

時間分解光電子イメージングによる分子光イオン化過程の解明

鈴木 喜一・鈴木 俊法[†]

Molecular Photoionization Dynamics Studied by Time-Resolved Photoelectron Imaging

Yoshi-ichi SUZUKI and Toshinori SUZUKI[†]

Photoionization is one of the most fundamental dynamics of molecules. We have developed a novel technique of the time-energy mapping of the photoelectron angular distribution (PAD) using ultrafast photoelectron spectroscopy to extract PAD in the molecular frame (Phys. Rev. Lett., **104** (2010) 073002). The method enabled us to analyze photoionization dynamics at the level of the phase shifts and hybridization of the electron partial waves and to deepen our understanding of the highly excited Rydberg states and scattering states.

Key words: molecular alignment, molecular frame, photoelectron angular distribution, quantum defect, femtosecond laser

気相および液相の分子は乱雑な方向を向いているため、分光実験で測定される物理量は常に分子の向きについて平均化されている。一方、化学の教科書には、ある方向に固定された分子（原子の配置や電子雲）が描かれている。分子の特徴である空間的異方性に起因する反応性や物性を理解するために、分光データから分子固定系での物理量を抽出できないか。本稿では、このような観点から行った分子の光イオン化に関するわれわれの研究を紹介する。

X線や極端紫外光で二原子分子を光イオン化すると、電子放出と同時に原子とイオンに解離する場合がある¹⁾。このとき放出されるイオンの速度ベクトルはイオン化された瞬間の分子軸に沿っている (axial recoil) から、実験室で観測される速度方向を分子固定座標系 (分子軸) の方向とみなしてよい。そこで放出される電子の速度ベクトルをも同時測定すれば、分子固定座標系でみた光電子の放出角度が求められる。しかしこの方法は、解離が瞬間的に起こらない場合や多原子分子には使うことができない。

そこで、われわれは分子解離に依存しない方法論を開発した。この方法は、ぼやけた画像から本来の画像を回復す

る画像解析と概念的に近い。実験室座標系で観測される光電子角度分布 (PAD: photoelectron angular distribution) は、本来分子固定座標系で先鋭な分布が分子軸の分布関数^{2,3)}で平均化された結果、滲んだものとみなして、滲みを除去するのである。近年、強力なレーザー場と分子の分極的相互作用を利用して分子軸分布を狭める実験手法も開発されているが⁴⁻⁶⁾、分布関数が精密に規定できる例は少ない。そこで、われわれは一光子励起を用いた。一光子励起は分子集団から弱く整列したアンサンブルを抽出するだけだが、その整列は厳密に予想できる。この厳密さが、以下に述べる精密な解析には重要な意味をもつ。

われわれが研究対象としたのは、NO分子の第一電子励起 (A) 状態からのイオン化である (図1)。NO⁺イオンが中性窒素分子と同じ閉殻電子構造をとるため、理論的取り扱いが比較的容易で、光イオン化の研究分野で最も詳細な研究が行われている系である。それでも、分子固定座標系でのPADを論じた研究は理論・実験ともに1つのみである⁷⁻¹²⁾。CaltechのMcKoyらはSchwinger variation calculation (SVC) とよばれる高度な理論計算によって⁷⁾、Stanford

京都大学大学院理学研究科 (〒606-8502 京都市左京区北白川追分町), 理化学研究所基幹研究所 (〒351-0198 和光市広沢2-1)

[†] E-mail: suzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

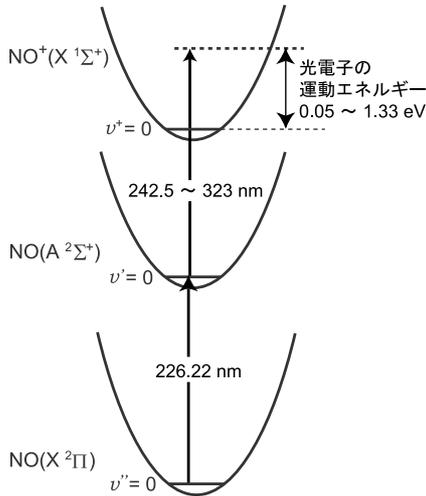


図1 NO分子の励起、イオン化過程の模式図。

大学の Zare らは A 状態の個々の分子回転状態からイオン状態の個々の分子回転状態へのイオン化 (state-to-state photoionization) を丹念に調べ⁷⁻¹²⁾、角度分布の抽出に成功した。しかし、互いの一致は不完全であり、さらなる研究の余地があった。

