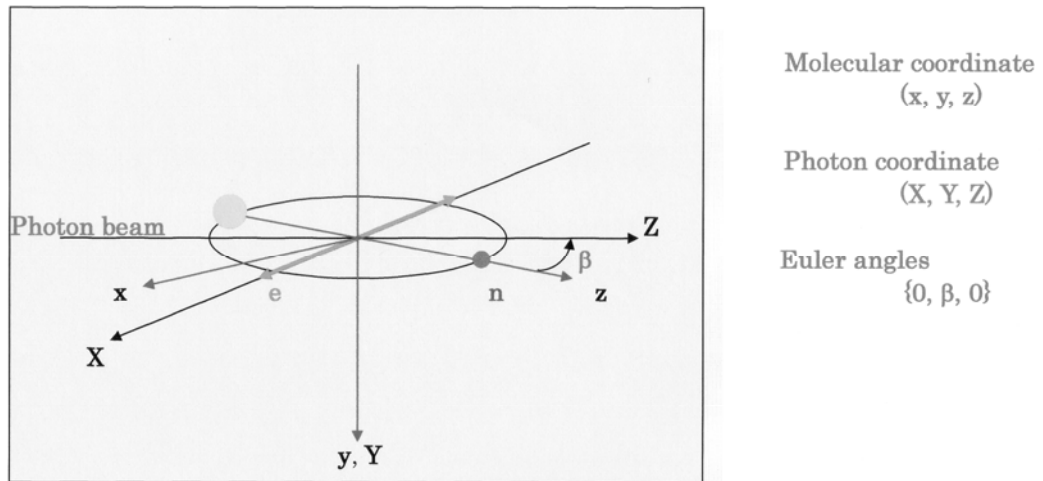


图 1 共平面实验配置

$$D_{00}^2 = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1), \quad D_{0-2}^2 + D_{02}^2 = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \beta \quad (48)$$

$$D_{-10}^2 = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta, \quad D_{10}^2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta, \quad D_{-1-2}^2 + D_{-12}^2 = -\sin \beta \cos \beta, \quad D_{1-2}^2 + D_{12}^2 = \sin \beta \cos \beta$$

$$D_{-20}^2 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \beta, \quad D_{20}^2 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \beta, \quad D_{-2-2}^2 + D_{-22}^2 = \frac{1}{2}(\cos^2 \beta + 1), \quad D_{2-2}^2 + D_{22}^2 = \frac{1}{2}(\cos^2 \beta + 1)$$

The differential cross sections for the linear polarization ($S_1=1$ and $S_3=0$)

and in-plane geometry:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\hat{\mathbf{R}}=0, \beta, 0)}{d\hat{\mathbf{p}}} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[\left(\sqrt{2L+1}(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2) - \frac{3\sqrt{2}}{4}(1+S_1)\sin^2 \beta \cdot \sqrt{2L+1}A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{(1+S_1)\sin^2 \beta - 2}{2} \sqrt{2L+1}(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2) \cos 2\phi \right) P_L(\cos \theta) \right. \\ \left. - (1+S_1)\sin \beta \cos \beta \cdot A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi \cdot P_L^1(\cos \theta) \right] \quad (49) \end{aligned}$$

Photoelectron angular distributions in-plane geometry ($S_1=1$, $\phi=0$):

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\hat{\mathbf{R}}=0, \beta, 0)}{d\hat{\mathbf{p}}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[\left(\sqrt{2L+1}(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2) - \frac{3}{\sqrt{2}}\sin^2 \beta \cdot \sqrt{2L+1}A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. - (\sin^2 \beta - 1)\sqrt{2L+1}(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2) \right) P_L(\cos \theta) - \sin 2\beta \cdot A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} P_L^1(\cos \theta) \right] \quad (50) \end{aligned}$$

For $\beta=0$: ($\hat{\mathbf{n}} \parallel Z$ and $\hat{\mathbf{n}} \perp \hat{\mathbf{e}}$)

$$\frac{d\sigma(\beta=0)}{d\hat{\mathbf{p}}(\phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[2\sqrt{2L+1}(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2) P_L(\cos \theta) \right] \quad (51)$$

, which includes only the $\Delta\lambda=1$ transitions.

For $\beta=\pi/2$: ($\hat{\mathbf{n}} \perp Z$ and $\hat{\mathbf{n}} \parallel \hat{\mathbf{e}}$)

$$\frac{d\sigma(\beta=\pi/2)}{d\hat{\mathbf{p}}(\phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[\sqrt{2L+1}(A_{L0}^0 - \sqrt{2}A_{L0}^2) P_L(\cos \theta) \right] \quad (52)$$

, which includes only the $\Delta\lambda=0$ transitions.

2.6 光解離イオンと光電子のベクトル相関

§ 2.2 では光座標系（実験室系）における光解離イオンの角度分布の公式を導き，§ 2.3 では光座標系における光電子の角度分布の公式を導いた．そして，§ 2.4 および § 2.5 では分子座標系における光電子の角度分布の公式を導いた．ここでは，光解離イオンの角度分布と光電子の角度分布を同時にひとつの光座標系で表す公式を導く．

§ 2.3 で導いた(17)式は特定の向き \mathbf{R}_γ に配向した分子からの光電子の放出方向を分子座標系 ($\hat{\mathbf{k}}_e$) ではなくて，光座標系 ($\hat{\mathbf{k}}'_e$) で表したもののなので，ここから議論を進めることになる．§ 2.3 の(18)式を使い，§ 2.3 の(17)式の中の回転行列の積を回転行列の結合則を使って，一つの回転行列で表すと

$$\begin{aligned} D_{M'_e M_e}^{L_e}(\mathbf{R}_\gamma^{-1}) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\mathbf{R}_\gamma) &= D_{M_e M'_e}^{L_e*}(\mathbf{R}_\gamma) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\mathbf{R}_\gamma) = (-1)^{M_e - M'_e} D_{-M_e, -M'_e}^{L_e}(\mathbf{R}_\gamma) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\mathbf{R}_\gamma) \\ &= (-1)^{M_e - M'_e} \sum_K (L_e - M_e, L_\gamma M_\gamma | KM)(L_e - M'_e, L_\gamma 0 | K - M'_e) D_{M, -M'_e}^K(\mathbf{R}_\gamma) \end{aligned} \quad (53)$$

となる．この(53)式を § 2.3 の(17)式に代入すれば

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}'_e} &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-)^{-m_p} \sum_{L_e}^{2l_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 \sum_{M_e} \sum_{M_\gamma} (1 - m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} \\ &\quad \times \sum_{M'_e} Y_{L_e M'_e}(\hat{\mathbf{k}}'_e) (-1)^{M_e - M'_e} \sum_K (L_e - M_e, L_\gamma M_\gamma | KM)(L_e - M'_e, L_\gamma 0 | K - M'_e) D_{M, -M'_e}^K(\mathbf{R}_\gamma) \end{aligned} \quad (54)$$

となる．これは複雑すぎて見通しが悪いので，ここから先は(54)式を直線分子の σ 分子軌道の光電離過程に適用することにする．この場合は $M_e = M_\gamma$ なので $M = 0$ となり，(54)式は多少単純になる．ここで，

$$D_{0, -M'_e}^K(\mathbf{R}_\gamma) = D_{-M'_e, 0}^K(\mathbf{R}_\gamma^{-1}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} Y_{K, M'_e}(-\beta, -\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} (-1)^{M'_e} Y_{K, M'_e}^*(-\beta, -\gamma) \quad (55)$$

の関係を使えば，以下の光座標系における光解離イオンと光電子のベクトル相

関の公式を導くことができる.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\mathbf{R}_\gamma^{-1} d\hat{\mathbf{k}}'_e} = & 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-)^{-m_p} \sum_K \sum_{L_e}^{2l_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 \sum_{M_e} \sum_{M'_e} (1-m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_e} \\ & \times (-1)^{M_e} \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} (L_e - M_e, L_\gamma M_e | K 0) (L_e - M'_e, L_\gamma 0 | K - M'_e) Y_{L_e, M'_e}(\hat{\mathbf{k}}'_e) Y_{K, M'_e}^*(-\beta, -\gamma) \end{aligned} \quad (56)$$

\mathbf{R}_γ は分子座標系から光座標系へのオイラー回転であるが, \mathbf{R}_γ^{-1} はその反対で光座標系から分子座標系へのオイラー回転である. すなわち, (56)式は光座標系における光解離イオンの角度分布 (変数は \mathbf{R}_γ^{-1}) と光電子の角度分布 (変数は $\hat{\mathbf{k}}'_e$) を与えるものである.

§ 2.4 および § 2.5 で導いた分子座標系における光電子の角度分布の公式では, 分子軸の向きはデルタ関数で近似していた. しかし, 光解離イオンと光電子の同時計測実験では, 有限の立体角で光解離イオンと光電子を検出するので, 厳密なことを言えば分子軸の向きをデルタ関数で近似してはいけない. (56)式を使って実験データの解析をおこなう場合は, 検出器の取り込み立体角の補正が容易にかけられるので, 解析結果の精度をあげることができる. しかし, (56)式を使うことはよれほど簡単でない. 直線分子でない場合は, (55)式の制限が使えなくなるので, さらにややこしいことになる.

3. 分子の形状共鳴ダイナミクス

3.1 形状共鳴

形状共鳴（ポテンシャル共鳴）は、深い引力ポテンシャルの外側にポテンシャル障壁がある場合に見られる．ここでは、円筒井戸型ポテンシャルによる電子散乱の数値計算の結果を示して、形状共鳴の定性的な説明を与える．

図 1 には、円筒井戸型ポテンシャルに遠心力ポテンシャル $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$ を加えた、軌道角運動量 $l=3$ の部分波に対する有効ポテンシャルが示されている．円筒ポテンシャルの深さによって、共鳴エネルギーは負（束縛状態）になったり正（連続状態）になったりする．共鳴を起こす $l=3$ 部分波の動径関数は実線で示されている．連続状態にひとつ共鳴がある図 1 のケース (d) は、軽元素から成る分子の形状共鳴のモデルを与える．

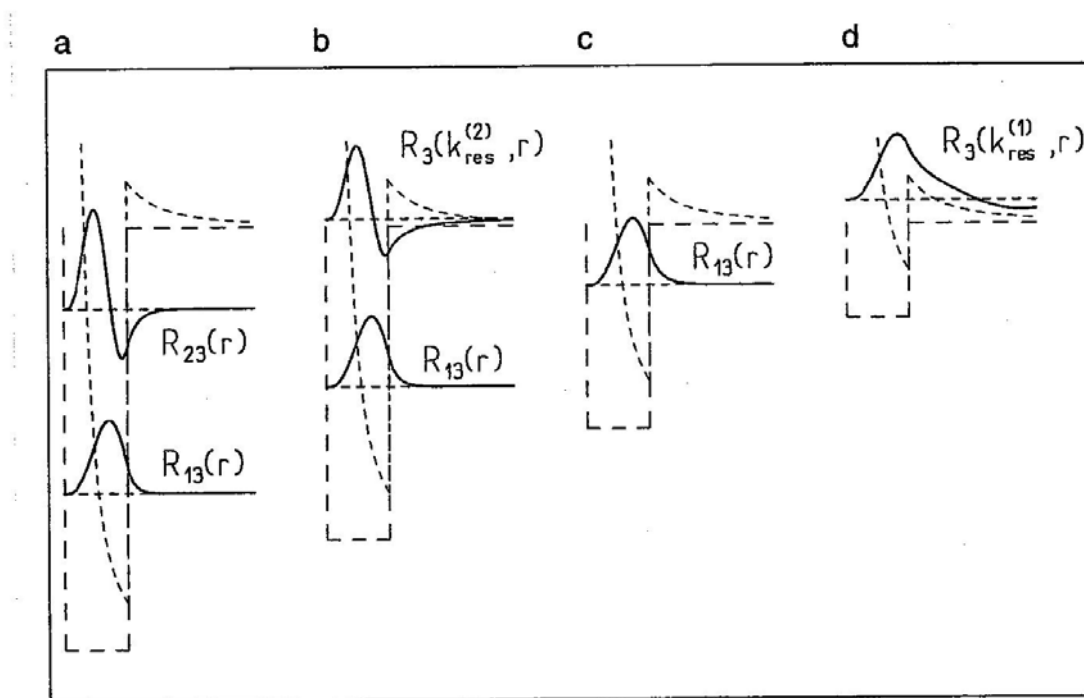


図 1 円筒井戸型ポテンシャルによる束縛状態と共鳴状態

共鳴現象のダイナミクスをより良く理解するために、図2に部分波毎の部分断面積と phase shift を示す。共鳴エネルギーのところで、 $\ell=3$ の f 部分波の phase shift が π -radian ジャンプして、部分断面積の共鳴増大が起こっていることがわかる。図3には共鳴エネルギーでの部分波毎の散乱振幅の実部と虚部を示す。観測量は、散乱振幅の和の絶対値を二乗したものであるが、 f 部分波の寄与が他のものに較べて極めて大きいために、図2の全断面積にも共鳴増大を見ることができる。

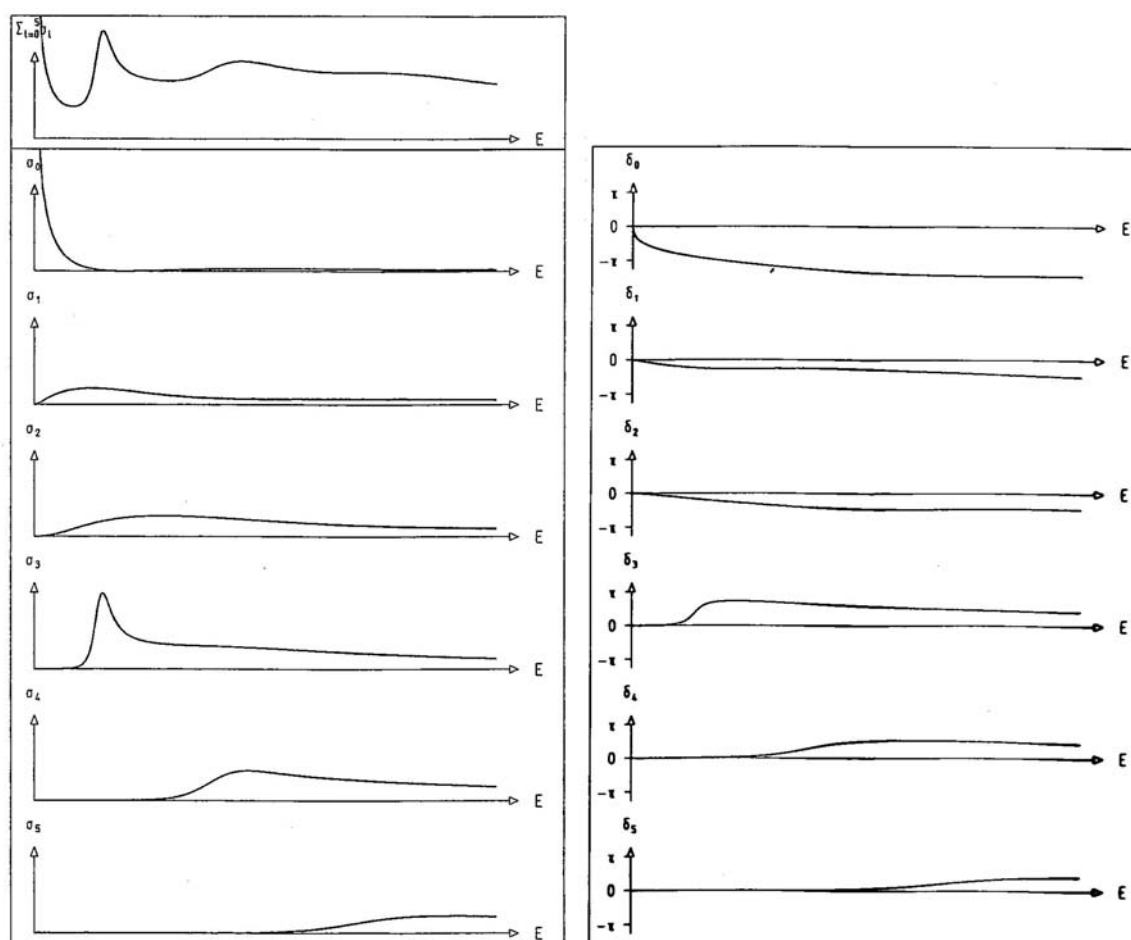


図2 円筒井戸型ポテンシャルによる電子の散乱。部分波毎の部分断面積と phase shift

Fig. 13.5. Real and imaginary parts of the scattered partial waves η_ℓ resulting from the scattering of a plane wave of resonance energy $E = E_{\text{res}}$ by the attractive potential as in Figures 13.3 and 13.4. The resonance is in the partial wave for $\ell = 3$.

