

学位論文

同時計測運動量画像分光法による分子の  
内殻光電離ダイナミクスの研究

Molecular inner-shell photoionization dynamics  
studied by momentum imaging spectroscopy

平成 16 年 12 月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

穂坂 綱一



## 要旨

単純な分子の内殻光電離ダイナミクスを研究するために、運動量画像同時計測分光装置 (CO-VIS) を製作した。まず最初に、対象としたエネルギー領域で電気双極子近似が成立することを、CO-VIS による高精度の角度分布測定で検証した。その結果を踏まえ、開殻である NO 分子、反転対称性を持つ CO<sub>2</sub> 分子、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子の分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) 測定によって、それらの分子の内殻光電離ダイナミクスを明らかにした。

NO 分子の N1s 光電離で生成する 2 つのイオン状態 <sup>3</sup>Π, <sup>1</sup>Π 状態のそれぞれに対し、光電離部分断面積を測定した。それぞれの部分断面積に現れる形状共鳴のエネルギー位置から、NO 分子 N1s 形状共鳴では光電子-束縛電子間の交換積分の大きさが束縛電子間の交換積分の大きさと同程度であることを明らかにした。その形状共鳴で <sup>3</sup>Π 状態と <sup>1</sup>Π 状態への光電離について MF-PAD を測定し、光電離の遷移行列要素を決定した。遷移行列要素の比較から、2 つの形状共鳴では光電子の角運動量の混合の仕方が異なることを明らかにした。

分子の対称性低下が光電離ダイナミクスに及ぼす影響を解明するために、反転対称性を持つ CO<sub>2</sub> 分子について、光電子・O<sup>+</sup> イオン・CO<sup>+</sup> イオンの三重同時計測により MF-PAD を測定した。C1s 光電離では、内殻ホール状態で電子状態の対称性は低下せず、その MF-PAD は反転対称性を持つことが確認された。これに対し、O1s 光電離では、MF-PAD は反転対称性を持たなかった。O1s 光電子の MF-PAD に反転対称性の低下が観測されたことは、三重同時計測によって、内殻ホールが右の酸素にあるのか、左の酸素にあるのかを特定できたことを意味する。O1s 光電離では局在した内殻ホールを含む CO 結合が伸長したために、解離イオン対から内殻ホールの位置の情報を特定できたとの解釈を与えた。

C1s 軌道間の距離が近く、 $1\sigma_g^{-1}$  と  $1\sigma_u^{-1}$  が分離して観測されている C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子の C1s 軌道について、C1s 光電子・解離イオン・解離イオン三重同時計測によって MF-PAD を測定した。その結果、3 つの解離チャンネル (CH<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + H, CH<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>, および H + C<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + H) で MF-PAD パターンに反転対称性の低下を発見した。MF-PAD に反転対称性の低下が観測されたことは、三重同時計測によって、内殻ホールが右の炭素にあるのか、左の炭素にあるのかを特定できたことを意味する。分子構造変形の観測されていない C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離では、局在した内殻ホールの Auger 崩壊過程が解離チャンネルに影響を与えたために解離イオン対から内殻ホールの位置の情報を特定できたとの解釈を与えた。

## Abstract

Coincidence velocity-map imaging spectrometer(CO-VIS) has been constructed for inner-shell photoionization dynamics of simple molecules. First, the electric dipole approximation has been verified with high accuracy photoelectron angular distribution measurement by CO-VIS. Second, inner-shell photoionizaion dynamics on NO with open shell molecule have been studied by measuring molecular frame photoelectron angular distribution(MF-PAD)s. Third, inner-shell photoionizaion dynamics on CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> with inversion symmetry have been clarified by measuring MF-PADs.

N1s partial photoionization cross sections of NO leading to the  $^3\Pi, ^1\Pi$  ionic states have been measured in the shape resonance region. These spectra show the strong exchange interactions between photoelectron and other electrons. Dipole matrix elements of NO leading to the  $^3\Pi, ^1\Pi$  ionic states are determined from N1s MF-PADs. These dipole matrix elements reveals the channel dependent partial wave mixing of photoelectrons by strong exchange interaction.

The symmetry lowering occurs in inner-shell photoionization of CO<sub>2</sub> with inversion symmetry. This symmetry lowering has been explained by quasi-Jahn-Teller effects in which quasi-degenerate electronic states ( $1\sigma_g^{-1}, 1\sigma_u^{-1}$ ) and non-totally symmetric vibrational modes are coupled vibronically. To elucidate the dynamics of vibronic coupling, O1s MF-PAD of CO<sub>2</sub> molecule are measured by photoelectron - O<sup>+</sup> - CO<sup>+</sup> triple coincidence. O1s MF-PAD does not show inversion symmetry. This result implies that molecular symmetry at the instant of photoionization is lowered. The observation of this symmetry lowering by triple coincidence measurement has been explained by the determination of core hole localized atom.

Dissociation channel selected C1s MF-PAD of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> are measured by photoelectron - fragment ion - fragment ion triple coincidence. Inversion symmetry of C1s MF-PAD are lowered in CH<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + H, in CH<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>, and in H + C<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + H. This result implies that molecular symmetry at the instant of photoionization is lowered. The observation of this symmetry lowering by triple coincidence measurement has been explained by the determination of core hole localized atom.