1. 分子軸整理

自由空間において固有 (定常) 状態にある分子は、分子軸方向に一定の不確定性をもち、その分布は時間変化しない。分子軸の整理は分子回転波動関数の重ねあわせによって生じる。等方的な方向分布をもった分子集団に短パルスレーザー光を照射し一光子吸収させると、電子遷移に伴う複数の回転遷移が起こり、それらの波動関数の重ね合わせが作られる。この非定常状態は分子軸の整理を発生し、かつ量子力学的うなり (quantum beat) によって分子軸分布を時間変化させる。これを理論的に表現してみよう。

直線分子の回転波動関数は球面調和関数 $Y_{JM}(\theta, \varphi)$ で表現できる。ここで J および M は角運動量量子数と空間軸射影成分、 θ は空間固定 Z 軸と分子軸 (z 軸) のなす角で、 φ は XZ 面を基準とした Z 軸の周りの角度である。始状態を $Y_{JM}(\theta, \varphi)$ とし、直線偏光を使って励起した場合の時刻 t における波動関数は、

$$\Psi = c_1 \Psi_1 Y_{J-1, M}(\theta, \varphi) e^{-iE_{J-1}t/\hbar} + c_2 \Psi_2 Y_{J+1, M}(\theta, \varphi) e^{-iE_{J+1}t/\hbar} \quad (1)$$

となる。 c_1 、 c_2 は定数で、 Ψ_1 、 Ψ_2 は電子振動状態の波動関数である。 $\hbar = h/(2\pi)$ とし (h はプランク定数)、 E_J は回転エネルギーである。 $J-1$ 、 $J+1$ の状態のみが現れるのは双極子選択則の結果である。レーザーのスペクトルが1つの電子・振動遷移のバンドだけと重なるなら、電子振

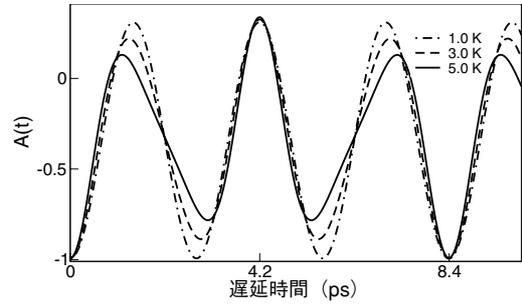


図2 分子軸整理パラメーターの時間および温度依存性 (1 K (一点破線), 3 K (破線), 5 K (実線))。

動状態に関するコヒーレント励起は起きないので $\Psi_1 = \Psi_2$ であり、 Ψ の絶対値の二乗は

$$|\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 P(t; \theta, \varphi) \quad (2)$$

となる。ここで、

$$P(t; \theta, \varphi) = |c_1 Y_{J-1, M}(\theta, \varphi) e^{-iE_{J-1}t/\hbar} + c_2 Y_{J+1, M}(\theta, \varphi) e^{-iE_{J+1}t/\hbar}|^2 \quad (3)$$

を (時間に依存する) 分子軸分布関数とよぶ。始状態の熱分布について、アンサンブル平均をとると、

$$P(t; \theta, \varphi) = A_0(t) + A_2(t) P_2(\cos\theta) \quad (4)$$

と簡潔になる。 $P_2(x)$ は二次のルジャンドル多項式 $(3x^2 - 1)/2$ である。角度座標に依存しない係数として A_0 を除けば、分子軸の整理度は1つのパラメーター $A(t) = A_2(t)/A_0(t)$ で記述される (図2)。NO分子の $A(^2\Sigma^+) \leftarrow X(^2\Pi)$ 遷移の遷移双極子の向きは分子軸に垂直なので、光励起された分子の分子軸は $t=0$ でレーザー偏光 (空間の z 軸方向) に対し垂直で、 $A(0) = -1$ を与える (図2参照)。その後軸方向分布は周期的な変化を示す。