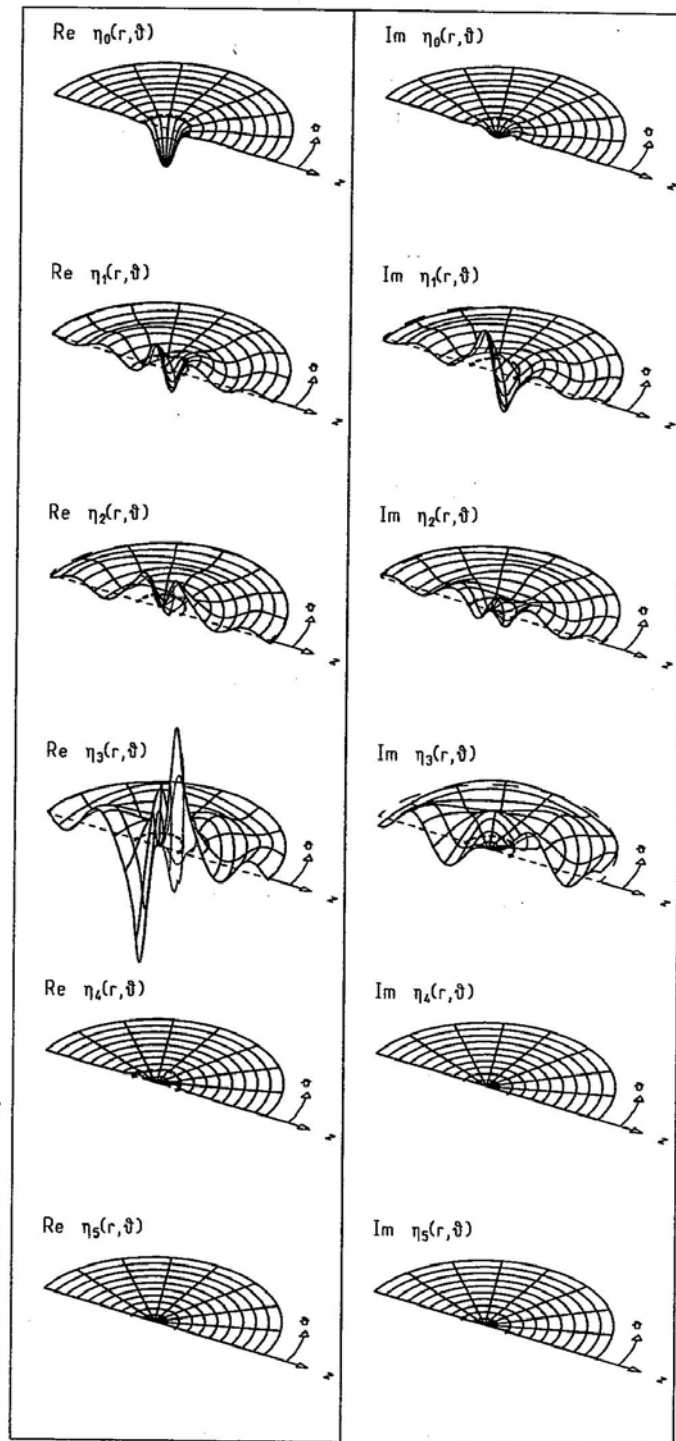


図3 円筒井戸型ポテンシャルによる電子の散乱における
部分波毎の散乱振幅の実部と虚部

実際の原子分子過程では、図 1 のケース(d) に対応する現象がよく観測される。もっとも有名なものは、Xe 原子の光電離過程で観測された 4d 巨大共鳴である。4d 軌道の光電離では、 p 部分波と f 部分波とが光学許容であるが、major component である f 部分波については、図 1 のケース(d) のような状況になり、巨大共鳴が現れる。

この章で議論する、分子の形状共鳴は原子の場合とはかなり様子が異なる。分子の場合は軌道角運動量に関する選択則はないので、原子に局在した 1s 軌道の光電離でも高い軌道角運動量を持つ部分波が生じる。また、分子ポテンシャルの異方性を反映して、形状共鳴が現れるチャンネル（例えば、 $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移）と現れないチャンネル（例えば、 $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移）があるのも分子の形状共鳴の特徴である。つまり、分子軸方向に光電子が放出されるチャンネルだけに形状共鳴が現れる。その一例が第 2 章で説明した図 2 の N_2 分子の連続状態の対称性を分離した 1s 光吸収スペクトルに示されている。これを見ると $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移には形状共鳴が現れるが、 $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移には形状共鳴が現れていないことが良く分かる。

古典的な光吸収スペクトル法では、図 2 の全断面積における共鳴増大しか観測できない。しかし、§ 2.2 で紹介した対称性分離スペクトルスコピーでは一歩踏み込んで、形状共鳴の対称性を議論することができる。それでは、さらに踏み込んで、図 2 に示した形状共鳴を特徴づける部分波毎の部分断面積と phase shift を実験で決めてやるにはどうしたらよいのであろうか？ 答えはすでに述べてある。光解離イオンと光電子の同時計測法により、配向分子からの光電子の角度分布(MF-PAD) を測定してやればよい。MF-PAD は § 2.4 および § 2.5 ですでに学んだように、ダイナミカル・パラメータ(dipole matrix elements) と幾何学パラメータで表されるので、MF-PAD の実験データを § 2.4 および § 2.5 で紹介した理論に基づいて解析してやれば、ダイナミカル・パラメータ(dipole matrix elements) すなわち部分波毎の dipole matrix elements の振幅と phase shift を決定することができる。

3.2 分子軌道と形状共鳴

周期律表の第2周期の原子からなる等核二原子分子の分子軌道は，独立粒子近似では2個の原子の原子軌道をつかって，次のように表すことができる．

$$\begin{aligned}
 \sigma_g 1s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) & \sigma_u 1s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B) \\
 \sigma_g 2s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A + 2s_B) & \sigma_u 2s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A - 2s_B) \\
 \sigma_g 2p &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA} + 2p_{zB}) & \sigma_u 2p &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{zA} - 2p_{zB}) \\
 \pi_g 2p &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xA} - 2p_{xB}) & \pi_u 2p &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xA} + 2p_{xB}) \\
 \pi_g 2p &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yA} - 2p_{yB}) & \pi_u 2p &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yA} + 2p_{yB})
 \end{aligned} \tag{1}$$

原子 A と B の種類が異なる原子の場合は反転対称性が失われてしまうので，g (gerade) と u (ungerade) の記号は使えない．その代わり，(1)式の和と差の一次結合を σ, π などの記号の右肩に*印をつけないか，またはつけるかで区別する．分子軌道の精度を上げるために実際の計算では，(1)式で与えた分子軌道の一次結合の係数をハートレー・フォック自己無撞着場の方法 (SCF) で決定する LCAO MO 法がよく使われている．図4には分子軌道の相関図を示す．図5には N_2 分子について，いくつかの分子軌道の contour map を示す．この計算では，(1)式を基底函数としているので，正の固有値をもつ二つの反結合性の空軌道 ($1\pi_g, 3\sigma_u$) が計算される． $1\pi_g$ 軌道は LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) である．内殻にホールが空くと $1\pi_g$ 軌道は負のエネルギーに落ち込み束縛状態となる． N_2 分子の 1s 光吸収スペクトル (第2章の図2参照) のもっとも低いエネルギーのもっとも強いピークは $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ 遷移によるものである．そして，連続状態に現れている幅の広い形状共鳴ピークは $1\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$ 遷移によるものと解釈できる．しかしながら，分子軌道理論は束縛状態の理論であるので，形状共鳴のダイナミクスそれ自体を説明することはできない．

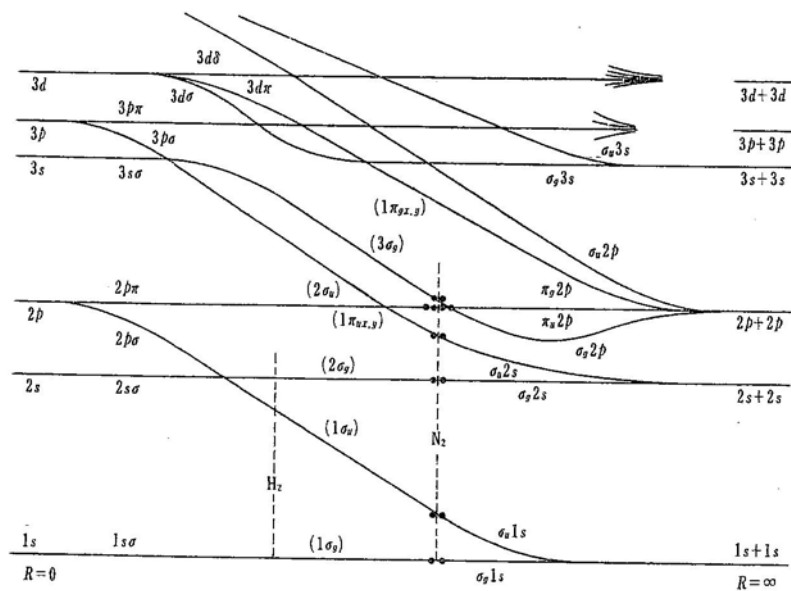


図 5-12 等核二原子分子の分子軌道

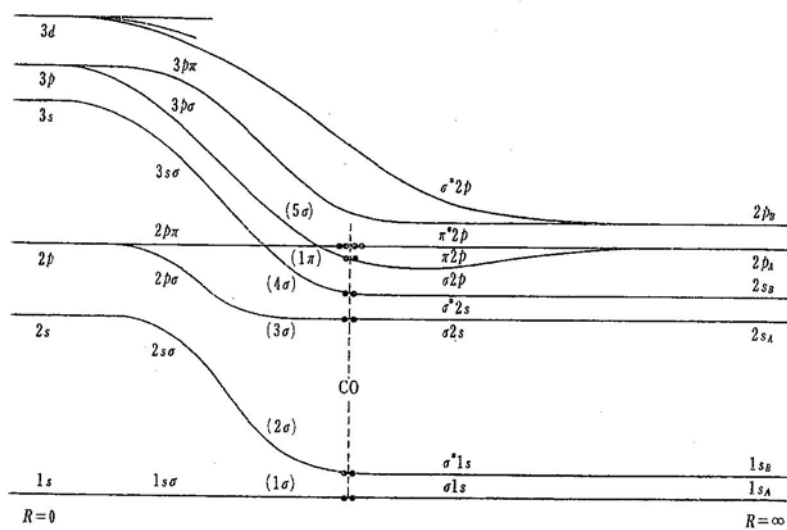


図 5-13 異核二原子分子の分子軌道

図 4 二原子分子の分子軌道

16. Nitrogen

Symmetry: $D_{\infty h}$

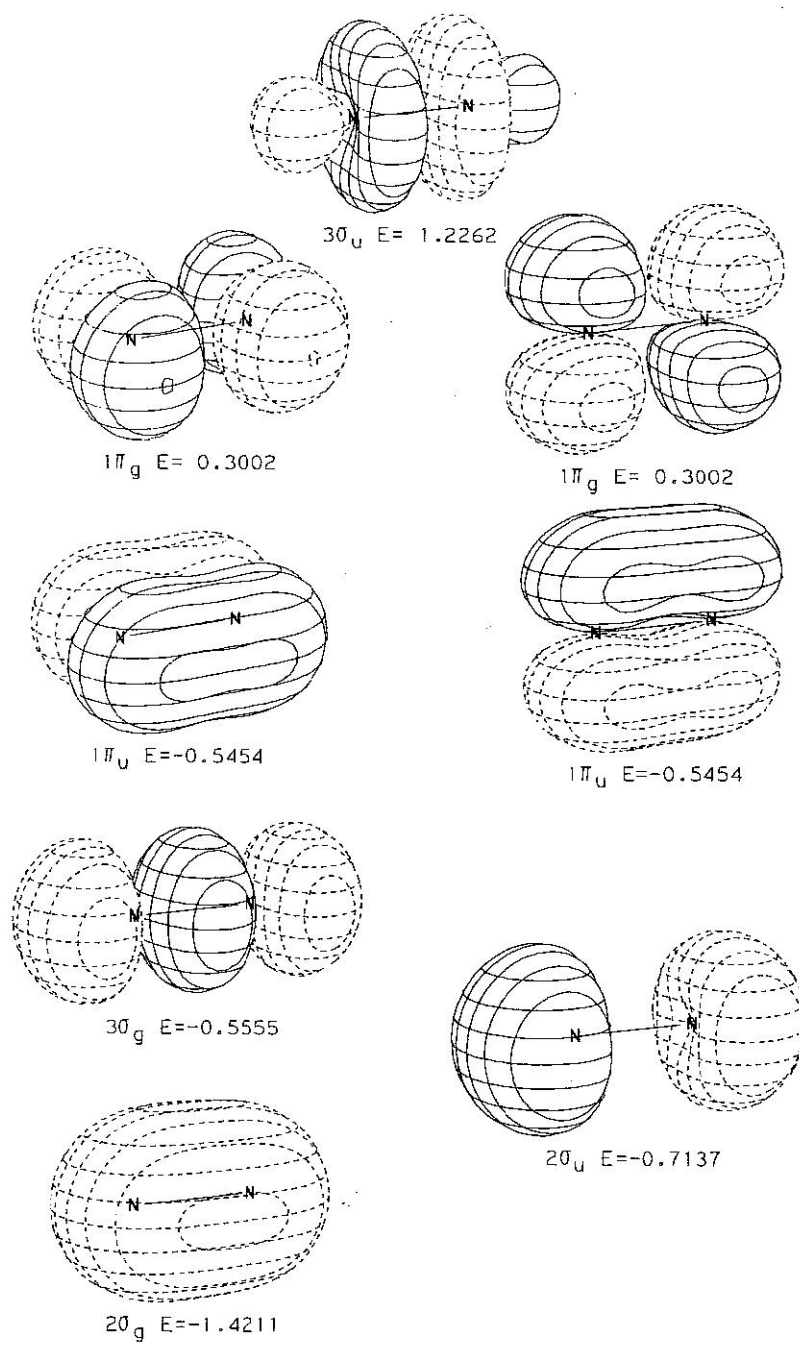


図5 N_2 分子の分子軌道の contour map

3.3 CO 分子の形状共鳴ダイナミクス

– 配向 CO 分子からの C1s 光電子の角度分布 –

ここでは, CO 分子の C1s (2σ) 内殻軌道の光電電離過程を議論する. 図 6 に, CO 分子の C1s 対称性分離スペクトルを示す. $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移スペクトルのシャープな一番強いピークは $2\pi^*$ LUMO への遷移である. $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移スペクトルのブロードなピークは形状共鳴によるもので, その強度は $6\sigma^*$ 偽軌道への遷移として解釈できる. 形状共鳴領域で MF-PAD の測定を行なえば, 光電離過程に現れる形状共鳴ダイナミクスの直接的な情報を得ることができる.

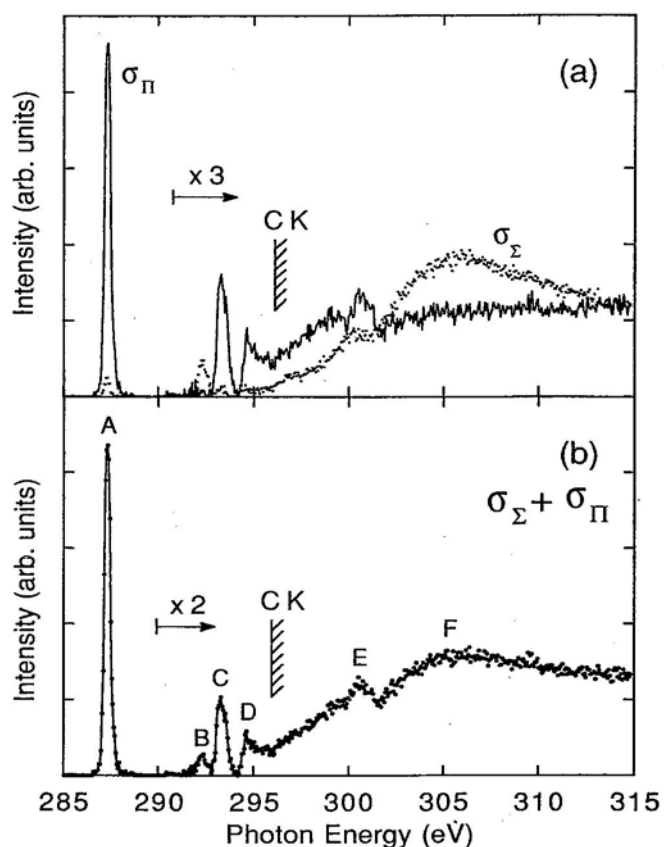


FIG. 1. (a) σ_Σ (dots) and σ_Π (solid line) symmetry-resolved C K -edge photoabsorption spectra of CO. (b) Sum of the σ_Σ and σ_Π symmetry-resolved C 1s photoabsorption spectra of CO. The spectra in (a) and (b) have been multiplied by a factor of 3 and 2 in the photon-energy regions above the horizontal bars, respectively.