# 目次

|              |                                 |           |
|--------------|---------------------------------|-----------|
| <b>第 1 章</b> | <b>序論</b>                       | <b>1</b>  |
| 1.1          | 分子の光電離ダイナミクスの研究                 | 1         |
| 1.2          | 分子の内殻光励起・光電離の特徴                 | 3         |
| 1.2.1        | 内殻光吸収スペクトル                      | 3         |
| 1.2.2        | 形状共鳴の解釈                         | 5         |
| 1.2.3        | 内殻ホールの局在性                       | 8         |
| 1.2.4        | 内殻励起状態の崩壊過程                     | 10        |
| 1.3          | MF-PAD による内殻光電離ダイナミクス研究の展開      | 11        |
| 1.4          | 本研究の概要                          | 13        |
| <b>第 2 章</b> | <b>光電離の摂動論的記述</b>               | <b>29</b> |
| 2.1          | 電気双極子近似                         | 29        |
| 2.2          | 配向分子からの光電子の角度分布 (電気双極子近似)       | 30        |
| 2.2.1        | 配向分子からの光電子の角度分布の一般式             | 30        |
| 2.2.2        | 一般式の本実験配置への適用                   | 33        |
| <b>第 3 章</b> | <b>光電子・解離イオン同時計測運動量画像分光実験装置</b> | <b>39</b> |
| 3.1          | 序論                              | 39        |
| 3.2          | 運動量画像分光法における運動量ベクトルの決定          | 41        |
| 3.3          | 実験装置の設計・製作                      | 43        |
| 3.3.1        | 光源                              | 45        |
| 3.3.2        | 分子線源                            | 47        |
| 3.3.3        | 運動量画像分光器                        | 48        |
| 3.3.4        | 検出器                             | 53        |
| 3.3.5        | シグナルの読み出し                       | 59        |
| 3.4          | データ処理                           | 63        |
| 3.4.1        | ノイズからの信号抽出                      | 63        |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.4.2 | データ再構成 (data reconstruction)                     | 64  |
| 3.4.3 | 運動量保存則を用いた単一イベントの選択                              | 65  |
| 3.4.4 | マルチバンチ運転時の MF-PAD の決定                            | 68  |
| 3.4.5 | 解析プログラム  | 70  |
| 3.5   | CO-VIS で測定した運動量画像の例                              | 71  |
| 3.5.1 | 原子の光電離過程の場合                                      | 71  |
| 3.5.2 | 分子の光電離過程の場合                                      | 73  |
| 3.5.3 | 電子状態が複数ある場合                                      | 76  |
| 第 4 章 | 光電子の角度分布測定による電気双極子近似の検証                          | 81  |
| 4.1   | 序論   | 81  |
| 4.2   | 光電子の角度分布の記述                                      | 82  |
| 4.3   | 実験手法   | 84  |
| 4.4   | Ne 原子の 1s 光電子の角度分布                               | 84  |
| 4.5   | N <sub>2</sub> 分子の N1s 光電子の角度分布                  | 85  |
| 4.6   | CO 分子の C1s 光電子の角度分布                              | 93  |
| 4.7   | まとめ  | 96  |
| 第 5 章 | NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果:光電離<br>部分断面積の測定      | 101 |
| 5.1   | 序論   | 101 |
| 5.2   | 理論的背景  | 103 |
| 5.3   | 実験   | 105 |
| 5.4   | 結果   | 106 |
| 5.5   | Appendix   | 112 |
| 第 6 章 | NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果:光電子<br>角度分布の測定       | 117 |
| 6.1   | 序論   | 117 |
| 6.2   | 実験   | 118 |
| 6.3   | 計算   | 119 |
| 6.4   | 実験結果   | 119 |
| 6.5   | 遷移行列要素の決定  | 120 |
| 6.6   | まとめ  | 123 |
| 第 7 章 | 配向 CO <sub>2</sub> 分子からの O1s 光電子の角度分布:対称性低下の直接観測 | 127 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 7.1   | 序論 . . . . .   | 127 |
| 7.2   | 実験方法 . . . . .   | 128 |
| 7.3   | 実験結果と議論 . . . . .  | 129 |
| 第 8 章 | 解離チャンネルを選別した配向 $C_2H_2$ 分子からの C1s 光電子の角<br>度分布 . . . . . | 141 |
| 8.1   | 序論 . . . . .   | 141 |
| 8.2   | 実験手法 . . . . .   | 142 |
| 8.3   | 実験結果 . . . . .   | 143 |
| 8.4   | 議論 . . . . .   | 147 |
| 第 9 章 | まとめ . . . . .  | 157 |
| 付録 A  | 光電離ダイナミクス研究の現状 . . . . .                                 | 159 |
| 付録 B  | 2 次元射影像からの 3 次元分布の再構成 . . . . .                          | 163 |
| B.1   | Peeling 法 . . . . .                                      | 164 |
| B.2   | 分子軸と偏光ベクトルが直交する場合の Peeling 法の拡張 . . . . .                | 167 |
| 付録 C  | リストデータ解析プログラム . . . . .                                  | 169 |
| C.1   | 使用法 . . . . .  | 169 |
| C.2   | 各ファイルの内容 . . . . .                                       | 170 |
| C.2.1 | 設定ファイル (Conf.txt) . . . . .                              | 170 |
| C.2.2 | テキスト出力ファイル . . . . .                                     | 175 |
| C.2.3 | 解析結果ファイル . . . . .                                       | 175 |
| C.3   | 解析パラメータの決定 . . . . .                                     | 176 |
| 付録 D  | 角度分解 光電子・解離イオン同時計測法 . . . . .                            | 177 |
| D.1   | 45° 入射平行平板型分析器の改良 . . . . .                              | 177 |
| D.1.1 | Afocal zoom 静電レンズ . . . . .                              | 177 |
| D.1.2 | 2 次元位置敏感型検出器 . . . . .                                   | 179 |
| D.2   | データ収集システム . . . . .                                      | 180 |
| D.3   | 解析プログラム . . . . .  | 180 |
| D.4   | ARPEPICO 測定の例 . . . . .                                  | 183 |



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 分子の光電離ダイナミクスの研究

分子の光電離ダイナミクスに関する研究の多くは、原子に関する光電離ダイナミクスの研究の考え方を基にしている<sup>1,2</sup>。原子の光電離ダイナミクスの研究において、チャンネル間相互作用・量子欠損解析・ポテンシャル障壁現象などの多くの鍵となる考えが発達してきている<sup>3</sup>。しかし、分子の光電離過程を解明するためには、さらに基本となる考えや技術が必要となる。特に、多中心分子場の異方性および回転振電モード間の相互作用は、分子独自の重要な概念である。分子の光電離ダイナミクスの研究において多くの成果を挙げているアプローチや手法は、Dehmer らによって 1983 年に以下の 3 つに分類されている<sup>1</sup>。

1. VUV から X 線領域までの幅広いエネルギー領域における光電離全断面積の測定<sup>4,5</sup>。このアプローチにより、分子の振動子強度分布に現れる現象の多様性についての考察がなされてきた。
2. 基本的な分子の光電離断面積スペクトルに現れる構造<sup>6-17</sup>の詳細についての研究。具体的には、形状共鳴および Cooper 極小・自動イオン化共鳴状態がある。その解釈および起源について多くの研究が行われている<sup>18-111</sup>。
3. シンクロトロン放射光源の技術的進展により可能となった、原子・分子の 3 重微分断面積の測定<sup>18, 112-177</sup>。これは、励起波長・光電子エネルギー・光電子放出角を変数とした光電子の測定である。励起光が波長可変であることにより、興味を持たれるスペクトル構造およびその周辺での光電離を研究することが可能である。光電子エネルギーを分析することにより、個別の振電イオン化チャンネルを分離・選択することができる。光電子の角度分布を測定することにより、動的な情報を得ることが可能になる。