2. 光電子角度分布

一般に n 光子過程の光電子角度分布は $L = 2n$ までの球面調和関数で記述できる¹³⁾。さらに、励起光とイオン化光が直線偏光で平行な場合、物理系は円筒対称性をもつ。したがって、一光子励起、一光子イオン化 (二光子過程) における光電子角度分布は、 (ϕ 依存性がないため) 二次と四次のルジャンドル多項式で展開できる。

$$I(t, E, \theta) = \frac{\sigma(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E) P_2(\cos\theta) + \beta_4(t, E) P_4(\cos\theta)] \quad (5)$$

$\sigma(t, E)$ と $\beta_2(t, E)$ 、 $\beta_4(t, E)$ は、イオン化積分断面積と光電子異方性因子で、励起-イオン化光の遅延時間 t と光電子の運動エネルギー E に依存する。この3つの物理量を t - E の関数として測定すると、3枚の時間-エネルギーマップが得られる。これらの観測量は、分子軸の整理パラメーターと次の式で関係づけられる。

$$\sigma(t, E)\beta_L(t, E) = \sum_{K=0}^{\infty} (-1)^L \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} K & L & k_\gamma \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} b_{K,L,k_\gamma}(E) \rho_{k_\gamma,0}^\gamma A_K(t) \quad (6)$$

(...) はウィグナーの 3j 記号, $b_{K,L,k_\gamma}(E)$ はエネルギーに依存した展開係数である²⁾. なお $\beta_0(t, E) \equiv 1$ としている. $\rho_{k_\gamma,0}^\gamma$ はイオン化光の統計テンソル¹⁴⁾ で, 光の偏光を表すストークスパラメーターと類似の実験パラメーターであるが, 任意の光の進行方向も表現できるため, より一般性がある. 分光実験では, 一般に光の偏光を変化させると対象となる系の情報をより多く引き出せるが, 式 (6) にもとづいて検討すると, NO の Σ 電子状態から Σ 電子状態へのイオン化の場合, 実験の円筒対称性を崩さない限り, 情報が増えないことがわかった²⁾.

われわれの実験では通常, 光電子の三次元分布の二次元画像 (射影像) を観測し, 系の円筒対称性を利用して二次元画像から三次元分布を復元している. そのため, 円筒対称性を保ったまま最大の情報を引き出す方法を考案した. その方法を検討するためには, 次章で述べるイオン化ダイナミクスの知識が必要である.

3. 光イオン化の微視的描像

粒子を量子力学的に扱い, 光の電場を古典的に扱う場合, 光イオン化過程は電子の束縛状態から連続状態への遷移双極子モーメント (の集合) で特徴づけられる. 連続状態は無限遠において球面波で展開できる. いま, 簡単のために分子内の電子は 1 つだけとする. 分子固定座標系 (x, y, z) で定義された励起状態の電子波動関数を $\phi_1(x, y, z)$, 連続状態の散乱電子波動関数を $\psi_{l\lambda}^{(-)}(x, y, z)$ としよう. l, λ は無限遠での軌道角運動量量子数とその分子軸への射影成分 ($-l \leq \lambda \leq l$) である. すると遷移双極子 (複素数) は, 以下の積分で与えられる.

$$r_{l\lambda}(E) e^{i\varphi_{l\lambda}(E)} = \iiint \phi_1(x, y, z) \mu_s \psi_{l\lambda}^{(-)*}(x, y, z) dx dy dz \quad (7)$$

μ_s は双極子演算子であり, 一般的にはデカルト座標 x, y, z を使うが, いまの場合, 球面座標 $\mu_{\pm 1} = (x \pm iy)/\sqrt{2}$ および $\mu_0 = z$ を利用したほうが便利である. 対称性を考慮すると, この積分式 (7) がゼロでない散乱波動関数は限られる. $\phi_1(x, y, z)$ が分子軸に対して対称な σ 軌道の場合, $\lambda = s = 0, \pm 1$ の場合のみゼロでなく, その値は λ の符号にはよらない. したがって, l の最大値を l_{\max} とすると, 決めるべき遷移双極子の数は $2l_{\max} + 1$ である. さらに, 散乱波動関数を決めるには各成分 (部分波) の絶対値と位相が必要であるから, その総数は $4l_{\max} + 2$ である. ただし, 全体の位相因子と, イオン化断面積の絶対値は光電子角度分布には影響しないから, $4l_{\max}$ となる. 最後に, 偶数の l