図 6 CO 分子の C1s 対称性分離スペクトル

図 7 に § 2.4 の図 6 の垂直実験配置で得られた，平行遷移の場合の MF-PAD を示す．そして，図 8 には直遷移の場合の MF-PAD を示す．入射光の電気ベクトルと分子軸が平行な場合の平行遷移に対する MF-PAD は形状共鳴の領域でドラマチックに変化する．形状共鳴の強度を担う $6\sigma^*$ 分子軌道は、(1)式の $\sigma^*=2^{-1/2}(2p_{zA}-2p_{zB})$ である．したがって，共鳴領域における MF-PAD は概

ね，C 原子の p_z 軌道と O 原子の p_z 軌道を逆位相の一次結合で表した形 ($f\sigma$ 部分波を変形したもの) になっている．一方，入射光の電気ベクトルと分子軸が垂直な場合の垂直遷移に関する MF-PAD は，共鳴準位がないので穏やかな変化しか示さない．光電離過程における形状共鳴は光電子と分子イオンの散乱における共鳴であるので，分子軌道理論によるこの説明はあくまでも定性的なものに過ぎない．ある特定の部分波が共鳴を起こして，MF-PAD が特徴的な形を示すといった方がより正確である．それぞれの MF-PAD は § 2.4 の(28)式および(29)式によって再現することができる．図 7 および図 8 の fitting curve は， $\ell=4$ までの部分波（ルジャンドルの多項式展開の第 8 項まで）を取り込んで，§ 2.4 の(28)式および(29)式に含まれるルジャンドルの多項式の係数 A_ℓ および C_ℓ を最小自乗法で決めて求めたものである．ここで議論しているような，光電子の運動エネルギーが低い場合には ($<30\text{eV}$)，大きな軌道角運動量の寄与は小さいので， $\ell=4$ までの部分波を取込めば充分である．実際には， ℓ_{max} の値を変えて収束性を見ることで，取込むべき最大の軌道角運動量を決めている．その結果，取込むべき部分波の数は数個で充分であることがわかる．

光電子の運動エネルギーが大きい場合は ($>100\text{eV}$)，分子ポテンシャルの影響がさほど効かなくなってくるので，MF-PAD は電子線回折の理論と類似した光電子回折の理論で取り扱えばよい．光電子回折の理論としては確立されているので，光電子回折は散乱理論のたいしょうではなく，光電子回折はもっぱら新しい物質の構造を決めるために使われている．

それでは，中間領域のエネルギーでは，MF-PAD はどのように記述すればよいのであろうか？このような問題は，まだ誰も真剣に考えていないようである．あまり面白いテーマとはいえないかも知れないが，低エネルギーから高エネルギーにわたる MF-PAD の統一的理論の構築はこれからの課題であろう．マフィン・ティンのポテンシャルを仮定した，multiple scattering X α theory は統一理論の一つと言えるが，ポテンシャルがあまりにも幼稚であるので，低エネルギー領域での信頼性に欠ける．

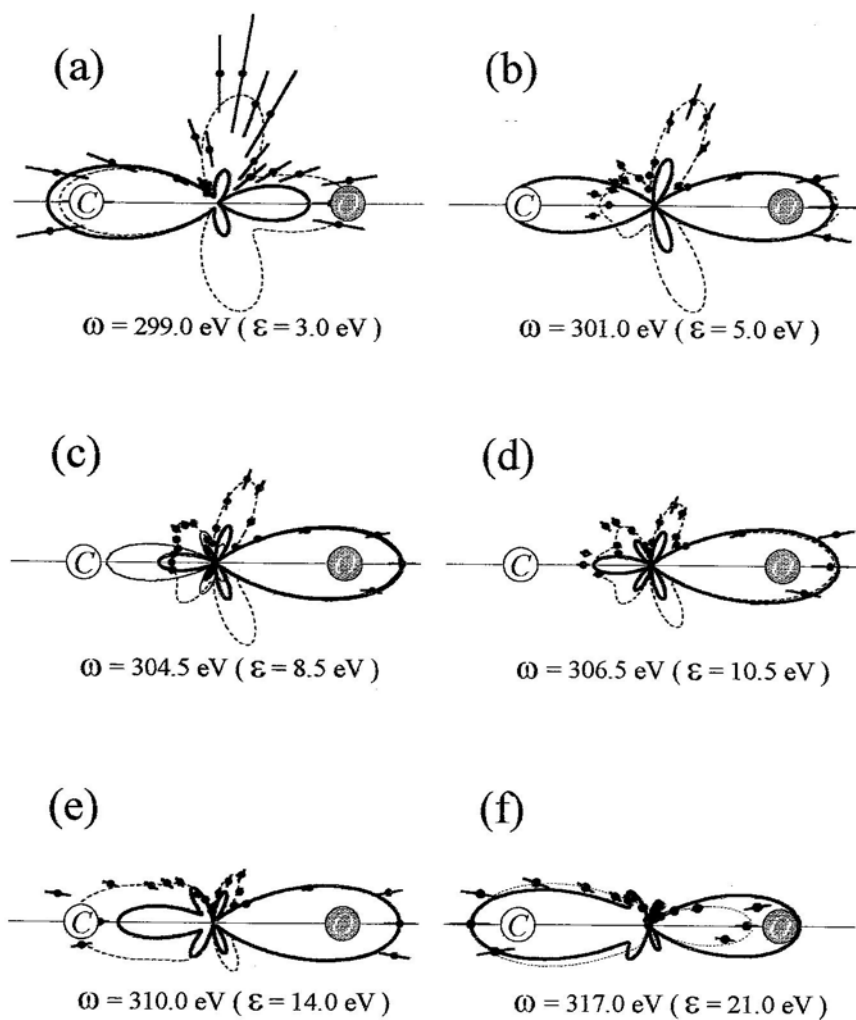


図 7 配向した CO 分子からの C1s 光電子の角度分布

分子配向および入射光のエネルギーは図中に記されている．入射光の電気ベクトルは分子軸と平行な方向．ドットは測定値．点線はフィッティングカーブ．太線は RCHF 計算で細線は MS - X α 計算．

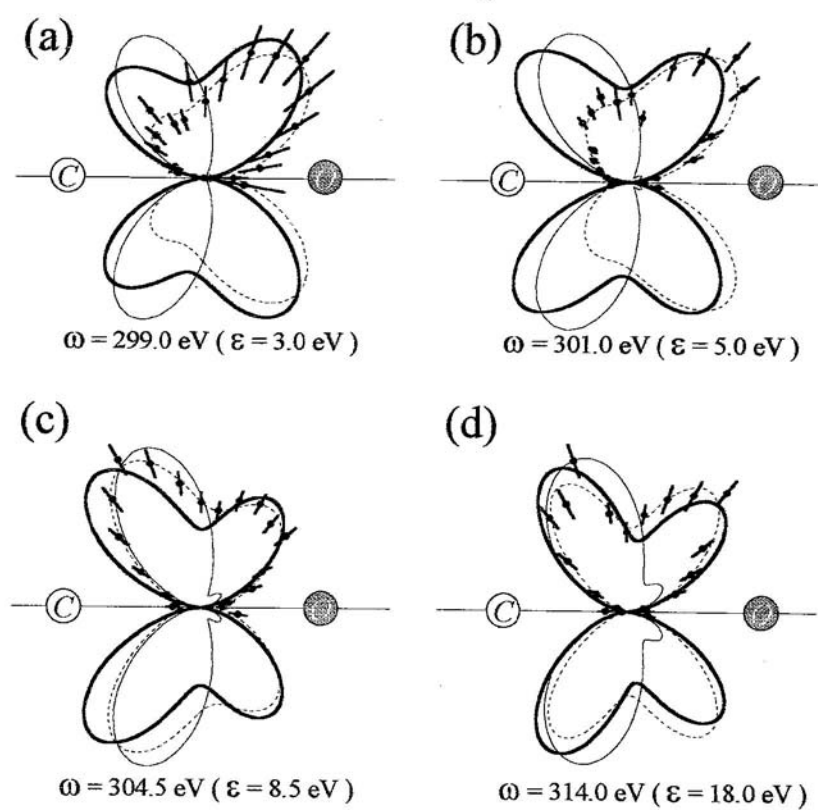


図8 配向した CO 分子からの C1s 光電子の角度分布

分子配向および入射光のエネルギーは図中に記されている．入射光の電気ベクトルは分子軸と垂直な方向．ドットは測定値．点線はフィッティングカーブ．太線は RCHF 計算で細線は MS - $X\alpha$ 計算．

3.4 CO 分子の形状共鳴ダイナミクス

– 遷移行列要素の振幅と位相差の決定 –

ここでは、§ 3.3 の実験データの解析から遷移行列要素の振幅と位相差を決定する方法を議論する。

【平行遷移】

$2\sigma \rightarrow s\sigma, p\sigma, d\sigma, f\sigma, g\sigma, h\sigma$ の 6 個の部分波を取り込むこととする。すると、§ 2.1 の (7) 式から § 2.4 の (28) 式の係数 $A_{\ell\ell'}$ は電気双極子遷移行列要素の振幅 $d_{\ell\lambda}$ と位相差 $(\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda'})$ を用いて、以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
A_0 &= d_{s\sigma}^2 + d_{p\sigma}^2 + d_{d\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{g\sigma}^2 + d_{h\sigma}^2 \\
A_1 &= -2\sqrt{3}d_{s\sigma}d_{p\sigma}\sin(\delta_{s\sigma} - \delta_{p\sigma}) - \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{5}}d_{p\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{p\sigma}) - \frac{18}{\sqrt{35}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\
&\quad - \frac{8}{\sqrt{7}}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) - \frac{18}{\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\
A_2 &= 2d_{p\sigma}^2 + \frac{10}{7}d_{d\sigma}^2 + \frac{4}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{100}{77}d_{g\sigma}^2 + \frac{50}{39}d_{h\sigma}^2 - 2\sqrt{5}d_{s\sigma}d_{d\sigma}\cos(\delta_{s\sigma} - \delta_{d\sigma}) \\
&\quad - 6\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{12}{7}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma}) - \frac{100}{3\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\
A_3 &= 2\sqrt{7}d_{s\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{s\sigma} - \delta_{d\sigma}) + \frac{8}{\sqrt{3}}d_{p\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma}) + \frac{20\sqrt{5}}{3\sqrt{11}}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\
&\quad - \frac{8}{3}\sqrt{\frac{7}{5}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{12}{11}\sqrt{7}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) - 6\sqrt{\frac{3}{5}}d_{p\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{d\sigma}) \\
&\quad - \frac{120}{13\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\
A_4 &= \frac{18}{7}d_{d\sigma}^2 + \frac{18}{11}d_{f\sigma}^2 + \frac{1458}{1001}d_{g\sigma}^2 + \frac{18}{13}d_{h\sigma}^2 + 6d_{p\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\
&\quad + \frac{10\sqrt{3}}{\sqrt{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 8\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{120}{77}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\
&\quad + \frac{360}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_5 &= -2\sqrt{11}d_{s\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{s\sigma}-\delta_{h\sigma})+\frac{10}{\sqrt{3}}d_{p\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{p\sigma}-\delta_{g\sigma})+\frac{20\sqrt{55}}{39}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
&\quad +\frac{20\sqrt{55}}{39}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma})-\frac{20}{3}\sqrt{\frac{5}{7}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{f\sigma})-\frac{120}{13\sqrt{7}}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
&\quad -\frac{12\sqrt{11}}{13}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
A_6 &= \frac{100}{33}d_{f\sigma}^2+\frac{20}{11}d_{g\sigma}^2+\frac{80}{51}d_{h\sigma}^2-\frac{12\sqrt{3}}{\sqrt{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma}-\delta_{h\sigma})-\frac{30}{11}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
&\quad -\frac{14\sqrt{7}}{3\sqrt{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
A_7 &= \frac{126\sqrt{5}}{13\sqrt{11}}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma})-\frac{350}{143}\sqrt{7}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma}-\delta_{g\sigma})-\frac{2800}{221\sqrt{11}}\sqrt{7}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
A_8 &= \frac{490}{113}d_{g\sigma}^2+\frac{490}{247}d_{h\sigma}^2-\frac{784}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
A_9 &= -\frac{5292}{221\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
A_{10} &= \frac{15876}{4199}d_{h\sigma}^2
\end{aligned} \tag{2}$$

ここで、複素数の電気双極子遷移行列要素は $d_{l\sigma}\exp(i\tau_{l\sigma})$ と表現しているので、(2)式の位相 $\delta_{l\sigma}$ は、Coulomb phase η_l と Short-range phase $\tau_{l\sigma}$ の和 $\delta_{l\sigma}=\eta_l+\tau_{l\sigma}$ であることに注意。L_e= (奇数) の A 係数は奇数と偶数の部分波の干渉項だけから形成されていて、MF-PAD の分子軸の垂直面に対する鏡映対称性を崩す役割をしている。等核二原子分子 ($D_{\infty h}$ 対称性の他の分子の場合も同じ) の場合は対称性の制限から、奇数と偶数の部分波の結合はなくて L_e= (奇数) の A 係数はゼロになる； $\langle l0,l'0|L_e0\rangle\neq 0$ for $l+l'+L_e=(\text{even})$ 。その結果、分子軸の垂直面に対する鏡映対称が保証される。

【垂直遷移】

$2\sigma \rightarrow p\pi, d\pi, f\pi, g\pi$ の4個の部分波を取り込むこととする．すると，§2.1の(7)式から§2.4の(29)式の係数 C_{L_e} は電気双極子遷移行列要素の振幅 $d_{\ell\lambda}$ と位相差 $(\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda'})$ を用いて，以下のように表すことができる．

$$\begin{aligned}
C_0 &= d_{p\pi}^2 + d_{d\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + d_{g\pi}^2 \\
C_1 &= -\frac{6}{\sqrt{5}} d_{p\pi} d_{d\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{d\pi}) - \frac{12\sqrt{2}}{\sqrt{35}} d_{d\pi} d_{f\pi} \sin(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{2\sqrt{15}}{\sqrt{7}} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_2 &= -d_{p\pi}^2 + \frac{5}{7} d_{d\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + \frac{85}{77} d_{g\pi}^2 - \frac{6\sqrt{2}}{\sqrt{7}} d_{d\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{10\sqrt{6}}{\sqrt{7}} d_{d\pi} d_{g\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_3 &= \frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{3}} d_{p\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{g\pi}) + \frac{6}{\sqrt{5}} d_{p\pi} d_{d\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{d\pi}) - \frac{2\sqrt{14}}{3\sqrt{5}} d_{d\pi} d_{f\pi} \sin(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) \\
&\quad - \frac{2\sqrt{105}}{11} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_4 &= -\frac{12}{7} d_{d\pi}^2 + \frac{3}{11} d_{f\pi}^2 + \frac{729}{1001} d_{g\pi}^2 - \frac{6\sqrt{2}}{\sqrt{7}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{30\sqrt{6}}{77} d_{d\pi} d_{g\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_5 &= -\frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{3}} d_{p\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{g\pi}) + \frac{10\sqrt{10}}{3\sqrt{7}} d_{d\pi} d_{f\pi} \sin(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) + \frac{2\sqrt{15}}{13\sqrt{7}} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_6 &= -\frac{25}{11} d_{f\pi}^2 - \frac{1}{11} d_{g\pi}^2 + \frac{20\sqrt{6}}{11} d_{d\pi} d_{g\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_7 &= \frac{70\sqrt{105}}{143} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \\
C_8 &= -\frac{392}{143} d_{g\pi}^2
\end{aligned} \tag{3}$$

(3)式から $\sum C_{L_e} = 0$ になる．その結果，垂直遷移では分子軸方向に飛び出す光電子の強度は常にゼロとなる．これは π 軌道が分子軸方向に **node** を持つことを保証している．

ルシャンドルの多項式は正規直交系であるので，§3.3では(28)式および(29)式を実験データに **fitting** することにより，ルシャンドルの多項式の係数 A_{L_e} および C_{L_e} を一義的に決めた．ところが，電気双極子遷移行列要素の振幅 $d_{\ell\lambda}$ と位相差 $(\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda'})$ を決めるためには，これらをパラメータとして(28)式および(29)式を実験データに **fitting** し，振幅 $d_{\ell\lambda}$ と位相差 $(\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda'})$ の解を求めることになる．(2)式からわかるように平行遷移の場合， ℓ_{\max} がどのような値であっても常にパラメータの数と方程式の数は等しくなるので，この手続きで解を決め