現在では光電離ダイナミクスの研究は、Dehmer らの分類を超えた第 4 の段階に進展している。Dehmer および Dill が理論的な研究をおこなった空間配向分子からの光電子角度分布<sup>178</sup>(分子座標系における光電子の角度分布 MF-PAD) がそれである<sup>179-189</sup>。第 3 の段階における光電子の角度分布は、実験室系での光電子の角度分布 (LF-PAD) であった。ランダムに配向した分子のアンサンブルである LF-PAD は、ひとつの非対称パラメータ  $\beta$  で表現され、光電離ダイナミクスに関する多くの情報はその中に畳み込まれている。しかし、MF-PAD はその限りではない。MF-PAD を解析することによって、光電離のダイナミカルパラメータ (電気双極子遷移行列要素と位相差) を実験的に決定することができる。現在では MF-PAD 測定は、分子の光電離ダイナミクスの研究に欠くことのできない研究手法となっている。MF-PAD 測定による分子の光電離ダイナミクスの研究状況は付録 A の表 A.1 にまとめた。

価電子光電離ではレーザー光を利用した 2 光子過程の研究が盛んである<sup>190, 191</sup>。共鳴多光子イオン化 (REMPI) と光電子分光 (PES) を組み合わせた REMPI-PES によって、励起状態分子の分子内振動再分配 (IVR)、内部転換 (IC) ダイナミクスに関する先駆的な研究が行われている<sup>192-194</sup>。また、Zare とその共同研究者によって NO 分子の (1+1')REMPI 過程の光電子の角度分布が測定されている<sup>195-198</sup>。振動回転状態を特定した光電子角度分布 (LF-PAD) の解析によって光電離の遷移モーメントが決定されている。

励起状態を生成する光と、光電離する光の遅延時間を制御した REMPI-PES は時間分解光電子分光 (TRPES) と呼ばれ、励起状態分子ダイナミクスの実時間観測が行われている。TRPES による研究対象は初期の禁制遷移のダイナミクスから<sup>199-201</sup>、短パルス光源の進展に伴い、より高速な分子回転、分子振動、分子解離に拡張されていった。Zewail とその共同研究者により Pump - Probe LIF 実験で研究された振動核波束の実時間ダイナミクス<sup>202-204</sup>の研究は、TRPES でも行われている<sup>205-208</sup>。また、TRPES を用いて、水素移動反応<sup>209-212</sup>、分子二量体の解離反応<sup>213</sup>、負イオンの解離反応<sup>214-218</sup>、負イオンクラスターの解離反応<sup>219-223</sup>、負イオンクラスターの溶媒への電荷移動反応<sup>224-227</sup>などが研究されている。負イオンクラスターの溶媒和・電荷移動反応の研究では、予め質量選別器でクラスターの大きさを選別した TRPES の測定が測定されている<sup>228-230</sup>。

静電光学系と画像検出技術の進展に伴い TRPES の画像測定が行われ始め、エネルギー分布・角度分布が同時に測定されている<sup>231-233</sup>。フェムト秒 Pump-Probe 光電子のエネルギー分布・角度分布に関しては、Takatuska、Makoy とその共同研究者によって理論計算が行われている<sup>234-237</sup>。Suzuki とその共同研究者は様々な遅延時間で NO 分子の (1+1')REMPI による LF-PAD を測定し、その解析により光電離

の遷移モーメントを決定している<sup>233</sup>。分子励起状態を詳細に研究するために、同時計測法と組み合わせた TRPES 測定も始められ、クラスターサイズを選別した TRPES<sup>238-241</sup>、解離生成物を選別した TRPES<sup>242</sup>が測定されている。解離イオンの放出方向を特定することによって、解離座標に対する光電子の角度分布も測定されている<sup>243, 244</sup>。また、分子配向を選別する手法としては、同時計測や多光子過程以外にも六極電場が利用されている<sup>245</sup>。

## 1.2 分子の内殻光励起・光電離の特徴

### 1.2.1 内殻光吸収スペクトル

典型的な 2 原子分子である  $N_2$  分子の  $N1s$  領域の光吸収スペクトル<sup>246</sup>を図 1.1 に示す。左図が光吸収スペクトルの全体像、右図が各構造の拡大図である。最も低エネルギー側に  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移に基づく強い吸収構造がある。それより高エネルギー側には、イオン化しきいに収斂する Rydberg 系列がある。イオン化しきいよりも高エネルギー側には、2 電子励起に起因する複雑な微細構造が現れる。さらに、高エネルギー側に、形状共鳴 (shape resonance) による幅広い吸収増大が現れる。