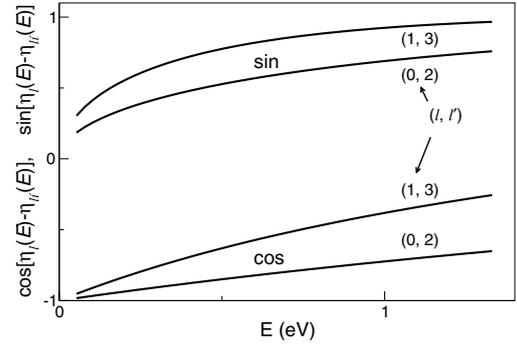


図3 クーロン位相差のエネルギー依存性. 横軸は光電子運動エネルギー eV.

と奇数の l' の間の相対位相は, 理論計算 (多重散乱法¹⁵⁾) で予想するため, 実験の目標は $4l_{\max} - 1$ 個の微視的なパラメーターを決めることである. 最大値 l_{\max} は, イオン化閾値領域 ($E \sim 1$ eV) では小さく, NO 分子 A 状態からのイオン化の場合, $l_{\max} = 3$ である⁷⁾. 最終的に, NO の光イオン化での目標は 11 個である.

では, 3 枚の時間-エネルギーマップから決定できる物理量の個数をみきわめよう. まず, あるエネルギー E での時間依存性について考える. 式 (6) は, $A(t) (= A_2(t)/A_0(t))$ の一次関数である. 3 つの物理量, $\sigma(t, E)$, $\beta_2(t, E)$, $\beta_4(t, E)$ から, 一次関数の切片と傾きとして 6 個の $b_{K,L,k_\gamma}(E)$ を得る. ただし, 「イオン化積分断面積の絶対値は不問」であり, 「 $A(t)$ がゼロのとき, $\beta_4(t)$ は常にゼロ」なので, 4 個の $b_{K,L,k_\gamma}(E)$ のみが有意である. 次に, 式 (7) に基づいて, $b_{K,L,k_\gamma}(E)$ のエネルギー依存性について考える. 散乱波動関数の位相は, おおのこのイオン化過程に特有な部分と, クーロン相互作用に特有な部分 (クーロン位相) $\eta_l(E) = \arg \Gamma(l+1-i/\sqrt{2E})$ に分けられる¹⁶⁾. クーロン位相は座標に依存しないことを利用すると, 式 (7) の位相 $\varphi_{l,\lambda}(E)$ は,

$$\varphi_{l,\lambda}(E) = \chi_{l,\lambda}(E) + \eta_l(E) \quad (8)$$

となることが示せる. また, 形状共鳴 (イオン化連続体に埋もれた準束縛電子状態) が無視できる場合には, 遷移双極子の絶対値 $r_{l\lambda}$ と位相 $\chi_{l\lambda}$ のエネルギー依存性は無視できる (図 3 参照). いささか前置きが長くなったが, これらを考慮すると, $b_{K,L,k_\gamma}(E)$ は最終的に次の形で表現することができる²⁾.

$$b_{K,L,k_\gamma}(E) = \sum_{\lambda\lambda'} G_{l,l',\lambda,\lambda'}^{(K,L,k_\gamma)} r_{l,\lambda} r_{l',\lambda'} e^{i(\chi_{l,\lambda} - \chi_{l',\lambda'})} e^{i[\eta_l(E) - \eta_{l'}(E)]} \quad (9)$$

$G_{l,l',\lambda,\lambda'}^{(K,L,k_\gamma)}$ は幾何学的因子であり, エネルギーによらない定数である²⁾. この式 (9) を使うと, 4 個の $b_{K,L,k_\gamma}(E)$ から恒等的にゼロおよび線形従属なものを除き, (原理的には) 14 個の物理量が決定可能である. これらは, われわれが