ることができる．垂直遷移に対しては，パラメータの数は方程式の数よりも常にひとつ少くなるが， $\sum C_{L_e} = 0$ の条件が課されるので，やはりこの手続きで振幅 $d_{l\lambda}$ と位相差 $(\delta_{l\lambda} - \delta_{l'\lambda'})$ 解を決めることができる．しかしながら，一義的な係数を与える遷移行列要素の振幅 $d_{l\lambda}$ と位相差 $(\delta_{l\lambda} - \delta_{l'\lambda'})$ の解は，(2)式および(3)式が遷移行列要素の振幅 $d_{l\lambda}$ に対する二次の連立方程式であるために，さらに位相差 $(\delta_{l\lambda} - \delta_{l'\lambda'})$ は三角函数の変数であるために，何組も出てくる．一例を表1に示す．遷移行列要素の振幅に対しては8組，位相差まで含めると16組の解が得られる．このような訳で，実験データだけから遷移行列要素の振幅と位相差の解を一つに絞り込むことはできない．それで，Relaxed-core HF 計算の結果を参照にして解を一つに絞り込んだ．その結果を図9から図11に示す．

表1．電気双極子遷移行列要素の振幅と位相差の全ての解

$d_{s\sigma}$	$d_{p\sigma}$	$d_{d\sigma}$	$d_{f\sigma}$	$d_{g\sigma}$	$\delta_{p\sigma} - \delta_{s\sigma}$	$\delta_{d\sigma} - \delta_{s\sigma}$	$\delta_{f\sigma} - \delta_{s\sigma}$	$\delta_{g\sigma} - \delta_{s\sigma}$
0.064	0.425	0.617	0.624	0.071	1.722	1.023	1.686	2.062
					1.419	-1.023	1.456	-2.062
0.294	0.55	0.449	0.604	0.071	0.824	-0.958	-0.091	0.299
					2.318	0.958	3.232	-0.299
0.271	0.566	0.476	0.578	0.071	-0.335	-0.759	0.559	0.967
					3.476	0.759	2.582	-0.967
0.413	0.454	0.544	0.531	0.071	0.442	-1.227	-0.148	-3.736
					2.699	1.227	3.29	3.736
0.146	0.534	0.621	0.512	0.071	0.345	-0.171	0.65	-2.956
					2.796	0.171	2.491	2.956
0.558	0.38	0.433	0.558	0.071	0.098	-1.574	0.141	0.564
					3.044	1.574	3	-0.564
0.426	0.57	0.373	0.556	0.071	-0.308	-0.394	0.878	-2.689
					3.45	0.394	2.264	2.689
0.646	0.224	0.394	0.576	0.071	-0.281	-1.422	0.331	-3.219
					3.45	1.422	2.81	3.219

※ C 1s \rightarrow $l\sigma$ 遷移について， $\ell_{\max} = 4$ の条件で解析している．入射光のエネルギーは 304.5eV．位相差の単位は radian． $\sum_{l=0}^4 d_{l\sigma}^2 = 1$ で規格化してある．

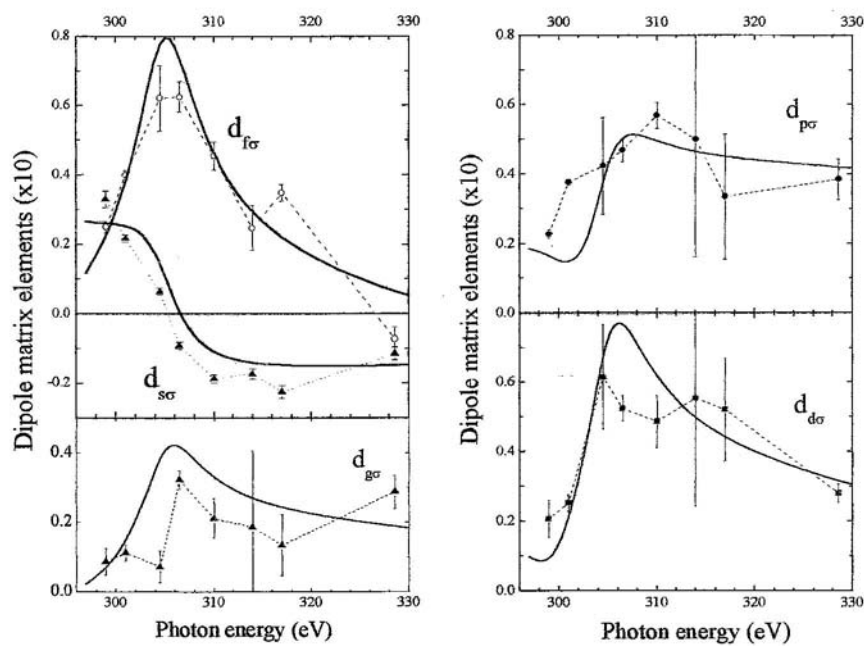


図9 $C 1s \rightarrow l\sigma$ 遷移の電気双極子遷移行列要素の振幅 (原子単位)
 $0 \leq l \leq 4$. 縦軸は 10 倍. 曲線は RCHF 計算.

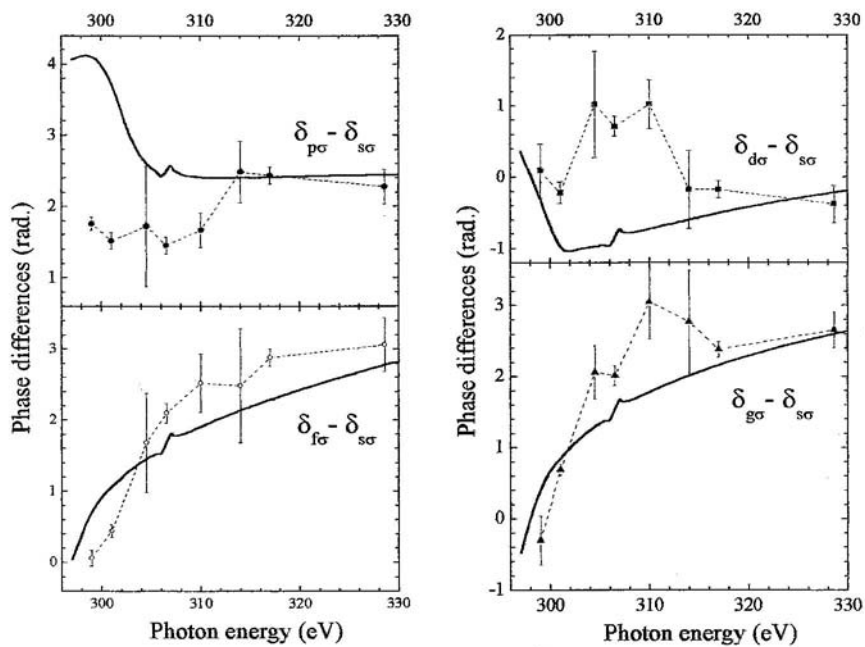


図10 $C 1s \rightarrow l\sigma$ 遷移の位相差.
 曲線は RCHF 計算.

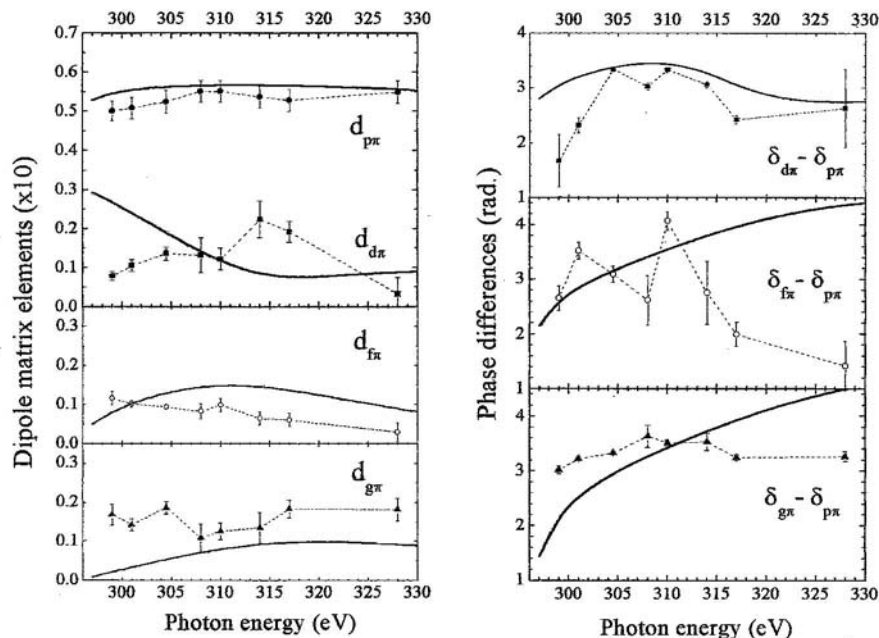


図 11 $\text{Cl } 1s \rightarrow l\pi$ 遷移の電気双極子遷移行列要素の振幅（原子単位）と位相差 $1 \leq l \leq 4$. 電気双極子遷移行列要素の振幅の縦軸は 10 倍. 曲線は RCHF 計算.

図 9 から、形状共鳴領域の光電子の波動函数の漸近形は d 部分波と f 部分波が増大していることがわかる. 分子イオンのポテンシャルは、§ 3.1 のモデル・ポテンシャルのような中心対称のポテンシャルではない. したがって、軌道角運動量の良い量子数ではないので、ひとつの部分波だけに共鳴が起こるわけではない. 実際は

$$V(r, \theta) = \sum_{\mu} v_{\mu}(r) P_{\mu}(\cos \theta) \quad (4)$$

で表される分子イオンのポテンシャルによって、分子領域においては軌道角運動量のカップリングが起こる. そのために、f 部分波の強度が d 部分波に移行するものと考えられる. s 部分波に対する遷移行列要素の振幅はあるエネルギーでゼロをよぎっている. これは Cooper 極小によるものである. 遷移行列要素の振幅は正の実数と定義しておいたが、位相差を滑らかにつなぐために、ここ

だけは負の値を許している（これに伴い、位相を π radian 加算させてある）。位相差のエネルギー依存性については議論が困難である。そのひとつの理由は、実験データからは絶対位相を決めることが出来ないことに起因している。位相差に基づいて、ある程度の議論は可能な場合もあるが、一般的には困難である。何故なら、光電子の波動函数の漸近形での軌道角運動量を固有値とする固有函数は、分子領域では固有函数になっていないからである。分子領域での固有函数はそれらの一次結合で作られる。multiple scattering $X\alpha$ 計算で決めた光電子の波動函数の漸近形のユニタリー変換で、全領域にわたって軌道角運動量が保存するように作られた eigenchannel wavefunctions の位相のエネルギー依存性を見ると、§ 3.1 の図 2 の f 部分波の位相の変化のように、あるチャンネルは共鳴をよぎるところで位相が π radian ジャンプしている。

垂直遷移に関する結果は共鳴がないので、遷移行列要素の振幅も位相差もなだらかに変化している（図 11 参照）。304eV あたりから、 $d\pi$ 部分波と $p\pi$ 部分波の位相差が π radian を少し超える。このことは、(3)式の $d\pi$ 部分波と $p\pi$ 部分波の干渉項（合成軌道角運動量 L_e が奇数である C_{Le} 係数の \sin の項）の符号が 304eV あたりで、constructive interference から destructive interference に変化することを意味している。この干渉効果は図 8 の MF-PAD に良く現れている。蝶々の羽型の MF-PAD は最初には O 原子側を向いているが、304eV を超えると C 原子側を向くように変化している。このように、MF-PAD は位相差に極めて敏感である。

4. 分子の光電離の完全実験

4.1 完全実験とは

完全実験とは測定誤差が極限に近い実験を意味するのではなくて、光電離過程を記述する電気双極子遷移行列要素の振幅と位相を、実験データだけから直接決める実験のことを意味する。勿論、ある近似の枠内でのことである。ここでは、電気双極子近似の枠内での完全実験について議論する。§3.4では、MF-PAD から、光電離過程の電気双極子遷移行列の振幅と位相差を決める方法を議論した。しかしながら、そこでは MF-PAD の実験データだけからユニークに遷移行列要素の振幅と位相差を決めることはできなかった。実験データだけからそれらの物理量をユニークに決める完全実験を実現するためには、“ひとつの実験配置で異なる偏光状態の光を使って MF-PAD を測定するアプローチ”と“ひとつの偏光状態で異なる実験配置で MF-PAD を測定するアプローチ”がある。以下に、これらの両者を議論する。

4.2 N_2 分子 $2\sigma_g$ 軌道の光電離の完全実験

– ひとつの実験配置で異なる偏光状態によるアプローチ –

N_2 分子の $2\sigma_g$ 軌道を光電離すると、 N_2 分子は直ちに分子軸に沿って N 原子と N^+ イオンに解離する。したがって、 $2\sigma_g$ 光電子と N^+ イオンの同時計測により MF-PAD が得られる。 $2\sigma_g$ 軌道の光電離では *ungerade* の対称性を有する連続状態が許容なので、奇数の軌道角運動量を持つ部分波 ($p\sigma, p\pi, f\sigma, f\pi, h\sigma, h\pi \dots$) が光学許容となる。ここで議論する低エネルギー領域では、高い軌道角運動量を持つ h 部分波の寄与は無視する。すなわち、 $l_{\max} = 3$ と近似する。この近似のもとで、遷移行列要素の振幅の比に対する 3 つのパラメータ ($d_{p\sigma}/d_{p\pi}$), ($d_{f\sigma}/d_{p\pi}$), ($d_{f\pi}/d_{p\pi}$) と位相差に対する 3 つのパラメータ ($\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi}$), ($\delta_{f\sigma} - \delta_{p\pi}$), ($\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}$) を MF-PAD からユニークに決めることが、 N_2 分子の $2\sigma_g$ 軌道の光電離の完全実験のストーリーである。

§2.4 の図 6 の垂直実験配置で測定された MF-PAD を図 1 と図 2 に示す。図 1 の MF-PAD は右回り楕円偏光および左回り楕円偏光の軟 X 線を使って測定されたものである。図 2 の MF-PAD は直線偏光の軟 X 線を使って測定されたものである。光のエネルギーが同じで実験配置が同じであっても、偏光状態の違いによって MF-PAD が著しく変わることがよくわかる。

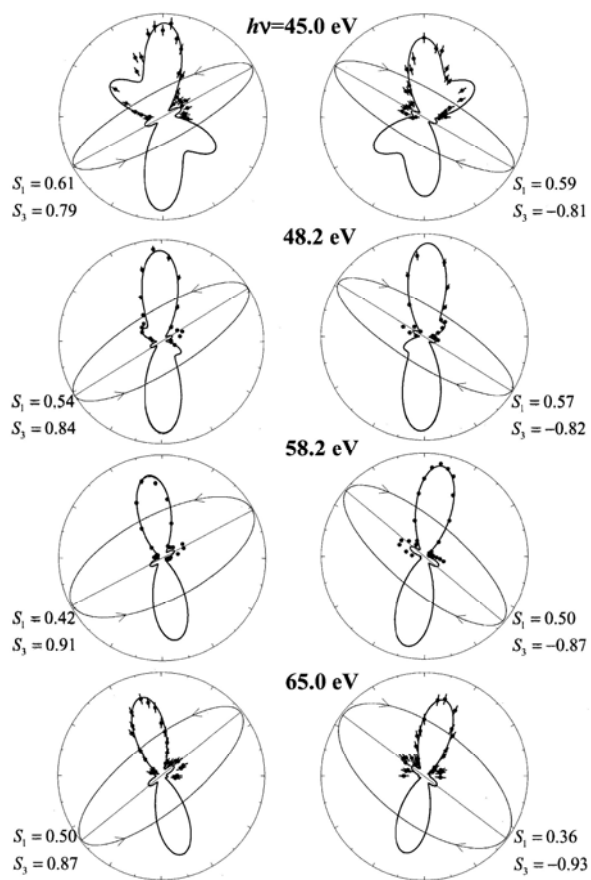


図1 N_2 分子の $2\sigma_g$ 光電子のMF-PAD

右の図は右回り楕円偏光の軟X線によって測定されたもの．左の図は左回り楕円偏光の軟X線によって測定されたもの．分子軸は鉛直方向．

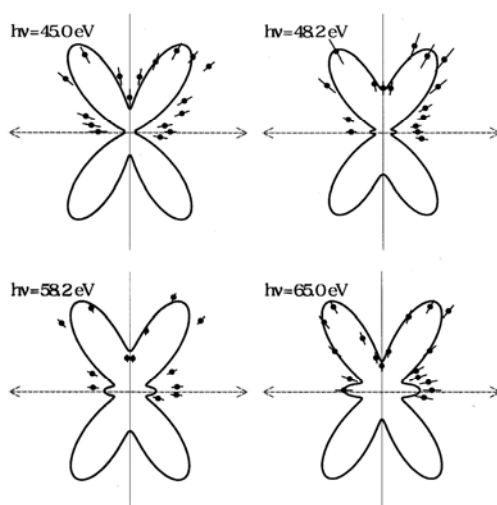


図2 N_2 分子の $2\sigma_g$ 光電子のMF-PAD

分子軸は鉛直方向．直線偏光光の電気ベクトルは水平方向．

図 1 の MF-MAD は § 2.4 の(26)式によって表されるものであるが、遷移行列要素の振幅に対する 3 つのパラメータ ($d_{p\sigma}/d_{p\pi}$), ($d_{f\sigma}/d_{p\pi}$), ($d_{f\pi}/d_{p\pi}$) と位相差に対する 3 つのパラメータ ($\delta_{p\sigma}-\delta_{p\pi}$), ($\delta_{f\sigma}-\delta_{p\pi}$), ($\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}$) を使って書き下すと以下ようになる。