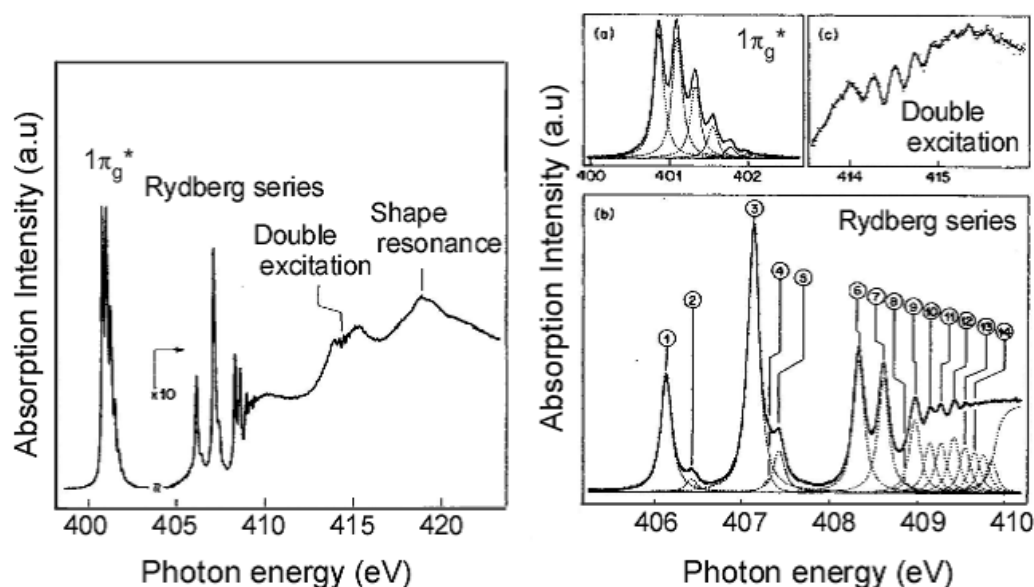


図 1.1 C. T. Chen et al. による  $N_2$  分子の高分解能  $N K$  殻吸収スペクトル<sup>246</sup>。

### $\pi^*$ 励起状態

$\text{N}_2$  分子の最低非占有軌道 (LUMO) は  $1\pi_g^*$  分子軌道 である。 $1\pi_g^*$  分子軌道は、 $2p_{x,y}$  原子軌道から構成され、分子軸と直交方向にできる節によって弱い反結合性を持つ。 $1\pi_g^*$  軌道の反結合性により励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は影響を受け、基底状態よりも結合距離が伸長している。このため、 $\pi^*$  励起状態ではいくつかの振動準位が観測されている。幾つかの分子に関して、振動構造が分離されたスペクトルから分子の内殻励起状態の安定構造の議論が可能になり、Franck-Condon 領域のポテンシャルエネルギー曲面の詳細が明らかになりつつある<sup>254, 255</sup>。Adachi らの測定した幾つかの 3 原子分子の対称性分離イオン収量スペクトル測定では<sup>247, 248</sup>、 $\pi^*$  励起状態から偏光ベクトルに平行な方向にもイオンが放出されている<sup>249, 250</sup>。この結果は、 $\pi^*$  励起に伴う Renner-Teller 効果によって、分子が屈曲した事を示している。

### Rydberg 系列

Rydberg 励起状態は、水素原子的に +1 価の核を感じて運動しているように近似される状態である。このような近似が成立するのは、軌道半径が大きいために、核の電荷はその他の電子によって遮蔽されるためである。Rydberg 励起状態は、主量子数  $n$  が大きい極限では、1 価イオンに収斂する。Rydberg 電子は分子イオンコアに影響を与えないため、Rydberg 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は、収斂先のイオン化状態のものとみなせる。 $\text{N}_2$  分子では  $1s(1\sigma_g, 1\sigma_u) \rightarrow n\sigma_g, np\sigma_u, np\pi_u, nd\pi_u$  系列が観測されている。 $nd\sigma_g$  系列は確認できるほどの強度を持っていない<sup>253</sup>。Rydberg 状態でも、 $\pi^*$  状態同様に振動構造が分離されたスペクトルから分子の内殻励起状態の安定構造の議論が行われている<sup>254, 255</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$  分子の Rydberg 系列では、 $8\sigma^*$  軌道との Rydberg-原子価混合によって遷移強度の増大が報告されている<sup>250</sup>。また、 $\text{CO}_2$  分子の Rydberg 遷移では、振電相互作用に伴う禁制遷移の励起が測定されている<sup>251, 252</sup>。

### 2 電子励起状態

$\text{N}_2$  分子に観測されている 2 電子励起状態は、 $1s^{-1} \text{ val.}^{-1} 1\pi_g^{*1} \text{ Ryd.}^1$  (val. は原子価性の  $1\pi_u$  あるいは  $3\sigma_g$  軌道、Ryd. は Rydberg 軌道を表す) と表される<sup>112</sup>。つまり、 $1s^{-1} \text{ val.}^{-1} 1\pi_g^{*1}$  で表される shake-up イオン化状態に収斂する Rydberg 系列がこの領域に観測されている。このような shake-up イオン化状態は、 $1\pi_g^*$  電子の影響により振動励起をとまなう可能性が高い。さらに、Rydberg 系列のメンバーが重なり合う可能性もあり、複雑な構造を示している。shake-up イオン化状態に収斂する

Rydberg 系列の一部は Coulomb 相互作用によって  $1s^{-1} \text{ val.}^1$  状態に自動イオン化する。この 2 電子励起状態からの自動イオン化過程は散乱過程における Feshbach 共鳴に相当する。

連続状態に現れる 2 電子励起状態、形状共鳴の研究は遅れており、1970 年代から放射光専用光源の出現までの間、Wight および Brion により行われた電子エネルギー損失分光 (Electron energy loss spectroscopy: EELS) による内殻スペクトルの測定が唯一のものであった<sup>6-9</sup>。当時は、イオン化しきい以上に現れる構造はすべて多電子励起によるものと考えられていた。

多電子励起状態と本質的に 1 電子過程である形状共鳴を識別して観測する試みは、内殻共鳴光電子分光の手法を用いて Bradshaw とその共同研究者により系統的に研究された。その基本となるアイデアは、 $1s$  光電子とサテライトの部分断面積測定、および 2 電子励起状態から傍観型 Auger 過程により放出される電子の観測によって、2 電子励起状態の電子配置を決定するという考えである ( $\text{N}_2$ <sup>112, 114, 122</sup>、 $\text{CO}$ <sup>120, 124</sup>、 $\text{O}_2$ <sup>116</sup>、 $\text{CH}_4$ <sup>121</sup>、 $\text{CO}_2$ <sup>115, 123, 124</sup>、 $\text{C}_2\text{H}_{2n}$ <sup>113, 117-119</sup>)。それらの研究により、いくつかの分子に関して 2 電子励起に起因する構造に帰属が与えられている。また、多電子励起過程の理論計算も進められている<sup>256</sup>。

### 形状共鳴

$\text{N}_2$  分子で観測されている形状共鳴は、分子軌道法の観点からは  $1s \rightarrow 3\sigma_u^*$  遷移に基づく擬束縛励起状態であると解釈される。 $3\sigma_u^*$  軌道は強い反結合性を持ち、そのポテンシャル形状は解離的である。形状共鳴は解離的な擬束縛状態であるために、連続状態に幅広い構造として観測される。散乱理論に基づく、軌道角運動量  $\ell=3$  の光電子の有効ポテンシャルによる一時的なトラップと理解されている。