必要とする 11 個のパラメーターを決めるには十分である。

ただし、これを可能にするためには、高い実験精度が要求される。われわれは、14 個中 11 個を決定するには、光電子異方性因子を小数点以下 2 桁目まで決める必要があることを見いだした²⁾。光電子角度分布の従来の研究ではこのように高い精度を得ることはきわめて困難であり、実験装置の開発によって可能にした¹⁷⁾。

位相の符号については、注意が必要である。式 (9) は $\cos[\varphi_{l,\lambda}(E) - \varphi_{r,\lambda'}(E)]$ で展開でき、 \cosine はすべての位相の符号を同時に反転しても不変であるから、符号を決定できない。円偏光を使えば、 $\sin[\varphi_{l,\lambda}(E) - \varphi_{r,\lambda'}(E)]$ 項も生じることが知られており¹⁸⁾、過去の実験では円偏光を使って位相を決定している^{10,11)}。一方、われわれの時間-エネルギーマップ法では、既知のクーロン位相 $\eta_l(E)$ を利用することで、符号を決定する。

4. 実験

直線偏光の紫外フェムト秒パルス (250 fs, 226.22 nm, 1 kHz) により、基底電子状態 $[X(^2\Pi), v=0]$ にある NO を、電子励起状態 $A(^2\Sigma^+)$ の振動基底状態 ($v=0$) に励起する (図 1)。次にイオン化用紫外フェムト秒パルス (100 fs, 242.5~323 nm, 1 kHz) を遅延時間を変えながら照射し、 A 状態の NO をイオン化する。イオン化光の波長を変えることで、発生する光電子の運動エネルギーを 0.05 から 1.3 eV まで変化させる。

本研究では多数の物理量を最小二乗解析で決定するため、実験データの精度は非常に重要である。そのため、高速の画像演算機能を備えた光電子画像観測法¹⁹⁾を採用した。NO を He ガスに 5% 程度に希釈した試料を真空中に断熱膨張し極低温気体とした後、直径 1~2 mm の分子線として切り出して光イオン化領域に導入する。レーザーでイオン化された電子を数 kV の静電場で加速し、60 cm 程度離れた位置にある位置敏感検出器 (直径 70 mm) に投影する。検出器の前面はマイクロチャンネルプレートで覆われ、10 ミクロン程度の穴が無数に空いている。この穴に電子が入射すると $10^4 \sim 10^6$ 倍に電子が増倍され背面の蛍光板を光らせる。これを CMOS カメラ (512×512, 1 kHz) で撮像する。この手法では、試料の濃度やレーザーパルス強度のゆらぎが測定誤差に与える影響は非常に少ないが、二次元検出器の感度が検出器の全面にわたって同じにはならない。そのひとつの理由は、電子が検出器に入射する角度が検出器の場所によって微妙に異なることにある。そこで、われわれは 1 kHz で観測される画像を FPGA (fast programmable gate array) 回路でリアルタイムに演算し、画像中

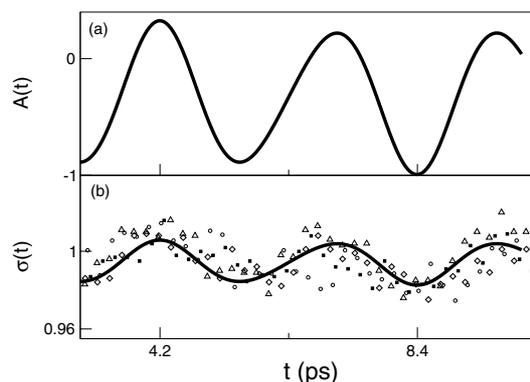


図 4 (a) 一酸化窒素の 226.22 nm (250 fs) 励起で生じた $A(^2\Sigma^+)$ 状態の軸整列パラメーターの時間依存性. (b) イオン化積分断面積の時間およびエネルギー依存性. エネルギーは 0.53 (○) および 0.189 (■), 0.44 (◇), 1.33 eV (△). 実線は、非線形フィットで決めた遷移双極子から計算した値.