$$\begin{aligned}
d\sigma \propto & \frac{1}{4} \{ (d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2) + 2(d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2) \} - \frac{S_1 \cos 2\lambda}{4} \{ -(d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2) + 2(d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2) \} \\
& + \{ \frac{1}{2} d_{p\sigma}^2 + \frac{1}{3} d_{f\sigma}^2 - \frac{1}{2} d_{p\pi}^2 + \frac{1}{2} d_{f\pi}^2 - \frac{9}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} d_{p\sigma} d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} - 6 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \\
& - (-\frac{1}{2} d_{p\sigma}^2 - \frac{1}{3} d_{f\sigma}^2 - \frac{1}{2} d_{p\pi}^2 + \frac{1}{2} d_{f\pi}^2 + \frac{9}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} d_{p\sigma} d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} - 6 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi}) \cdot S_1 \cos 2\lambda \} \cdot P_2(\cos \theta) \\
& + \{ \frac{9}{22} d_{f\sigma}^2 + \frac{3}{22} d_{f\pi}^2 - 2 \sqrt{\frac{3}{7}} d_{p\sigma} d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} + 6 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \\
& - (-\frac{9}{22} d_{f\sigma}^2 + \frac{3}{22} d_{f\pi}^2 + 2 \sqrt{\frac{3}{7}} d_{p\sigma} d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} + 6 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi}) \cdot S_1 \cos 2\lambda \} \cdot P_4(\cos \theta) \\
& + \{ \frac{25}{33} d_{f\sigma}^2 - \frac{25}{22} d_{f\pi}^2 - (-\frac{25}{33} d_{f\sigma}^2 - \frac{25}{22} d_{f\pi}^2) \cdot S_1 \cos 2\lambda \} \cdot P_6(\cos \theta) \\
& - \{ (\frac{1}{2} d_{p\sigma} d_{p\pi} \cos \delta_{p\sigma}^{p\pi} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{6}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{f\pi} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} d_{f\sigma} d_{p\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{p\pi} - 2 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{f\pi} d_{p\sigma} \cos \delta_{f\pi}^{p\sigma}) \cdot S_1 \sin 2\lambda \\
& + (\frac{1}{2} d_{p\sigma} d_{p\pi} \sin \delta_{p\sigma}^{p\pi} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{6}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{f\pi} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} d_{f\sigma} d_{p\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{p\pi} + 2 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{f\pi} d_{p\sigma} \sin \delta_{f\pi}^{p\sigma}) \cdot S_3 \} \cdot P_2^1(\cos \theta) \\
& - \{ (\frac{3}{22} \sqrt{\frac{3}{2}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{f\pi} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} d_{f\sigma} d_{p\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{p\pi} - \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{14}} d_{f\pi} d_{p\sigma} \cos \delta_{f\pi}^{p\sigma}) \cdot S_1 \sin 2\lambda \\
& + (\frac{3}{22} \sqrt{\frac{3}{2}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{f\pi} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} d_{f\sigma} d_{p\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{p\pi} + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{14}} d_{f\pi} d_{p\sigma} \sin \delta_{f\pi}^{p\sigma}) \cdot P_4^1(\cos \theta) \\
& - \{ (\frac{25}{33} \sqrt{\frac{1}{6}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{f\pi}) \cdot S_1 \sin 2\lambda + (\frac{25}{33} \sqrt{\frac{1}{6}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{f\pi}) \cdot S_3 \} \cdot P_6^1(\cos \theta) \quad (1)
\end{aligned}$$

ここでは、遷移行列要素の振幅の二乗の和を 1 に規格化しているので、振幅の比の形にはなっていない。また、 $\delta_{l'\lambda'}^{l\lambda} \equiv \delta_{l\lambda} - \delta_{l'\lambda'}$ の略号を用いている。

(1)式を図 1 の MF-MAD に fitting して得られた、電気双極子遷移行列要素の振幅と位相の解のセットの一例を Table 1 に示す。

Table 1. The sets of ratios of dipole matrix elements and phase shift differences (in degrees), determined from the experimental data for right elliptically polarized light and photon energy 48.2 eV. The fitting errors are presented.

Set	$d_{p\sigma} / d_{p\pi}$	$d_{f\sigma} / d_{p\pi}$	$d_{f\pi} / d_{p\pi}$	$\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi}$	$\delta_{f\sigma} - \delta_{p\pi}$	$\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}$
1	0.68 ± 0.09	2.67 ± 0.20	0.38 ± 0.05	103 ± 8	220 ± 2	193 ± 7
2	0.65 ± 0.08	2.63 ± 0.19	0.44 ± 0.05	137 ± 8	14 ± 2	167 ± 6
3	3.18 ± 1.1	16.0 ± 4.4	4.4 ± 1.3	153 ± 9	231 ± 9	202 ± 10
4	2.89 ± 0.98	15.7 ± 4.2	4.8 ± 1.4	86 ± 9	3 ± 9	157 ± 10
5	2.92 ± 0.30	3.93 ± 0.39	0.02 ± 0.04	146 ± 3	238 ± 3	344 ± 206
6	3.22 ± 0.34	4.23 ± 0.45	0.02 ± 0.08	87 ± 3	356 ± 3	99 ± 113
7	7.0 ± 1.3	9.3 ± 1.9	1.48 ± 0.27	277 ± 5	190 ± 6	342 ± 6
8	8.4 ± 1.9	11.5 ± 2.9	1.72 ± 0.39	316 ± 7	42 ± 7	14 ± 7

この段階では、まだ複数の解の候補が出てきてしまう。それで、解の候補をひとつに絞り込むために、図 2 の MF-MAD を積極的に使う。図 2 の MF-MAD は § 2.4 の(29)式によって表される。垂直配置では $\sigma \square \pi$ 遷移しか寄与しないので、図 2 の MF-MAD は遷移行列要素の振幅に対する 1 つのパラメータ ($d_{f\pi}/d_{p\pi}$) と位相差に対する 1 つのパラメータ ($\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}$) で以下のような単純な形で表される。

$$\begin{aligned}
d\sigma \propto & 2(d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2) - 2 \times 6 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \times P_2(\cos \theta) \\
& + 2 \times 6 \sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \times P_4(\cos \theta) - 2 \times \frac{25}{22} d_{f\pi}^2 \times P_6(\cos \theta)
\end{aligned} \tag{2}$$

したがって、楕円偏光による MF-PAD から決めた Table 1 の遷移行列要素の振幅の比 ($d_{f\pi}/d_{p\pi}$) と位相差 ($\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}$) を(2)式に代入して、直線偏光による MF-PAD を複数個再現することができる。複数個の再現された MF-PAD と図 2 に示した実験の MF-PAD を比較することによって、遷移行列要素の振幅と位相差の解を一つに絞り込むことが可能となる。MF-PAD の比較の一例を図 3 に示す。Table 1 の解のセットの 8 を使った MF-PAD は実験の MF-PAD を全く再現していない。解のセットの 1 を使った MF-PAD が実験結果を最も忠実に再現しているので、この解を物理的に意味のあるユニークな解のセットとして抽出することで完全実験が達成される。

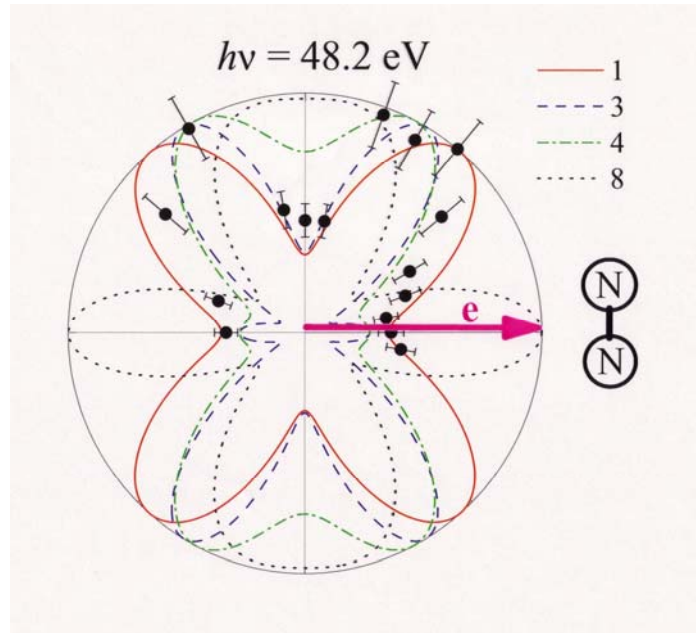


図 3 複数個の解のセットから予測される MF-PAD と実験の MF-PAD の比較
図中の 1, 3, 4, 8 の番号は Table 1 の解のセットの番号を表す。

ここで述べた処方箋に従ってユニークに決めた、遷移行列要素の振幅と位相差の光エネルギー依存性のグラフを図 4 に示す。 $2\sigma_g$ 軌道の光電離断面積に現れる σ_u 形状共鳴を $f\sigma$ 部分波の遷移行列要素の振幅が大変良くフォローしている。 $f\sigma$ 部分波と $p\sigma$ 部分波の位相差は共鳴をよぎると、およそ π radian ジャンプしていることも良く分かる。この実験結果は § 3.1 で教示した f 部分波の形状共鳴の特徴（断面積の増大と位相差の π radian ジャンプ）を、初めて現実のシステムで実測した典型的なものである。 N_2 分子の $2\sigma_g$ 軌道の光電離においては、光電子は非中心対称場のポテンシャルを感じるが、 $f\sigma$ 部分波と $p\sigma$ 部分波あるいは、 $f\sigma$ 部分波と $h\sigma$ 部分波のカップリングが弱く（それらの軌道角運動量が 2 異なるため）、共鳴を起こす $f\sigma$ 部分波が漸近形でも保持され、シングル・チャンネルの形状共鳴が現れるものと理解される。

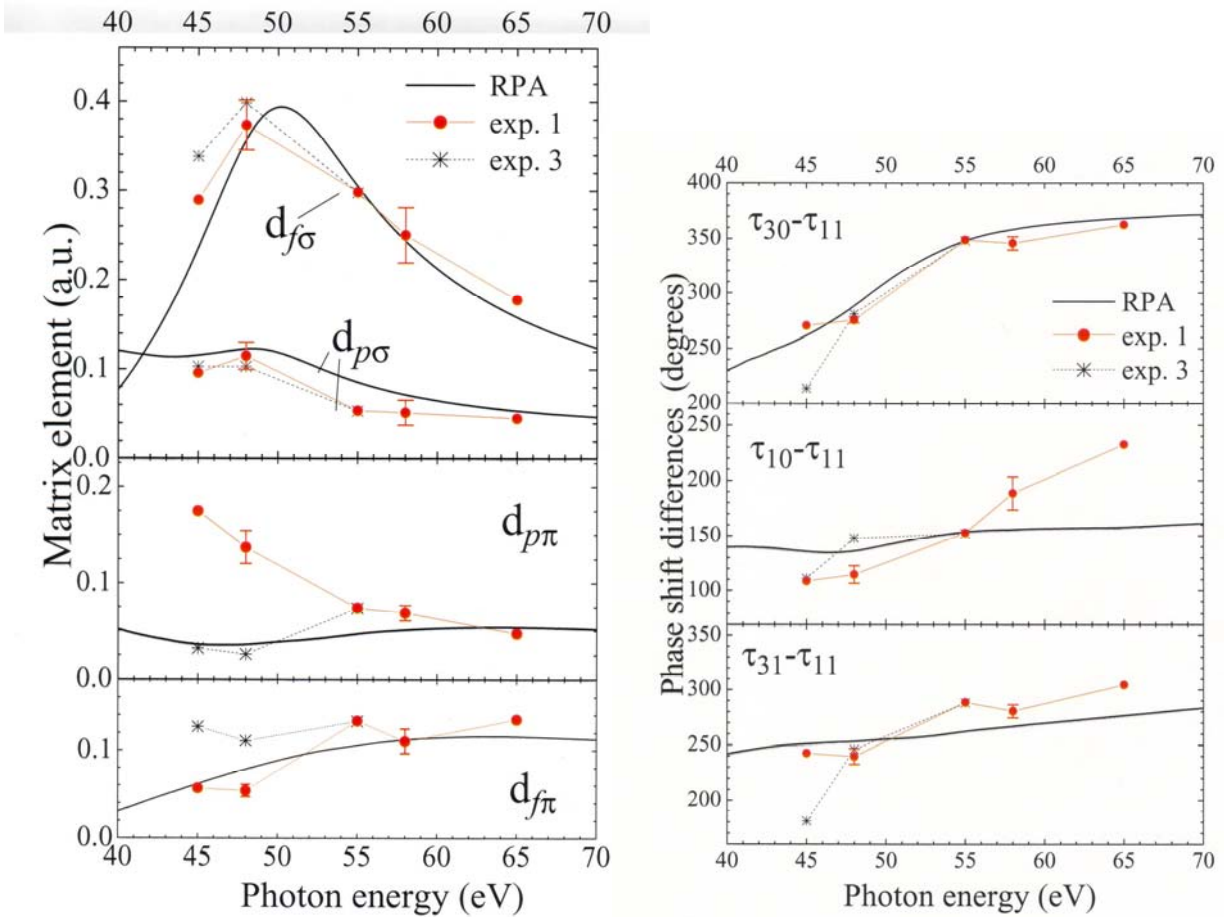


図 4 遷移行列要素の振幅と位相差の光エネルギー依存性

4.3 CO₂ 分子 2σ_g 軌道の光電離の完全実験

– ひとつの偏光状態で異なる実験配置によるアプローチ –

CO₂ 分子の 2σ_g (C1s) 軌道を光電離すると、CO₂ 分子はいろいろな解離イオン種を生じるが、CO⁺ と O⁺ の二体解離のイオンペアーと 2σ_g 光電子との三重同時計測により MF-PAD が得られる。2σ_g 軌道の光電離では ungerade の対称性を有する連続状態が光学許容なので、奇数の軌道角運動量を持つ部分波 (pσ, pπ, fσ, fπ, hσ, hπ · · ·) だけとなる。ここで議論する CO₂ 分子は § 4.2 で議論した N₂ 分子に較べてサイズが大きいので、 $l_{\max}=3$ ではなくて $l_{\max}=5$ と近似する。この近似のもとで、遷移行列要素の振幅の比に対する 5 つのパラメータ： $(d_{p\sigma}/d_{p\pi})$, $(d_{f\sigma}/d_{p\pi})$, $(d_{f\pi}/d_{p\pi})$, $(d_{h\sigma}/d_{p\pi})$, $(d_{h\pi}/d_{p\pi})$ と位相差に対する 5 つのパラメータ： $(\delta_{p\sigma}-\delta_{p\pi})$, $(\delta_{f\sigma}-\delta_{p\pi})$, $(\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi})$, $(\delta_{h\sigma}-\delta_{p\pi})$, $(\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi})$ を MF-PAD からユニークに決めることが、CO₂ 分子の 2σ_g 軌道の光電離の完全実験のストーリーである。

実験は直線偏光 ($S_1=1$, $S_3=0$) の放射光を用いて、多重同時計測運動量画像分光法でおこなう。この実験装置の特性から、実験のセットアップは光電子と光解離イオンのデータについては入射光の電気ベクトル面内のものを使う、§2.5 の図 1 の共平面実験配置測定していることになる。光電子と光解離イオンとの多重同時計測運動量画像分光測定では、一度の測定データから“光解離イオンの角度分布”“ランダム配向分子からの光電子の角度分布”および“さまざまな MF-PAD”を構築できる。したがって、多重同時計測運動量画像分光測定は実験データだけから、遷移行列要素の振幅と位相差を決定する完全実験を可能にする。

【解離イオンおよび光電子の角度分布】

図 1 および図 2 に、CO⁺ と O⁺ のイオンペアーの非対称パラメータおよび 2σ_g (C1s) 光電子の非対称パラメータの光エネルギー依存性を示す。これらの非対称パラメータはそれぞれの角度分布データから決めるものであるが、理論的には遷移行列要素の振幅と位相差を使って、§2.2 の(14)式および§2.3 の(22)式で表されることはすでに議論した。そこで述べたように、光電子の非対称パラメータの§2.3 の(22)式は位相差を含むが、イオンペアーの非対称パラメータの§2.2 の(14)式は位相差を含まない。

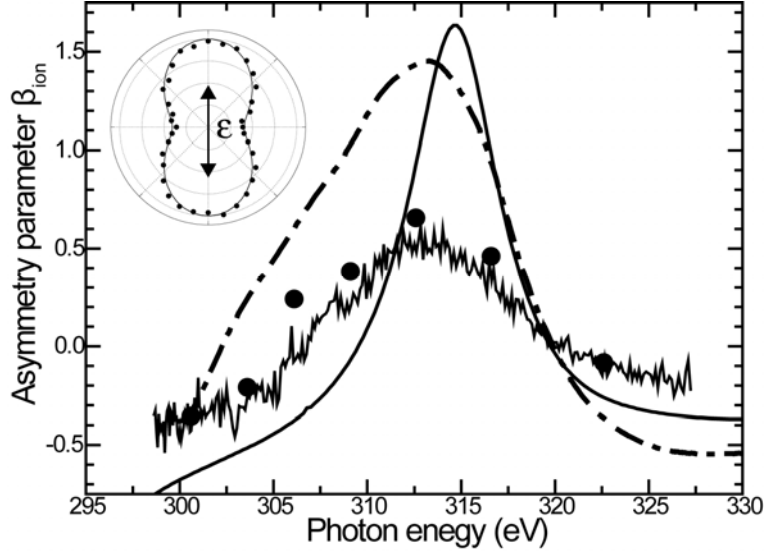


Figure 1. Asymmetry parameters β_{ion} of fragment-ion pairs. The insert shows the polar plot of angular distribution of fragment-ion pairs measured at the photon energy 312.6 eV, which is represented by the equation of $d\sigma/d\Omega = (\sigma/4\pi)(1 + \beta_{ion}P_2(\cos\Theta))$, where Θ is measured from the polarization vector ϵ .