### 1.2.2 形状共鳴の解釈

#### 分子軌道理論に基づく形状共鳴の解釈<sup>257</sup>

基底状態において  $N$  電子で満たされた分子軌道の波動関数とエネルギーは、Hartree-Fock 法によって得ることができる。励起状態に関する波動関数を得るためには、対象とする励起電子配置に関する個別の計算を行なう必要がある。しかし実際には、それぞれの終状態についての個別の計算は手間がかかる作業であり、Hunt と Goddard<sup>258</sup> により提案された近似法を用いることが一般的である。この方法では、外側の励起された電子が分子イオンに与える影響を無視している。つまり、軌道  $\phi_i$  から電子が取り除かれた  $(N-1)$  電子系の静電交換ポテンシャルが存在し、その静電交換ポテンシャルの影響により励起電子の振る舞いが決定され则认为る。

このように近似して求めた空軌道は、一般的には改良仮想軌道 (**Improved Virtual Orbital; IVO**) と呼ばれており、その軌道エネルギーは、励起状態の項値に対応している。軌道エネルギーが負の値を示す軌道は、束縛励起状態に関する近似的な軌道である。一方、最小基底の範囲においても、軌道エネルギーが正の値を示す軌道が現れることがある。その場合、この軌道は連続状態にある擬束縛的な軌道を近似している。

**IVO** 法は本質的に束縛状態について成立する考え方であり、連続状態に現れるスペクトル構造を定量的に解析できる手法ではない。そこで、**Langhoff** らにより、分子軌道理論の観点から出発し、連続状態のスペクトル構造を説明するための方法が提案されている<sup>259-262</sup>。その方法では、**Stieltjes-Tchebycheff** モーメント理論の手法を用いることにより、基底および励起状態における有限数の **MO** を用いて計算された離散断面積を滑らかにつなぐことができ、連続状態の断面積が得られる。**IVO** 軌道の使用と平滑化の手順により、適切な連続関数の構成 (規格直交化・束縛条件) に伴う困難を避けている。この方法では量子化学的な手順を用い、散乱理論に基づいた **X $\alpha$ -MS** 法よりも、高い精度の静電交換ポテンシャルを構成することができる。この方法により得られる軌道を **Stieltjes-Tchebycheff** 分子軌道 (**ST-MO**) と呼んでいる。連続状態中の吸収の増大を引き起こす **ST-MO** の形状・エネルギーは **IVO** の形状・軌道エネルギーとよく一致することが示されている。したがって、**IVO** は粗い近似の基で連続状態に埋もれた共鳴での波動関数を表しているといえる。

### 散乱理論に基づく形状共鳴の解釈<sup>1</sup>

分子ポテンシャル場において、特定の軌道角運動量  $\ell$  を持つ光電子は遠心力ポテンシャルと **Coulomb** ポテンシャルの競合によって”遠心力障壁”を持つ。その障壁は自由に振舞おうとする電子をある特定の方向で遮り、分子の大きさ程度の空間内に電子を捕捉する。このポテンシャル障壁による光電子の一時的な擬束縛状態が形状共鳴であり、光電子は最終的には、その障壁を通り抜けて放出される。

分子の形状共鳴は一電子のポテンシャル障壁による多重散乱として理解されている。光電離で放出される光電子が感じる有効ポテンシャルは、分子領域の内部および外部にあるポテンシャルの井戸からなる二極小ポテンシャルを形づくる。図 1.2 に光電子が感じる有効ポテンシャルを概略的に示す<sup>263</sup>。横軸は中心 (質量中心) からの距離  $r$  を表す。有効ポテンシャルが、小さい  $r$  でポテンシャルの井戸を作り、中間領域に障壁を作る。そして、さらに大きい  $r$  で再びポテンシャルの井戸を作る。内側の井戸は外殻電子による遮蔽を受けた核のクーロン引力により作られる。つまり、この領域に内殻軌道の電子密度が高い領域がある。障壁を作る正のポテンシャルは主に遠心力ポテンシャルにより作られる。ポテンシャル障壁は遠心力によ

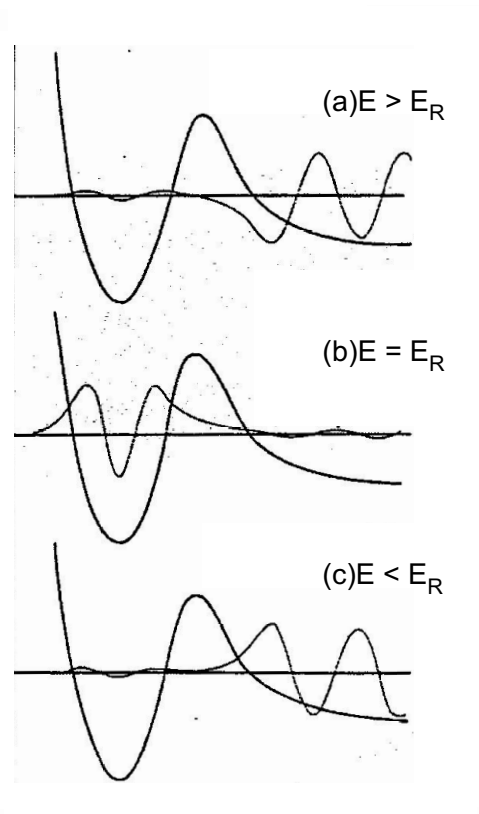


図 1.2 1 電子有効ポテンシャル上での、1 中心部分波展開した波動関数<sup>263</sup>。

る斥力と静電力による引力の兼ね合いにより作られ、一般には静電力よりも遠心力が支配的な分子周縁部に作られる。似た障壁は原子場における  $f$  部分波や  $d$  部分波に見られる。しかし、分子における共鳴の特徴は、分子のクーロン力が及ぶ領域が空間的に広いので、原子よりも高い軌道角運動量が寄与する可能性が指摘される。外部の井戸は分子領域の外に作られる。この領域では分子イオンによるクーロンポテンシャル ( $\sim r^{-1}$ ) が、遠心力ポテンシャル ( $\sim r^{-2}$ ) よりも再び優位になる。