に観測される電子の光スポットの重心位置を記録し、輝度情報を捨てることで計数測定を行った。これにより、前例のない小数点以下 2 桁目までの異方性因子の決定が実現された。

光電子の加速においては、異なる空間的な位置から電子が発生しても、同じ速度ベクトルの光電子が検出器の同一の点に到達する静電レンズを採用した²⁰⁾。光電子飛行領域は、高透磁率材で覆い地磁気などの影響を避けている¹⁷⁾。

5. 結果

図 4 (b) にイオン化信号の時間依存性を示す。この物理量の意味は、回転する NO の分子軸に対してレーザーの偏光がどの角度のときにイオン化しやすいかということである。時間変化は分子軸の整列パラメーター (図 4 (a)) と相関していることがわかる。この変化は、測定された光電子エネルギー範囲で同様であった。

図 5 (b) および (c) に、光電子異方性因子のエネルギーおよび時間依存性を示した。異方性因子は整列パラメーターの一次関数であるため、分子軸の整列が最も強い時間 (8.4 ps) と弱い時間 (4.2 ps) で極値をとる。これらの時間は回転波束運動の完全復活時間 (full revival time) と半復活時間 (half revival time) に対応する。光電子異方性因子はエネルギーに関して滑らかな変化を示し、高エネルギーと低エネルギーで、 $\beta_2(t, E)$ および $\beta_4(t, E)$ の時間変化は位相を逆転することがわかる。過去の理論⁷⁾ および実験¹¹⁾ で報告された遷移双極子を使ってシミュレーションを行ったが、これらの値ではわれわれの測定結果は再現できなかった²¹⁾。われわれは、この新しい実験結果からより正確な光イオン化ダイナミクスを明らかにした。

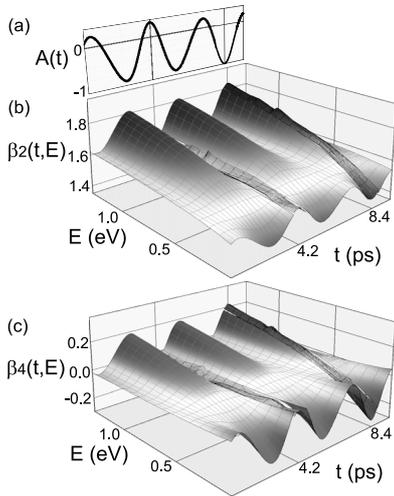


図5 (a) 軸整列パラメータの時間依存性 (図4 (a) に同じ). (b), (c) 光電子異方性因子の時間およびエネルギー依存性. 時刻 $t=4.2$ および 8.4 ps 付近は実測値, それ以外は非線形フィットで得られた遷移双極子から再構成された値.

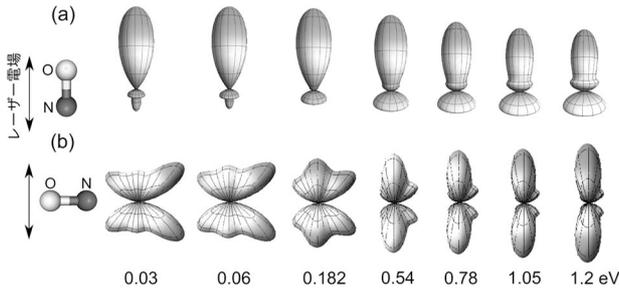


図6 分子固定系での光電子角度分布. 分子軸がレーザー電場の方向に (a) 平行および (b) 垂直な場合.

図6に, 最終的に求められた分子固定系での光電子角度分布を示す. その特徴をいくつか指摘すると, 分子軸に平行な電場で放出される電子は当初酸素原子側に偏っているが, エネルギーとともに窒素の側に反転する. また, 分子軸に垂直な電場の場合, 低エネルギーでは電子の角度分布が蝶の羽のような広がりを示しているが, エネルギーが高くなるにつれて電場の方向に平行になっていく.