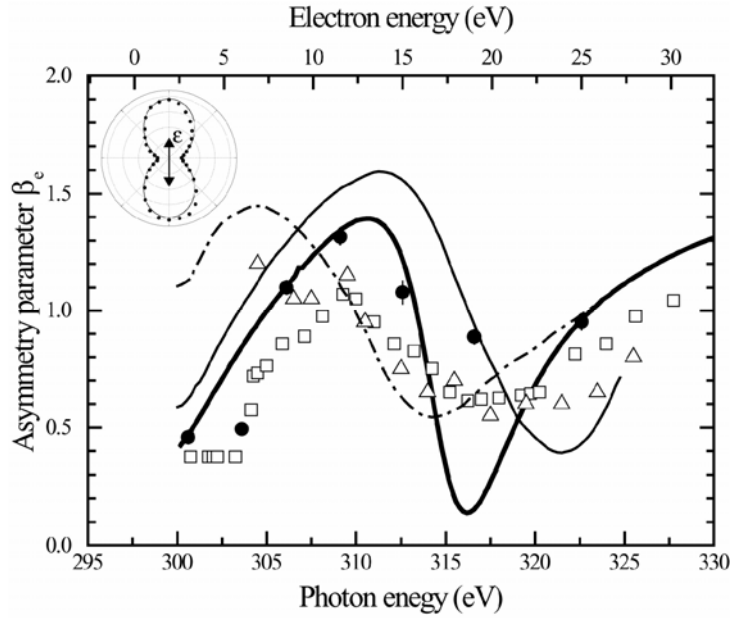


Figure 2. Asymmetry parameters β_e of fragment-ion pairs. The insert shows the polar plot of angular distribution of C1s photoelectrons measured at the photon energy 312.6 eV, which is represented by the equation of $d\sigma/d\Omega = (\sigma/4\pi)(1 + \beta_eP_2(\cos\Theta))$, where Θ is measured from the polarization vector ϵ .

【MF-PAD】

多重同時計測運動量画像分光法によれば、分子軸($\hat{\mathbf{n}}$)と電気ベクトル($\hat{\mathbf{e}}$)のいかなる相対角度 (§ 2.5 の図 1 参照) に対しても MF-PAD を構築することができるが、典型的な例として $\beta = 0^\circ$, 45° および 90° の MF-PAD を図 3 に示す.

$\hat{\mathbf{e}} \parallel \hat{\mathbf{n}}$ の場合の MF-PAD は § 2.5 の(52)式で表され、ルジャンドルの多項式の係数には $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移の遷移行列要素だけを含むものである.

$\hat{\mathbf{e}} \perp \hat{\mathbf{n}}$ の場合の MF-PAD は § 2.5 の(51)式で表され、ルジャンドルの多項式の係数には $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の遷移行列要素だけを含むものである.

$\beta = 45^\circ$ の場合の MF-PAD は § 2.5 の(50)式に $\beta = 45^\circ$ を代入したもので表される. (50)式の第一項は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移および $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の遷移行列要素を含むものであるが、第二項のルジャンドルの陪多項式の係数は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の遷移行列要素の干渉項だけを含むものである. すなわち、分子軸($\hat{\mathbf{n}}$)と電気ベクトル($\hat{\mathbf{e}}$)が $\hat{\mathbf{e}} \parallel \hat{\mathbf{n}}$ および $\hat{\mathbf{e}} \perp \hat{\mathbf{n}}$ でない場合は、MF-PAD に $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の干渉効果が必ず含まれる.

§ 4.2 の実験例では、少ないパラメータで $\hat{\mathbf{e}} \parallel \hat{\mathbf{n}}$ および $\hat{\mathbf{e}} \perp \hat{\mathbf{n}}$ でない場合の MF-PAD を表すことができるので、 $\hat{\mathbf{e}} \parallel \hat{\mathbf{n}}$ および $\hat{\mathbf{e}} \perp \hat{\mathbf{n}}$ でない場合の MF-PAD の解析からそれらのパラメータを決めた. しかし、ここで取り上げている実験例では、 $\hat{\mathbf{e}} \parallel \hat{\mathbf{n}}$ および $\hat{\mathbf{e}} \perp \hat{\mathbf{n}}$ でない場合の MF-PAD を表すにはパラメータの数が多くなりすぎるのでそうはいかない. そこで、まずは少ないパラメータで表すことができる $\mathbf{e} \parallel \mathbf{n}$ の MF-PAD と $\mathbf{e} \perp \mathbf{n}$ の MF-PAD を解析し、 $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移および $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移に対する遷移行列要素の振幅と位相差を別々に決めておく. 両者の遷移の間の相関は解離イオンおよび光電子の角度分布に対する非対称性パラメータの値を使って決める. 解離イオンの非対称性パラメータの値は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の間の遷移行列要素の振幅の相関を決めるのに使い、光電子の非対称性パラメータの値は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の間の遷移行列要素の位相差の相関を決めるのに使う.

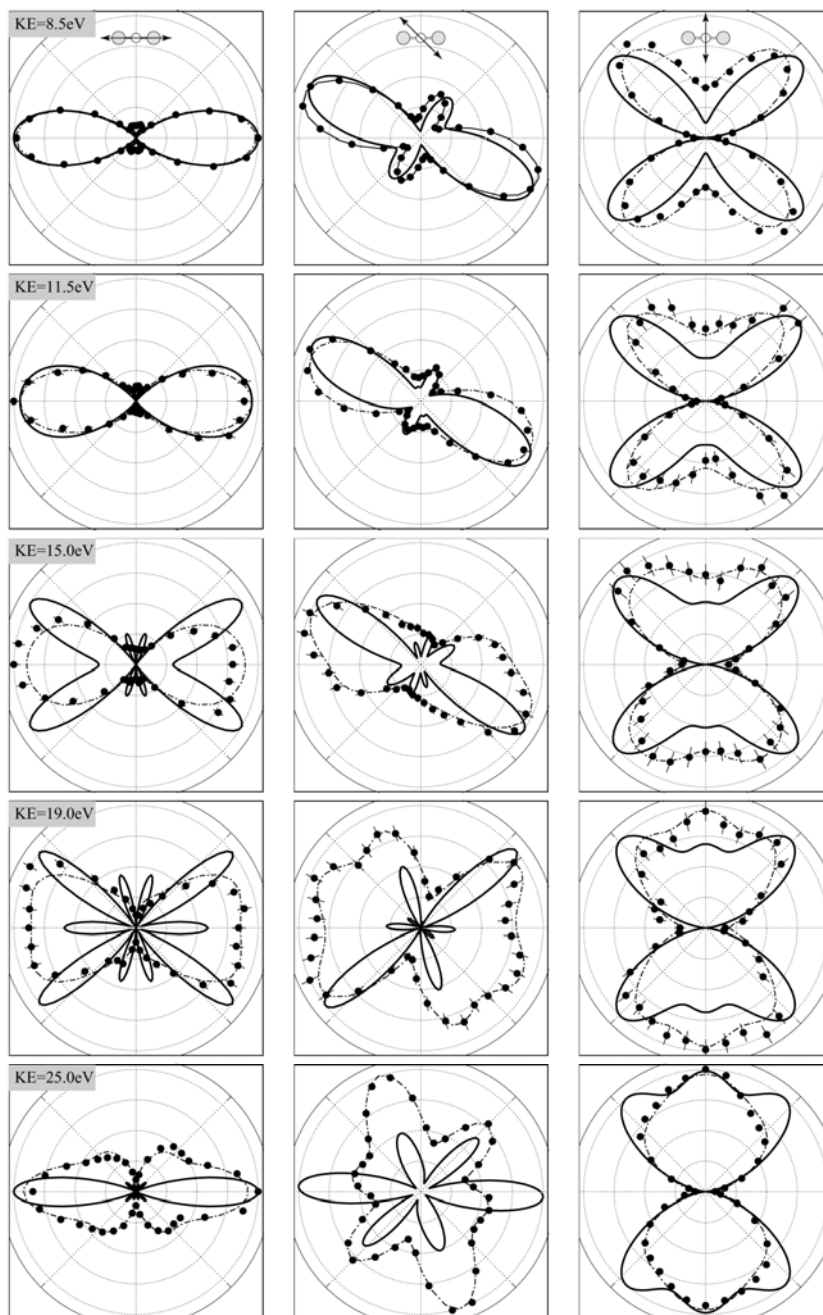


Figure 3. Polar plots of photoelectron angular distributions in the molecular frame. left; $\beta=90^\circ$, middle; $\beta=45^\circ$ right; $\beta=0^\circ$. The full circle; experimental data, dash dotted line; fit, and thick solid line; TDDFT. The acceptance angles of the experimental data were set to $\pm 10^\circ$ in the plane of the figure and to $\pm 20^\circ$ perpendicular to that plane for both photoelectrons and fragment ions. The maximum data point of each polar plot is scaled to unity.

【遷移行列要素の振幅と位相差の決定の処方箋】

Under the restriction of $2\ell_{\max} = L_{\max} = 10$, the coefficients of the Legendre polynomials in equation (52) describing the MF-PAD for $\beta = 90^\circ$ are expressed through the combinations of 4 parameters, 2 ratios of the dipole amplitudes ($d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ and $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$) and 2 relative phases ($\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}$) and $\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}$) which are the arguments of the cosine functions. By a nonlinear least-square fitting routine for the MF-PAD data, taking into account the acceptance angle of electron detection, we derived 2 sets of solutions for the ratios of the dipole amplitudes and 4 sets of solutions for the relative phases including sign. Here we defined that the dipole amplitudes are real and positive. The fitting results of equation (52) for the MF-PAD's of $\beta = 90^\circ$ are shown in figure 3. From the same analysis for the MF-PAD of $\beta = 0^\circ$, we obtained 2 sets of solutions for the ratios $d_{h\pi}/d_{p\pi}$ and $d_{f\pi}/d_{p\pi}$, and 4 sets of solutions for the relative phases ($\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi}$) and ($\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}$) including sign. The fitting results of equation (51) for the MF-PAD's of $\beta = 0^\circ$ are shown in figure 3. It should be reminded that the truncation of the partial wave expansion by $\ell_{\max} = 5$ may cause errors in the determination of the ratios and relative phases from the experimental MF-PAD's at the higher photon energy.

As the next step, we used the angular distribution data of photoions and photoelectrons from randomly oriented molecules, which are shown in figures 1 and 2, to determine the ratios of the dipole amplitudes between the σ and π channels, for example $d_{p\sigma}/d_{p\pi}$, and to determine the relative phases between the σ and π channels, for example, ($\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi}$). Such a procedure is rather simple as described below. Substitution of the ratios $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$, $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$, $d_{h\pi}/d_{p\pi}$ and $d_{f\pi}/d_{p\pi}$, derived from the above mentioned analysis, into equation (14) leads to a quadratic equation for $d_{p\sigma}/d_{p\pi}$ expressing the β_{ion} parameter. On the other hand, we determined the value β_{ion} from the angular distribution of the ion pairs CO^+ and O^+ , see figure 1. Then, by solving equation (14) with this value of β_{ion} algebraically, we have obtained 2 x 2 sets of solutions for the five ratios, $d_{h\sigma}/d_{p\pi}$, $d_{f\sigma}/d_{p\pi}$, $d_{p\sigma}/d_{p\pi}$, $d_{h\pi}/d_{p\pi}$, and $d_{f\pi}/d_{p\pi}$. Similarly, substitution of the five ratios and of the four relative phases ($\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}$), ($\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}$), ($\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi}$) and ($\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}$) obtained by the above mentioned analysis, into equation (22) results in a quadratic equation for the cosine

function having the argument $(\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi})$, which gives the β_e parameter. Since we already determined the asymmetry parameter from the angular distribution of the photoelectrons, see figure 2, by solving equation (22) with this value of β_e we obtained 8 sets of solutions, including sign, for five relative phases, $(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\pi})$, $(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\pi})$, $(\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi})$, $(\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi})$ and $(\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi})$ in each set of solutions for the ratios of the dipole amplitudes. Then, we obtained a total of $4 \times 8 = 32$ sets of solutions for the dipole amplitudes and relative phases. Because the change of sign of the relative phases generates the same MF-PAD, we have obtained 16 independent sets of solutions. The proper sign of the relative phases can be selected by evaluating their energy dependence as discussed below.

Finally, we can now generate 16 MF-PAD's related to any geometry of experiment (except for the cases of $\beta = 0^\circ$ and 90°) by substituting the 16 sets of solutions into equation (50). Comparing them with the corresponding experimental results, we can select the unique set of solutions from among the 16 sets. Here we introduced a scale factor as a fitting parameter to generate a MF-PAD using the set of solutions, because the experimental MF-PAD is in relative scale. Then we ordered the MF-PAD's according to the values of the root-mean square deviation of the fitting parameter. As typical examples, the best, the second best, and the third best MF-PAD's at the photon energy of 322.2eV and for $\beta = 45^\circ$ are shown in figure 4. One can obviously select the best result of figure 4(g). The remaining differences in the depths of the minima between the second best MF-PAD and the experimental one are most probably due to the finite acceptance angle effect for both photoion and photoelectron detection. Namely, while the experimental MF-PAD was obtained by integrating coincidence signals over the acceptance angles, the generated MF-PAD corresponds to the MF-PAD 'observed' with point-like detectors. By this approach to the complete experiment determining the dipole amplitudes and their relative phases, a unique set of solutions has been successfully determined at the photon energies of 312.6eV, 316.6eV and 322.2eV.

However, at the four energies of 300.6, 303.6, 306.1, and 309.1eV three sets of solutions have been left as candidate sets of solutions. That is, we were unable to select unambiguously the best set from among three sets of solutions based on the above mentioned procedure. Then, we adopted additional approach toward the complete experiment; one looks for the best set of solutions under the criterion that all the dipole amplitudes and relative phases are smoothly varying from one point to another as a function of photon energy. This condition allowed us to select the best set from among three remaining possibilities. This approach is accompanied by a benefit that the ambiguity on the sign of the relative phases can be removed by referring the general tendency of the energy dependence of the phase, which is well established in scattering theories, i.e., the phase of the resonance channel increases across the resonance energy.

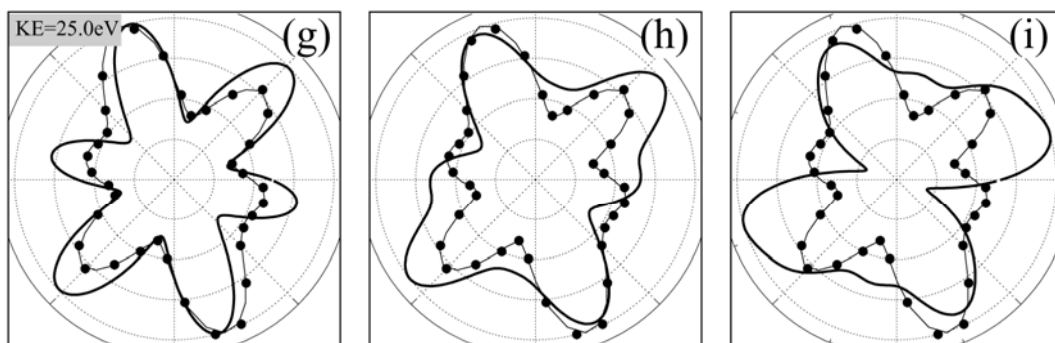


Figure 4. Polar plots of photoelectron angular distributions in the molecular frame for $\beta = 45^\circ$ and at photon energy of 303.3eV. (a), (b) and (c) show the polar plots generated from three candidates of the sets of solutions. The root-mean square deviations of the scale factor for the generated polar plots for (a), (b) and (c) are 0.0205, 0.0289, and 0.0461, respectively. thin line; fit and thick line; generated polar plot.