図 1.2 の波動関数に注目すると、光電子の波動関数にポテンシャル障壁の効果を見ることができる。形状共鳴よりも低いエネルギー  $E \leq E_R$  (図 1.2 c) では、内部の井戸は準安定状態を保持していない。波動関数は障壁のところで振幅を正に転じて、内部の井戸領域よりも大きな振幅をもって外部の井戸に出てくる。この波動関数は本質的には外部の井戸に作られているといえる。そして、 $E = E_R$  (図 1.2 b) で内部の井戸が準安定状態を保持する。波動関数は障壁のところで指数関数的に減少する。障壁の外部において弱い振幅しかもたない。つまり、仮に障壁が  $r \rightarrow \infty$  広げられたら、このエネルギー位置には束縛状態が存在することになる。このポテンシャル障壁は位相差を  $\pi$  ラジアン急激に変化させ、 $E_R$  近辺のエネルギーで振幅を

増大させる。共鳴のエネルギー幅は準安定状態の寿命と関係し、また、位相差の上昇に関係する。 $E \geq E_R$  (図 1.2 a) では、もはや束縛状態の特性がなくなり、再び外部井戸での固有関数になる。

これらから光吸収スペクトルの構造を説明することができる。つまり、 $E \sim E_R$  での内部井戸での波動関数の振幅の増大は、主に内部井戸の領域に密度をもつ始状態との重なりが大きくなる。逆に障壁のトップよりも低いエネルギーでは、内部の振幅は障壁がない場合と比べて振幅が減少する。これが光吸収スペクトルの振動子強度の大きな変調を引き起こしている。また、形状共鳴における位相差の急激な増加は光電子の角度分布に影響を及ぼすと考えられる。付け加えると、形状共鳴において作られる内部井戸での固有関数は、分子領域に局在している。そのため、形状共鳴がしばしば気相だけでなく凝縮系でも観測されている。

### 1.2.3 内殻ホールの局在性

分子の内殻軌道は化学結合にほとんど関与せず、原子軌道の特徴を強く残している。一方で、電子状態を記述する正準分子軌道は原子軌道の線形結合で表される。原子軌道ホール状態と分子軌道ホール状態のどちらが、内殻ホール状態をより明確に記述できるのかは自明ではない。このため、計算化学の分野ではこの問題に関する議論が続けられている。Kosugi はそれぞれの原子に局在した分子軌道  $\phi_L, \phi_R$  を原子軌道  $\chi_L, \chi_R$  とその重なり積分  $S = \langle \chi_L | \chi_R \rangle$  を用いて以下のように表現している<sup>268, 269</sup>。

$$\phi_L = \chi_L - S\chi_R/2 \quad (1.1)$$

$$\phi_R = \chi_R - S\chi_L/2 \quad (1.2)$$

この分子軌道  $\phi_L, \phi_R$  を用いると、内殻ホールの局在した等核二原子分子の波動関数は以下ようになる。

$$\Psi_L = \|\phi_L^1 \phi_R^2\| \quad (1.3)$$

$$\Psi_R = \|\phi_L^2 \phi_R^1\| \quad (1.4)$$

反転対称性を持つ空軌道  $1\sigma_g^{-1}, 1\sigma_u^{-1}$  状態は、 $\Psi_L, \Psi_R$  により以下のように記述される。

$$\Psi_g = \frac{\Psi_L + \Psi_R}{\sqrt{2 + 2 \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle}} \quad (1.5)$$

$$\Psi_u = \frac{\Psi_L - \Psi_R}{\sqrt{2 - 2 \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle}} \quad (1.6)$$

この  $1\sigma_g^{-1}$ 、 $1\sigma_u^{-1}$  状態の固有エネルギーは以下のように表される。

$$E(\Psi_g) = \frac{\langle \Psi_L | H | \Psi_L \rangle + \langle \Psi_L | H | \Psi_R \rangle}{1 + \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle} \quad (1.7)$$

$$E(\Psi_u) = \frac{\langle \Psi_L | H | \Psi_L \rangle - \langle \Psi_L | H | \Psi_R \rangle}{1 - \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle} \quad (1.8)$$

また、Hartree-Fock の一電子軌道理論に基づいた分子軌道 (MO) は以下のように反転対称性を持っている。

$$\phi_g = \frac{\chi_L + \chi_R}{\sqrt{2 + 2 \langle \chi_L | \chi_R \rangle}} \quad (1.9)$$

$$\phi_u = \frac{\chi_L - \chi_R}{\sqrt{2 - 2 \langle \chi_L | \chi_R \rangle}} \quad (1.10)$$

このように対称性に対応した分子軌道  $\phi_g$ 、 $\phi_u$  を用いると、内殻ホール状態の波動関数は以下のように記述される。

$$\Psi_g^{MO} = \|\phi_g^1 \phi_u^2\| \quad (1.11)$$

$$\Psi_u^{MO} = \|\phi_g^2 \phi_u^1\| \quad (1.12)$$

$\Psi_g^{MO}$ 、 $\Psi_u^{MO}$  は価電子がない場合には  $\Psi_g$ 、 $\Psi_u$  と完全に一致する。しかし、 $\Psi_g^{MO}$ 、 $\Psi_u^{MO}$  を用いた固有エネルギーの計算は、内殻ホール生成に伴う価電子再配列の効果をうまく取り込むことができない。そのため、Hartree-Fock の一電子軌道描像では内殻ホールの局在した波動関数  $\|\phi_L^1 \phi_R^2\|$ 、 $\|\phi_L^2 \phi_R^1\|$  を用いた方がより安定な解が得られる。

Kosugi は反転対称性を持つ幾つかの分子で  $1\sigma_g^{-1}$ 、 $1\sigma_u^{-1}$  状態のエネルギー差  $\Delta E$  の大きさを計算している<sup>269</sup>。そこでは、内殻軌道同士の重なり積分が無視できるため、内殻軌道と価電子軌道の重なり積分の寄与が大きい。その計算では、三重結合で結合距離が短い  $N_2$  分子と  $C_2H_2$  分子のみが実測可能な 100meV 程度の  $\Delta E$  を持ち、光電子スペクトルで実測された  $\Delta E$  をよく再現している。代表的な分子の  $\Delta E$  の計算値と実験値を表 1.1 に示す。