6. 量子欠損

放出される電子の散乱波動関数が決定されたことが, 電子の束縛電子状態についても何か情報を与えるだろうか. 原子には主量子数 n とともに, イオン化エネルギーに収斂する原子軌道の組が存在することがよく知られているが, 分子の場合にもほぼ同様な概念として, 分子イオンを点電荷と見なせるような遠方を周回するリュードベリ軌道がある. リュードベリ軌道のエネルギー E_{Ryd} は,

$$E_{\text{Ryd}} = -\frac{R}{(n-\delta)^2} \quad (10)$$

表1 散乱位相の差と, 量子欠損の差の比較 (単位: radian).

| $l\lambda$ | $p\sigma$ | $f\sigma$ | $f\pi$ |
|---|-----------|-----------|--------|
| $\chi_{l\lambda} - \chi_{p\pi}$ | -0.01 | 1.03 | 0.78 |
| $\pi\delta_{l\lambda} - \pi\delta_{p\pi}$ | -0.27 | 0.95 | 0.94 |

で定義される量子欠損 (δ) で特徴づけられる. R はリュードベリ定数であり, 電子の質量 m , 電荷 e および真空の誘電率 ϵ_0 を使って $R = me^4 \epsilon_0^{-2} \hbar^{-2} / 8 \text{ J} \approx 13.6 \text{ eV}$ と与えられる. リュードベリ状態は電子の散乱状態と非常に性質が似ている. なぜなら, 電子が原子核に近い場所では強いクーロン引力で運動エネルギーが増大するため, 無限遠で電子が束縛されているか否かは波動関数の性質に大きく影響しないからである. リュードベリ状態と散乱状態の類似性は量子欠損理論により説明されており, 原子の場合, 散乱状態の位相 $\chi_{l\lambda}$ はリュードベリ状態の量子欠損 $\delta_{l\lambda}$ と次のように関連づけられる^{22, 23)}.

$$\chi_{l\lambda} = \pi\delta_{l\lambda} \quad (11)$$

分子の場合も, リュードベリ状態は, s, p, d 等と原子にならって便宜的に分類されているが, 分子の周りの場合は球対称性を欠くため, 軌道角運動量はいくつかの量子数ではない. その結果, 異なる軌道角運動量の波動関数の混成を考慮した固有状態を比較する必要がある⁸⁾. 専門的になるため詳細は割愛するが, この固有状態の散乱波動関数は無限遠での振る舞いを除いてリュードベリ電子の関数とほぼ完全に一致する.

NO のリュードベリ状態の分光実験では, 強い s-d 混成, および弱い s-f および d-f 混成が明らかにされてきた²⁴⁻²⁶⁾. ここで混成が観測されていない p 波に着目してみよう. 混成がないなら, 量子欠損は散乱位相と式 (11) で関係する. 表1に散乱位相と, 量子欠損の文献値²⁷⁾ との比較を示した ($p\pi$ 波からの相対値). 表から $p\sigma$ 波, $f\pi$ 波に関して予想値から $0.26, -0.16$ (rad) ずれていることがわかる. つまり, これまで同定されていなかった軌道混成が散乱波動関数に発見された²¹⁾. このことは同じ混成がリュードベリ状態の波動関数にもあることを示唆する. 軌道混成は, 電子が分子の形を認識していることを意味し, 量子化学の本質的な情報を含んでいる.

光電子異方性因子を時間とエネルギーの二次元でマッピングする新しい実験により, 分子固定系での光電子角度分布を再構築することに成功した. 光電子角度分布は散乱波動関数の部分波間の量子干渉で決定される物理量であるため, それらの位相差や混合に敏感である. リュードベリ状態の理解にも寄与する. フェムト秒時間分解光電子画像観

測法を用いた本手法を高速に変化する化学反応途上の分子に適用し、電子状態を明らかにすることは今後の大きな目標である。光電子分光で分子の電子状態、特に立体的な電子分布を明らかにするためには、散乱状態に対する理論計算の一層の発展も重要である。