【遷移行列要素の振幅と位相差の結果】

The C1s partial photoionization cross section is expressed by the sum of the absolute square of the relevant dipole amplitudes; see equation (12). Then, our relative values of the dipole amplitudes can be converted into the absolute values by normalizing the relative values to the absolute photoionization cross section. Figure 5 shows the present results of the dipole amplitudes and their relative phases for the σ channels as a function of photon energy. In the figure, the relative short-range phases $\tau_{\ell\sigma}$, which are calculated by the subtraction of the Coulomb phases $\eta_{\ell\sigma}$ from the experimentally determined phases $\delta_{\ell\sigma}$, are shown. Here all the phases $\tau_{\ell\sigma}$ are relative to the phase $\tau_{p\pi}$ which is set to 0.

Figure 6 shows the present results for the dipole amplitudes and the relevant relative phases of the π channels together with the theoretical data. In the figure, the relative short-range phases $\tau_{\ell\pi}$, which are calculated by the subtraction of the Coulomb phases $\eta_{\ell\pi}$ from the experimentally determined phases $\delta_{\ell\pi}$, are displayed. Here the phases $\tau_{\ell\pi}$ are relative to the phase $\tau_{p\pi}$ which is set to 0.

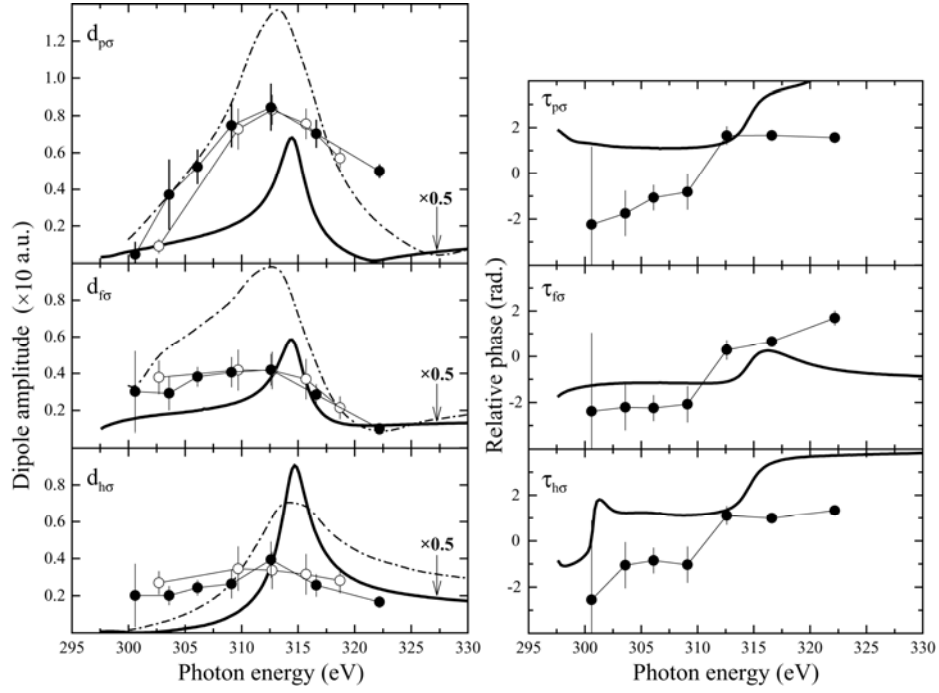


Figure 5. Dipole amplitudes (left panel) and relative phases (right panel) for the $\ell\sigma$ channels. The amplitudes are multiplied by 10 and expressed in atomic units. The phases are relative to the $\tau_{p\pi}$ phase which is set to 0. Filled circles with error bar: experimental results and thick line: TDDFT calculations.

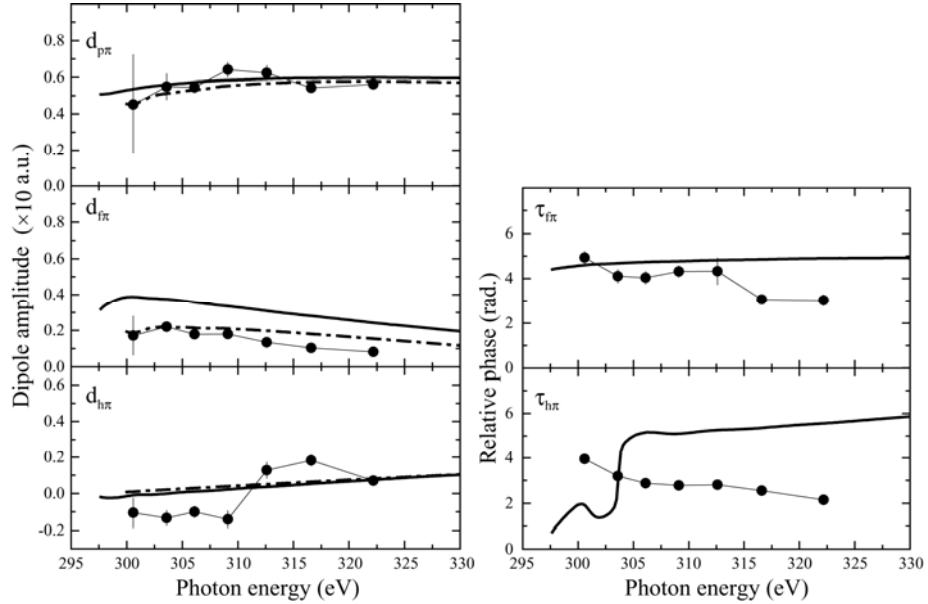


Figure 6. Dipole amplitudes (left panel) and relative phases (right panel) for the $\ell\pi$ channels. The amplitudes are multiplied by 10 and expressed in atomic units. The phases are relative to the $\tau_{p\pi}$ phase which is set to 0. Filled circles with error bar: experimental results and thick line: TDDFT calculations.

【考察とまとめ】

分子軌道の理論によれば、 CO_2 分子の $2\sigma_g(\text{C}1s)$ 軌道の光電離断面積に現れる形状共鳴は $h\sigma$ 部分波の寄与によるものと予想されるが、図 5 から分かるように完全実験の結果は $p\sigma$ 部分波が支配的である。また、 CO_2 分子の形状共鳴ではすべてのチャンネルに共鳴効果が現れるが、§ 4.2 で議論した N_2 分子の形状共鳴では $f\sigma$ のチャンネルだけに共鳴効果が現れるものであり、両者の形状共鳴ダイナミクスは全く異なるものであることが完全実験で初めて明らかにされた。たとえ、光電子の運動エネルギーが同じであっても、光電子の感じる分子イオンのポテンシャルは分子によって異なるので、分子ごとに形状共鳴のダイナミクスがことなるのは当然なのだが、何が原因でどのように分子ごとに形状共鳴のダイナミクスが異なるのかという問いに対する第一原理からの答えを得るにいたっていない。この基本問題を解明していくことは、基礎化学物理の重要な課題である。

図 5 に示した、内核空孔の緩和や核の運動が考慮されていない HF 計算と TDDFT 計算は実験結果を良く再現することができていない。一方で、図 6 に示した、共鳴が現れない $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の結果については、理論計算は完全実験の結果を良く再現していると言える。共鳴状態では、光電子が分子領域に短い時間トラップされるので、光電子は静的な分子イオンのポテンシャルを感じるのではなく、内核空孔の緩和や核の運動を反映した動的な分子イオンのポテンシャルを感じるものと思われる。2000 年代に入っても、内殻光電離の理論はさほど進展していない。実験技術の進歩により、ようやく可能になってきた完全実験は、内殻光電離の理論の進歩を大いに促すものである。

5. 実験装置

5.1 多重同時計測運動量画像分光実験装置

The inside of our apparatus is shown in Figure.1. A photon beam along the x-axis is focused onto a supersonic molecular beam along the y-axis. Ions and electrons produced at the crossing point of them are extracted by a uniform electric field, whose magnitude ensures a 4π collection of both particles, then travel through a field-free region before reaching position sensitive detectors (PSD) of spectrometers. Magnetic shielding of the spectrometers is ensured by μ -metal surroundings. Each key element of the apparatus is described bellow.

Light source

As a light source, we have used the soft x-ray undulator radiation monochromatized by a varied-space plane-grating monochromator of the beam line 2C at the Photon Factory . The radiation is linearly polarized (98%) along the y-axis in Fig.1. The focused spot size is $\approx 0.1\text{mm}$ vertically and $\approx 0.9\text{mm}$ horizontally.

Molecular beam

A supersonic molecular beam is produced by the standard set of a nozzle and skimmer. The nozzle diameter is $50\mu\text{m}$ and skimmer opening is $200\mu\text{m}$. The skimmer opening is positioned at 5mm downstream of the nozzle. The photon beam crosses the molecular beam at 90mm downstream of the nozzle. The intersection volume of the photon and molecular beams are determined by the cross section of the photon beam, $\Delta z \approx 0.1\text{ mm}$ and $\Delta x \approx 0.9\text{ mm}$ and by the spread of the molecular beam, $\Delta y \approx 4\text{mm}$. The source region of the supersonic molecular beam is evacuated by three 400L/s turbo molecular pumps. The main chamber of spectrometers is evacuated by 400L/s and 800L/s turbo molecular pumps. By these pumping systems we have kept the pressure of $6 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ in the source region and $2 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ in the main chamber under the stagnation pressure of $3 \times 10^4\text{ Pa}$.

Imaging lens assemblies

In designing our velocity imaging spectrometer, we have followed the design principle by Lebech et al.. Namely, velocity focusing conditions for both electrons and ions are achieved by combining a uniform extraction electric field with a non-uniform electrostatic field outside the extraction region and inside the drift region. Although Lebech et al. have optimized their spectrometer with respect to electrons and ions with kinetic energies between a few meV and a few eV for dissociative valence-photoionization studies of small molecules, we have extended the energy range of our spectrometer for inner-shell photoionization studies of small molecules. To ensure a 4π solid angle collection of electrons and ions with higher kinetic energies, we have selected a rather large micro-channel plate MCP (effective area of 83 mm diameter). As a next step, we have imposed the Wiley-McLaren criterion in determining the lengths of the extraction field and drift regions. The criterion implies a time focusing which corrects time differences from the dimension of the interaction region along the z-axis in Figure 1. Under these constraint conditions we have optimized the geometrical structure and the potentials of electrodes of our spectrometer by means of numerical simulation performed with the 3D ion or electron trajectory simulation software SIMION 7.0. The scheme of our spectrometer is shown in Figure 2 for the electron extraction and collection. The same device is used for ions. L1 and L2 are the compensation electrodes to preserve the uniform electric field, see also Figure 1. Electrostatic lens action is produced by four electrically isolated electrodes; a stainless steel grid (L3, electroformed honey-comb thin plate of 86.2% transmission), which defines the end of the extraction field, two aluminum aperture electrodes (L4 and L5, inner diameter $d = 80$ mm, thickness $t = 4$ mm), and an aluminum drift tube (L6, $d = 80$ mm, length $L = 133$ mm), at the bottom of which a second grid is mounted (L7, the same as L3). The grid L7 is used to prevent the field penetration of the MCP front into the drift region. The four electrodes are separated by 1 mm, and L7 is 2 mm from the MCP front.

Simulations

Figure 2 (a) presents a series of trajectories of electrons for one of the standard optimized potentials ($V_{L4} = 2.6 \times V_{L3}$; $V_{L5} = -0.07 \times V_{L3}$; and $V_{L6} = 0.57 \times V_{L3}$), where V_{L3} is the extraction voltage applied on the grid of L3. The extraction field of 70 V/cm in the example shown corresponds to $V_{L3} = 500$ V, 1300 V on L4, -35 V on L5, and 285 V on L6. The electrons are accelerated to 300 V in the gap between L7 and the MCP front. The trajectories of electrons are originated from the five points, which are aligned over the dimension of 4 mm on the x-axis (Figure 2 (b)). From each point source electrons having initial kinetic energies of 3eV, 6eV and 9eV are ejected in the x direction (Figure 2 (c)). It can be seen that the trajectories for electrons originated at different positions with the same kinetic energy are focused on the detector less than $\Delta x = 0.5$ mm (Figure 2 (d)). We have confirmed that these lens conditions also satisfies the time focusing. Under these optimized velocity-focusing conditions we can measure the electrons with kinetic energy up to 30 eV, keeping the 4π solid angle collection. This limitation comes from the electrical isolation between L4 and L5 and also the limit of a power supply for L4 in the present situation.

To extend the energy range up to 100eV by this set-up, we have optimized the potentials of electrodes by means of numerical simulation as mentioned above, under the mild conditions on the velocity focusing; $V_{L4} = V_{L5} = 1.05 \times V_{L3}$, and $V_{L6} = 0.50 \times V_{L3}$. Although the velocity focusing is not good enough under these conditions, it is sufficient for angular correlations measurements between photoelectrons relevant to a single photoline and photofragments.

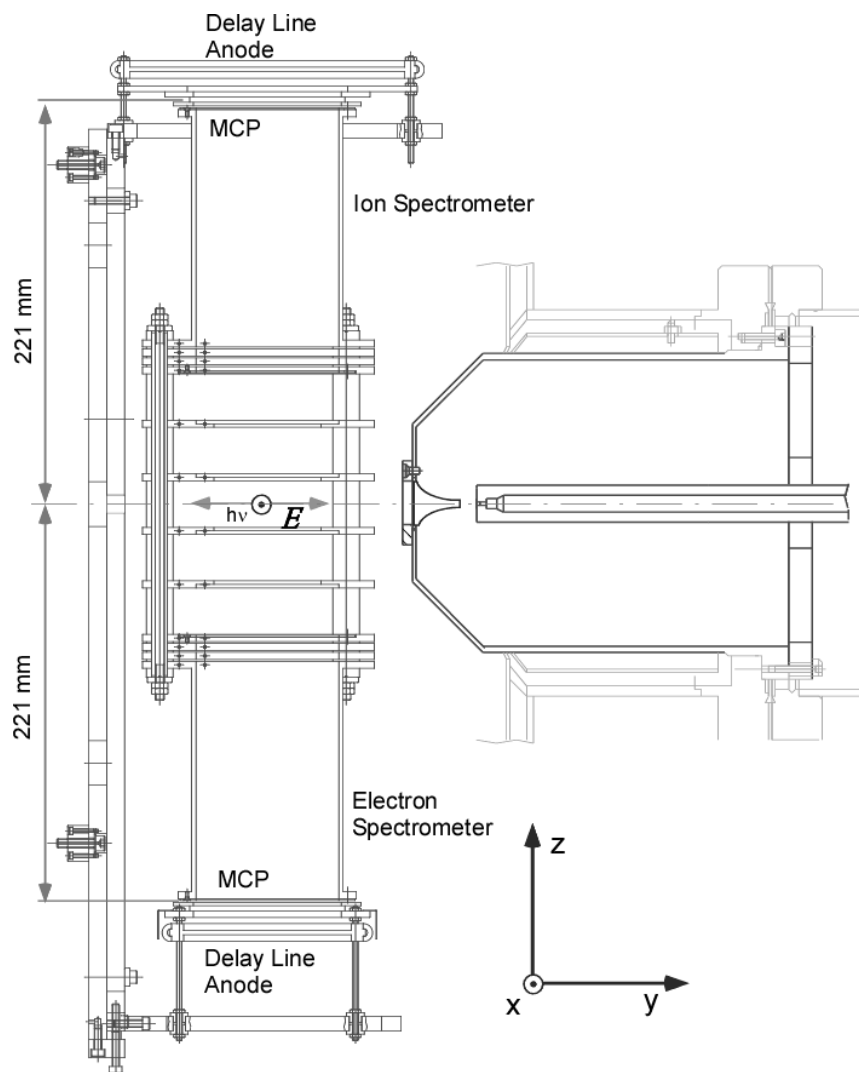


Figure 1. The drawing of the apparatus. The photon beam propagates along the x-axis, and the electric vector \mathbf{E} and molecular beam are aligned along the y-axis.