電子状態の反転対称性と内殻ホールの局在性とは関連付けた議論が Nordgren とその共同研究者によって、X 線共鳴発光の解釈でなされている<sup>274</sup>。 $O_2$  分子の X 線共鳴発光実験では禁制遷移への発光は観測されない。局在した内殻軌道が励起されれば、パリティの選択則が破れ禁制状態への共鳴発光が観測されるはずだと考え、この実験結果を非局在化した内殻ホールとして解釈している。しかし、禁制状態への共鳴発光は電子状態の対称性の問題であり、内殻ホールの局在性・非局在性とは関係がない。

表 1.1 代表的な分子の  $1\sigma_g^{-1}$ 、 $1\sigma_u^{-1}$  状態のエネルギー差  $\Delta E$  の計算値と実験値。酸素分子の HF 解の値は基底状態  $^3\Sigma$  の HF 解より、 $^4\Sigma$ 、 $^2\Sigma$  の値は CI 計算によるイオン化状態より評価している。

| Sample                        | hole              | 計算 <sup>269</sup><br>(meV) | $\hbar/\Delta E$<br>(fs) | 実験<br>(meV)             |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| N <sub>2</sub>                | N1s               | 96.3                       | 6.8                      | 97 <sup>271</sup>       |
| O <sub>2</sub>                | O1s(HF)           | 25.6                       | 26                       |                         |
|                               | O1s( $^4\Sigma$ ) | 29.6                       | 22                       |                         |
|                               | O1s( $^2\Sigma$ ) | 4.4                        | 150                      |                         |
| F <sub>2</sub>                | F1s               | 6.5                        | 100                      | 105 <sup>272, 273</sup> |
| CO <sub>2</sub>               | O1s               | 1.5 <sup>270</sup>         | 440                      |                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C1s               | 104.6                      | 6.3                      |                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C1s               | 45.1                       | 15                       |                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C1s               | 15.8                       | 42                       |                         |

#### 1.2.4 内殻励起状態の崩壊過程

内殻光電離で生成した内殻ホールは価電子によって埋められ、余分なエネルギーで他の価電子が電離される。この Auger 崩壊の寿命は  $\sim 10$ fs 程度である。したがって、光吸収スペクトル・光電子スペクトルはその寿命によるスペクトルの広がりを持つ。代表的な分子のイオン化エネルギーを付録 A の表 A.2 に、内殻ホールの寿命を表 A.3 に示す。

Auger 崩壊で生成する二価イオン状態はクーロン反発によって解離性のポテンシャルを持つ。したがって、内殻光電離から解離までの時間 ( $\sim 10$ fs) は、分子回転周期 ( $\sim 10$ ps) と比べ十分に速い。その結果、解離イオンの放出方向は光電離時の分子配向を保持している。この特徴を利用して、角度分解解離イオン収量スペクトル (ARPIS) から、電子状態の対称性を分離した光吸収スペクトルを得ることができる<sup>247–252</sup>。分子軸が偏光ベクトルと平行な光励起 (parallel transition) では軌道角運動量の分子軸に対する射影成分  $\Lambda$  は変化せず、直交した光励起 (perpendicular transition) では  $\Lambda$  が  $\pm 1$  の変化をすることを利用している。直線偏光の偏光ベクトルに対して平行方向に放出された解離イオンの収量は  $\Lambda = 0$  の遷移部分断面積に比例し、直交方向に放出された解離イオンの収量は  $\Lambda = \pm 1$  の遷移部分断面積に比例する。解離イオン収量の励起エネルギー依存性を測定することで、光学遷移の対

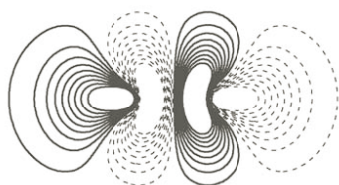
称性を分離した吸収スペクトルは測定される。

また、光電子の角度分布を、特定の方向に放出された解離イオンと同時計測で測定することにより、分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) を得ることができる<sup>179</sup>。MF-PAD 測定の具体的な手順は第 3 章及び付録 D に示す。

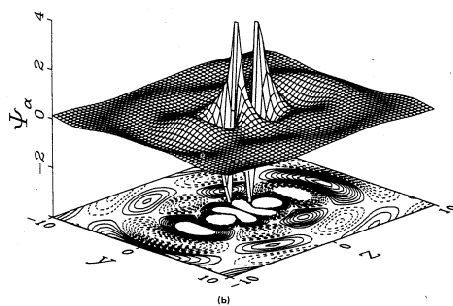
### 1.3 MF-PAD による内殻光電離ダイナミクス研究の展開

MO 理論、散乱理論による予測と比較しうる実験が Yagishita とその共同研究者によって行われ、形状共鳴ダイナミクスの研究が進展した<sup>179, 264</sup>。1989 年には、 $N_2$  分子の  $N1s$  対称性分離光吸収スペクトル測定によって、形状共鳴状態が  $\Sigma$  対称性をもつことが確認された<sup>265, 266</sup>。1995 年には、光電子と解離イオンの同時計測により、分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) が測定されている<sup>186, 187</sup>。Shigemasa らが発表した  $N_2$  分子  $N1s$  光電離の MF-PAD を図 1.3c に示す。 $N_2$  分子の形状共鳴は Rescigno と Langhoff により ST-MO(Stieltjes-Tchebycheff 分子軌

(a)  $N_2$   $3\sigma_u^*$  Antibonding orbital



(b)  $N_2$  Resonant  $\sigma_u^*$   $\ell=3$  Eigenchannel wavefunction



(c)  $N_2$   $N1s$  PAD at  $\sigma_u^*$  shape resonance

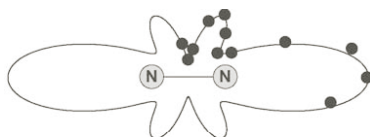


図 1.3  $N_2$  分子の (a)  $3\sigma_u^*$  分子軌道<sup>179</sup>、(b) 軌道角運動量  $\ell = 3$  を持つ光電子の波動関数<sup>33</sup>、及び (c) 配向  $N_2$  分子からの光電子角度分布<sup>179</sup>。