文 献

- 1) E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura and A. Yagishita: "Angular distributions of $1s\sigma$ photoelectrons from fixed-in-space N_2 molecules," *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 359-362.
- 2) Y. Suzuki and T. Suzuki: "Determination of ionization dynamical parameters by time-resolved photoelectron imaging," *Mol. Phys.*, **105** (2007) 1675-1693.
- 3) J. Underwood and K. Reid: "Time-resolved photoelectron angular distributions as a probe of intramolecular dynamics: Connecting the molecular frame and the laboratory frame," *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 1067-1074.
- 4) P. R. Brooks: "Reaction of oriented molecules," *Science*, **193** (1976) 11-16.
- 5) B. Friedrich and D. R. Herschbach: "Spatial orientation of molecules in strong electric fields and evidence for pendular states," *Nature*, **353** (1991) 412-414.
- 6) T. Seideman: "Rotationally excited and molecular alignment in intense laser fields," *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 7887-7896.
- 7) H. Rudolph and V. McKoy: "Rotationally resolved photoelectron angular distributions in resonance enhanced multiphoton ionization of NO," *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 2235-2238.
- 8) H. Park and R. N. Zare: "Molecular-orbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy 1. formalism," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 4554-4567.
- 9) S. W. Allendorf, D. J. Leahy, D. C. Jacobs and R. N. Zare: "High-resolution angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy of NO: Partial wave decomposition of the ionization continuum," *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 2216-2234.
- 10) K. L. Reid, D. J. Leahy and R. N. Zare: "Complete description of molecular photoionization from circular dichroism of rotationally resolved photoelectron angular distributions," *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 3527-3530.
- 11) D. J. Leahy, K. L. Reid, H. Park and R. N. Zare: "Measurement of circular dichroism in rotationally resolved photoelectron angular distributions following the photoionization of $NO A^2\Sigma^+$," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 4948-4957.
- 12) H. Park and R. N. Zare: "Molecular-orbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy. 2. Ionization continuum of NO," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 4568-4580.
- 13) C. N. Yang: "On the angular distribution in nuclear reactions and coincidence measurements," *Phys. Rev.*, **74** (1948) 764-772.
- 14) K. Blum: *Density Matrix Theory and Applications*, 2nd ed. (Plenum, New York, 1996).
- 15) D. Dill and J. L. Dehmer: "Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method," *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 692-699.
- 16) ランダウ, リフシッツ: 量子力学1 (東京図書, 1983) p. 144.
- 17) T. Horio and T. Suzuki: "Multihit two-dimensional charged particle imaging system with real-time image processing at 1000 frames/s," *Rev. Sci. Instrum.*, **80** (2009) 013706.
- 18) R. L. Dubs, S. N. Dixit and V. McKoy: "Circular dichroism in photoelectron angular distributions from oriented linear molecules," *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 1249-1251.
- 19) T. Suzuki: "Femtosecond time-resolved photoelectron imaging," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **57** (2006) 555-592.
- 20) A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker: "Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen," *Rev. Sci. Instrum.*, **68** (1997) 3477-3484.
- 21) Y. Tang, Y.-I. Suzuki, T. Horio and T. Suzuki: "Molecular frame image restoration and partial wave analysis of photoionization dynamics of NO by time-energy mapping of photoelectron angular distribution," *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 073002.
- 22) M. J. Seaton: "Quantum defect theory," *Rep. Prog. Phys.*, **46** (1983) 167-257.
- 23) Z.-M. Wang and D. S. Elliott: "Determination of cross sections and continuum phases of rubidium through complete measurements of atomic multiphoton ionization," *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 3795-3798.
- 24) S. Fredin, D. Gauyacq, M. Horani, Ch. Jungen, G. Lefevre and F. Masnou-Seeuws: "s and d Rydberg series of NO probed by double resonance multiphoton ionization: Multichannel quantum defect analysis," *Mol. Phys.*, **60** (1987) 825-866.
- 25) E. Miescher and K. P. Huber: "Electronic spectrum of the NO molecule," *International Review of Science, Physical Chemistry, Series Two*, 3 (Butterworths, London, 1976) pp. 37-73.
- 26) S. Pratt, Ch. Jungen and E. Miescher: "2-photon spectroscopy of Rydberg states of NO," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 5971-5981.
- 27) E. Miescher: "High-resolution absorption-spectrum of nitric oxide (NO) in region of 1st ionization limit," *Can. J. Phys.*, **54** (1976) 2074-2092.

(2010年12月9日受理)