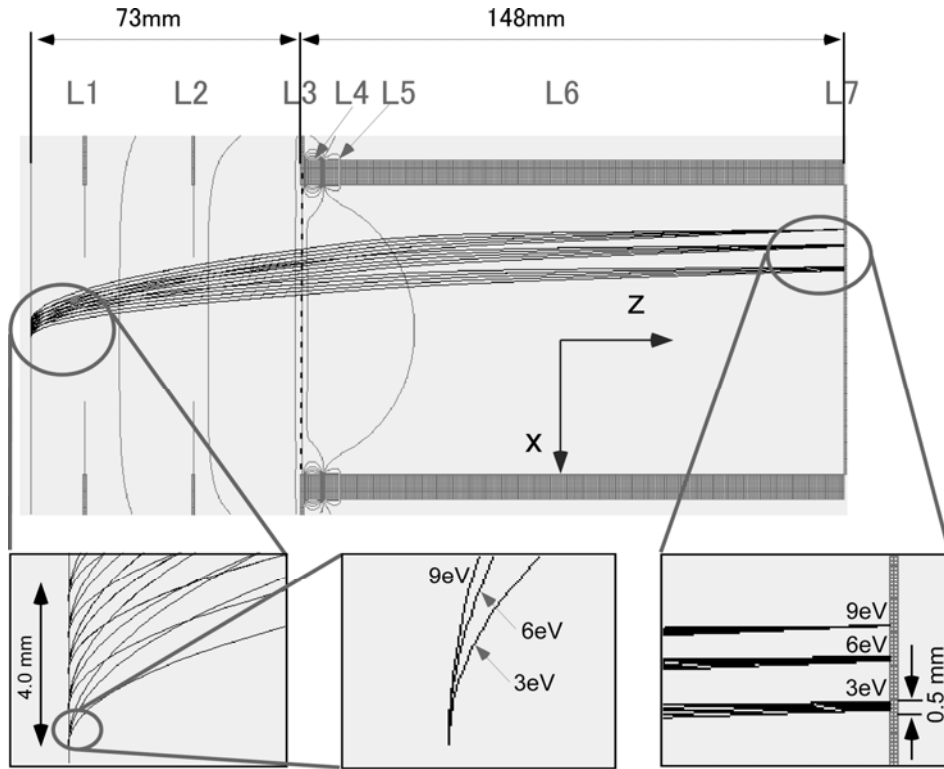


Figure 2. The scheme of the velocity imaging spectrometer and electron trajectories. From each point electrons with energies of 3eV, 6eV, and 9eV are ejected in the x-direction. At the focal plane, the electrons started from different positions with the same energy come together less than 0.5 mm.

5.2 運動量画像の代表例

Ne 1s photoelectron angular distribution

Since photoelectron signals from the periphery of the molecular beam blur photoelectron images, we have used coincident photoelectron signals with Ne^{2+} ions, produced via Auger decay after Ne 1s photoionization. To wash out electron-ion vector correlations from the coincident photoelectron signals, ion signals having velocity vector information are integrated over the whole directions. This data processing gives the photoelectron signals from Ne atoms in the limited volume at the crossing point of the photon and molecular beams. Figure 3 (a) shows the two dimensional Ne 1s photoelectron image measured at the photon energy of 890.3eV, i.e., the photoelectron kinetic energy $\varepsilon = 20\text{eV}$. Whatever the type of image, such distinct photoelectron energy contributes to a circular pattern on the detector with intensity concentrated around the circumference of a radius r being proportional to $(2\varepsilon)^{1/2}$. Introducing the angular parameters (θ, ϕ) describing the velocity vector of the photoelectron in the polar coordinate defined by the photon frame, the photoelectron position, in the x-y coordinate, on the detector is expressed as

$$x \propto r \sin \theta \cos \phi \quad \text{and} \quad y \propto r \cos \theta, \quad (1)$$

where θ is the polar angle from the electric vector \mathbf{E} of incident light along the y-axis, and ϕ is the azimuthal angle around the vector, which is measured from the light propagation direction along the x-axis. Then, intensity in the image extends from the circumference of the circle right into the center.

The PAD depends on only θ , because the electric dipole operator is cylindrically symmetric around the y-axis. The photoelectron intensity emitted into a cone centered at θ and $\phi = 0$ is given by integrating the intensity in the image over the solid angle $\Delta\theta \times \Delta\phi$ of the cone. By the series of integration the polar plot of the PAD is obtained, which is shown in Figure 3 (b). The PAD is characterized under the electric dipole approximation by;

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi = 0) = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{4} (1 + 3P \cos 2\theta) \right], \quad (2)$$

where β is the dipole asymmetry parameter and P the polarization degree. As $\beta = 2$ for Ne 1s, Equation (2) has been used to evaluate the polarization degree of incident light and the quality of the experimental data. We have the result of $P = 0.98 \pm 0.01$ in the least square fitting routine using Equation (2). The experimental data points follow the fitted curve quite well. This implies that the quantum efficiency of MCP is uniform over the effective area of it.

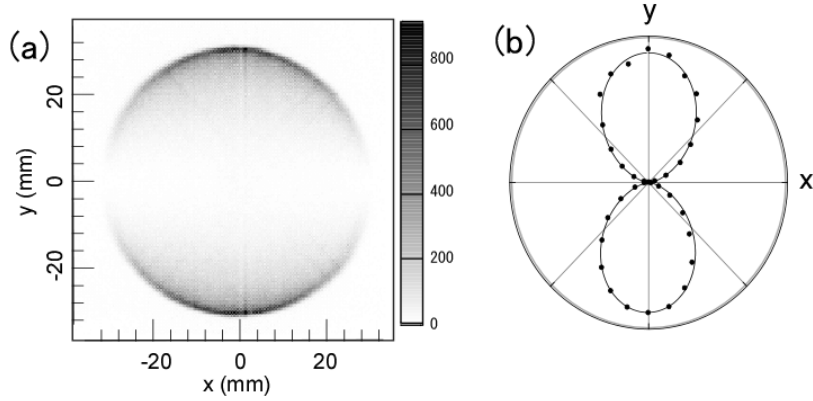


Figure 3. The Ne 1s photoelectron image (a) and polar plot of Ne 1s PAD (b) at the photon energy of 890.3eV. The bar coding shows the relative intensity of photoelectrons. To make the polar plot, the photoelectron intensities are integrated over the angles of $\Delta\theta = 5/180 \pi$ radians and $\Delta\phi = 20/180 \pi$ radians. Full circles: experiment data. Solid curve: fitted curve of Equation (2).

Fragment-ion angular distribution

Fragment ions are produced mainly by Coulomb explosion of multiply charged molecular ions after Auger decay of an inner-shell ionized state. The flight time of the fragment ions are determined as the time difference between the inner-shell photoelectrons and the fragment ions. The time-of-flight spectrum of fragment ions from CO molecules is shown in Figure 4 (a), which was measured at the photon energy of 326.1eV above the C1s ionization threshold of 295.9eV. The broad peak profiles for the fragment ions are due to the Coulomb explosion of molecular ions. In contrast to this the parent ions of CO^+ and CO^{2+} , moving along the y-axis with a super sonic speed, have sharp peaks.

The images of the parent and fragment ions are shown in from Figure 4 (b) to 4 (d). In Fig. 4 (b) the intense tiny spot is originated from the molecular beam, and the weak elliptical area from the widely spread residual molecules. The spot is shifted from the center to the $-y$ direction by a small amount, because the super sonic molecular beam flows into this direction. We have determined the three components of the velocity vectors for the fragment ions. The images in the figures are the projections of the three dimensional images into the x-y plane. Figure 4 (c) shows the two dimensional velocity image for the fragment ions of C^+ , when the fragment ion pairs of C^+ and O^+ are detected in coincidence. The image of the counterpart fragment ions of O^+ is shown in Figure 4 (d). The radii of the rings in the images depend on the kinetic energy release for the ion pairs; in the present case the ion pairs with the kinetic energy release higher than 11eV were selected. Whatever the kinetic energy release, the ratio of the radii is proportional to $m_{\text{O}}/m_{\text{C}} = v_{\text{C}}/v_{\text{O}}$ due to the momentum conservation law for the ion pairs. The momentum conservation law has been applied to remove the signals for the fragment ion pairs from the widely spread residual CO molecules, i.e., we have picked up the signals for the ion pairs, the momentum sum of which becomes equal to the momentum of the parent ions corresponding to the tiny spot in Figure 4 (b). The ring image in Figure 4 (c) or (d) represents the angular distributions of fragment ions relative to the electric vector in the x-y plane. If the fragmentation is much faster than the molecular rotation period, the emission direction of the fragment ions coincides with the molecular axis at the instant of the photoionization. This situation is satisfied under the present condition of the kinetic energy

release. Then, the ring image in Figure 4 (c) or (d) reflects the molecular orientation relative to the electric vector in the x-y plane at the instant of the photoionization. The angular distributions of the fragment ions, the intensity on the ring of the image, are expressed by Equation (2), although the definition of the asymmetry parameter of β is different from that of the photoemission case.

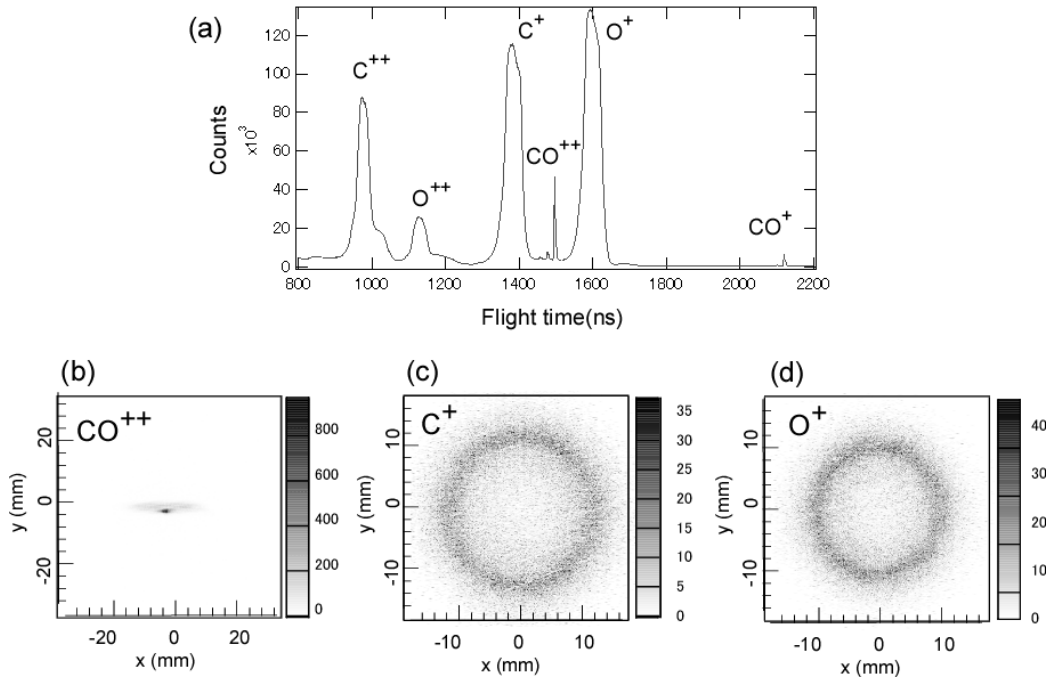


Figure 4. Time of flight spectrum (a), the photo-ion images of CO^{++} (b), C^+ (c), and O^+ ions (d) at the photon energy of 326.1 eV. The coincidence signals of the ion pairs of C^+ and O^+ were selected by the condition of the kinetic energy release more than 11 eV. The bar coding shows the relative intensity of photo-ions.

C 1s MF-PAD from fixed-in-space CO molecule

Photoelectron images in coincidence with ion pairs give us information on angular correlations between them. Such measurements are applied to obtain MF-PAD from fixed-in-space molecules. As a typical example, C 1s MF-PAD from fixed-in-space CO molecule is shown in Figure 5, which was measured at the photon energy of 326.1eV. Generally, the MF-PAD from fixed-in-space molecules are expressed by

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{L=0}^{2\ell_{\max}} \sum_M A_{LM} Y_{LM}(\Theta, \Phi), \quad (3)$$

where Θ and Φ are measured from the molecular z axis, and ℓ_{\max} is the maximum angular momentum component in the partial wave expansion of a photoelectron wavefunction .

The two dimensional C1s photoelectron images correlated with the ion pairs are shown in Figure 5 (a) and (c). Even if the images are the projection of three dimensional velocity vector distributions of the photoelectrons, the intensity on the circumference gives directly the MF-PAD in the x-y plane from the fixed-in-space molecule. The intensity, which corresponds to low energy electrons, around the center area of the images may come from shake-up processes. But it is not a serious problem, when we determine the MF-PAD for C 1s photoelectrons with the distinct energy of $\varepsilon = 30\text{eV}$. The polar plots of the MF-PAD are shown in Figure 5 (b) and (d). Fitted curves using Equation (3) with $M = 0$ are also shown. The experimental data points follow the fitted curves and the statistical errors of the data are very much reduced in comparison with our previous results by the AR-PEPICO technique.

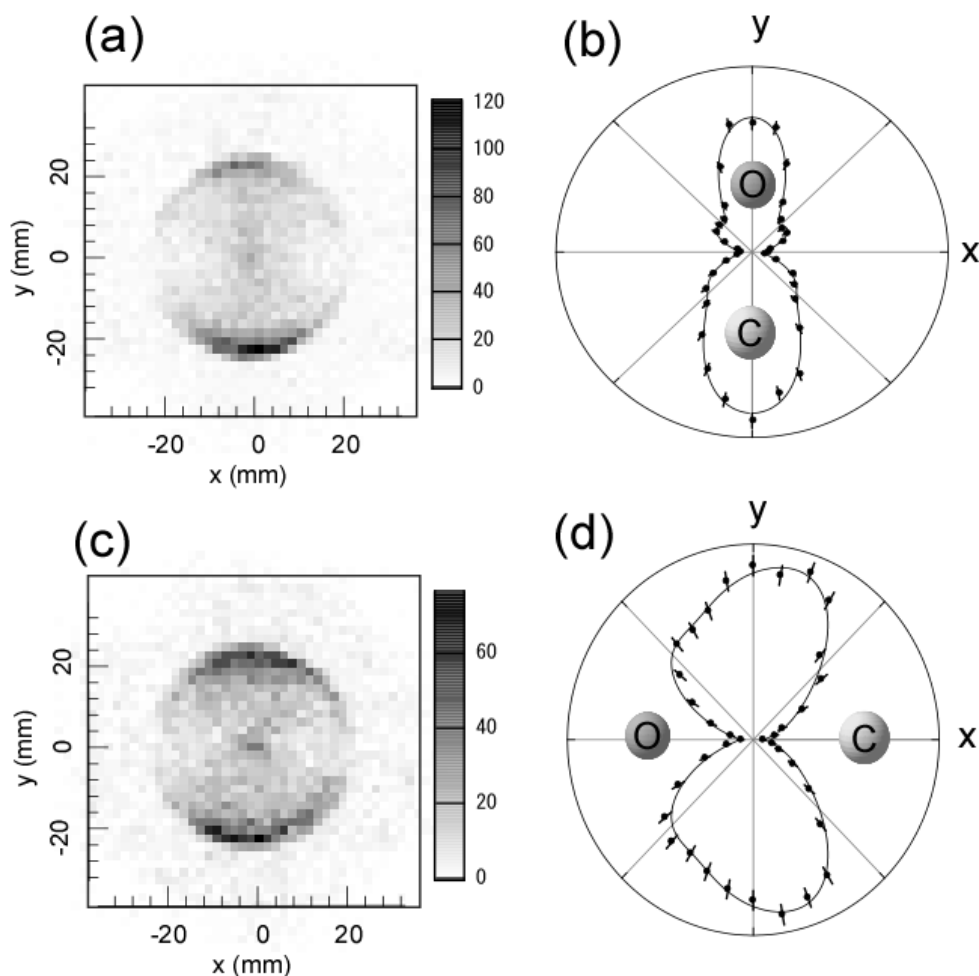


Figure 5. The C1s photoelectron images, (a), (c), and polar plots of C 1s MF-PAD, (b), (d), from fixed-in-space CO molecules at the photon energy of 326.1eV. The molecular axis is parallel; (a), (b) and perpendicular; (c), (d), to the electric vector along the y-axis, respectively. The bar coding shows the relative intensity of photoelectrons in coincidence with the ion pairs. To make the polar plot, photoelectron intensities are integrated over the angles of $5/180 \pi$ radians in the x-y plane and $20/180 \pi$ radians out of the x-y plane. And the fragment ion intensities are integrated over the angles of $10/180 \pi$ radians in the x-y plane and $20/180 \pi$ radians out of the x-y plane. Full circles with error-bars: experimental data. Solid curves: fitted curve of Equation (3).

【参考文献】

L. I. Schiff, **QUANTUM MECHANICS**, McGraw-Hill, Inc. 1955.

V. Schmidt, **Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation**, Cambridge University Press 1977.

S. Brandt & H. D. Dahmen,
THE PICTURE BOOK OF QUANTUM MECHANICS, Springer-Verlag 1995.

高柳和夫, **電子・原子・分子の衝突**, 培風館 1972.

D. Dill, **Fixed-molecule photoelectron angular distributions**, J. Chem. Phys., **65**, 1130-1133 (1976).

M. E. Rose, **ELEMENTARY THEORY OF ANGULAR MOMENTUM**, John Wiley & Sons Inc. 1977.

D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev & V. K. Khersonskii,
Quantum Theory of Angular Momentum, World Scientific 1988.

K. Blum, **Density Matrix Theory and Applications**, Plenum Press 1981.

W. L. Jorgensen & L. Salem,
THE ORGANIC CHEMIST' S BOOK OF ORBITALS, Academic Press 1973.

村井友和, **原子・分子の物理学**, 共立出版 1972.