道計算) が行われ  $3\sigma_u^*$  非占有分子軌道への遷移に帰属されている<sup>40</sup>。図 1.3a に Kosugi の計算した  $3\sigma_u^*$  非占有分子軌道を示す<sup>179</sup>。また、Dehmer と Dill は MS-X $\alpha$ (Multiple Scattering X $\alpha$ ) 計算から  $\sigma_u^*$  チャンネルの  $\ell = 3$  Eigenchannel wave function が共鳴を起こすことを示した<sup>20</sup>。図 1.3b に MS-X $\alpha$  計算により導かれた形状共鳴位置での  $\sigma_u^*$  チャンネルの  $\ell = 3$  Eigenchannel wave function を示す<sup>33</sup>。この波動関数は軌道角運動量の量子数  $\ell$  で表される関数を、分子内部から遠方まで保存される量  $\alpha$  で表される関数 (Eigenchannel wave function) に変換している。 $\ell = 3$  Eigenchannel wave function とは軌道角運動量  $\ell = 3$  の部分波が支配的な関数を意味する。これらの  $N_2$  分子の  $\sigma_u^*$  形状共鳴に関する実験、分子軌道計算 および MS-X $\alpha$  計算の結果は以下の 2 点で定性的に一致している。

- 形状共鳴が  $\sigma$  対称性であること。
- 3 つの節を持つ構造であること。

この  $N_2$  分子の  $\sigma_u^*$  形状共鳴では、散乱理論、分子軌道論のどちらの解釈でも実験結果を再現できている。

その後、Motoki らによって CO 分子<sup>184, 185</sup>、CO<sub>2</sub> 分子<sup>183</sup>、OCS 分子<sup>188</sup>の形状共鳴における空間配向分子からの内殻光電子の角度分布測定が行われている。これらの分子に関しても、特定の角運動量  $\ell$  を持つ部分波が共鳴を起こすと予測されていたが、その予測に反した実験結果が得られた。CO 分子の C1s 形状共鳴では形状共鳴をおこす角運動量  $\ell = 3$  の部分波以外に、 $\ell = 2$  部分波の寄与も増大もしている<sup>184</sup>。また、O1s 形状共鳴では形状共鳴をおこす角運動量  $\ell = 3$  の部分波以外の、 $\ell = 0, 1, 2$  部分波の寄与が  $\ell = 3$  部分波と同程度に大きい<sup>184</sup>。これらの実験結果は、1 中心ではない分子ポテンシャルによる部分波間のカップリングで理解されている。反転対称性を持たない CO 分子では、パリティの選択則が破れるため、 $\ell=3$  のチャンネルと  $\ell=2$  のチャンネルとのカップリングが可能となっている。3 原子分子である CO<sub>2</sub> 分子では、分子領域が大きくなるために形状共鳴で増大される部分波の角運動量は、 $\ell = 5$  となる。しかし観測された角度分布では  $\ell = 3$  部分波が増大している<sup>183</sup>。また、OCS 分子では角運動量  $\ell = 6$  の部分波の共鳴が予測されるが、観測された部分波は主に  $\ell = 2$  の部分波であった<sup>188</sup>。これらの結果は、分子領域で特定の部分波が共鳴しても、遠方の観測領域では直接観測できないことを意味している。

2003 年に Adachi らによって、内殻電離状態の振動状態を分離した CO 分子の C1s 光電子の角度分布 (MF-PAD) が測定された<sup>182</sup>。振動量子数  $v$  が大きくなるにつれて、形状共鳴のおこる光子エネルギーが低下が観測された。この実験結果は、Dehmer らによって提起され<sup>25</sup>、光電離部分断面積で議論されていた<sup>166</sup>、形状共鳴エネルギーの核間距離依存性の直接的な証明となっている。

## 1.4 本研究の概要

### 第2章 光電離の摂動論的記述

Dill によって定式化された電気双極子近似における MF-PAD の一般式を記述し<sup>178</sup>、本研究の実験配置における MF-PAD を表す式を導く。

### 第3章 光電子・解離イオン同時計測運動量画像分光実験装置

従来の立体角制限型の同時計測法では測定効率が低く、その研究対象は光電離断面積が大きく解離経路の単純な系に限定されてきた。この欠点を克服するため、光電離で生成する全荷電粒子の運動量ベクトル情報を全立体角で検出する装置を設計・製作した。この章では CO-VIS を構成する分子線源・運動量画像分光器・検出器について述べ、データの処理方法について記述する。

### 第4章 光電子の角度分布測定による電気双極子近似の検証

近年、光電子の角度分布測定によって、分子の光電離で電気双極子近似の大きな破れが報告された。この実験結果の真偽を検証するために、 $\text{N}_2$  分子の  $\text{N}1s$  光電子と  $\text{CO}$  分子の  $\text{C}1s$  光電子の角度分布を測定した。その解析により、電気双極子 (E1)、電気四重極子 (E2)、磁気双極子 (M1) を考慮したときの光電子の角度分布を表すパラメータ  $\beta, \gamma, \delta$  を決定した。 $\gamma, \delta$  の値より、電気四重極子 (E2)、磁気双極子 (M1) の効果を議論する。

### 第5章 NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果:光電離部分断面積の測定

形状共鳴における光電子と束縛電子との交換相互作用の大きさを知るために、NO 分子  $\text{N}1s$  電子が  $^3\Pi$  と  $^1\Pi$  状態に光電離する部分断面積を測定した。この章では、光電子と束縛電子との交換相互作用の大きさと、形状共鳴のエネルギー位置との関係式を用いて、交換相互作用の大きさを議論する。

### 第6章 NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果:光電子角度分布の測定

光電子と束縛電子との交換相互作用の光電離ダイナミクスへの影響を明らかにするために NO 分子の  $\text{N}1s$  形状共鳴におけるスピン多重度を分離した MF-PAD を測定し、遷移行列要素を決定した。この章では、光電子と束縛電子との交換相互作用と光電子の軌道角運動量の混合との関係について記述する。

## 第 7 章 配向 $\text{CO}_2$ 分子からの $\text{O}1s$ 光電子の角度分布:対称性低下の直接観測

反転対称性を持つ  $\text{CO}_2$  分子の  $\text{O}1s$  光電離ダイナミクスを明らかにするために、 $\text{O}1s$  光電子・ $\text{CO}^+$  イオン・ $\text{O}^+$  イオン三重同時計測による MF-PAD を測定し、MF-PAD パターンに反転対称性の低下を発見した。この章では、振電相互作用の強い  $\text{CO}_2$  分子の  $\text{O}1s$  光電離ダイナミクスを議論する。

## 第 8 章 解離チャンネルを選別した配向 $\text{C}_2\text{H}_2$ 分子からの $\text{C}1s$ 光電子の角度分布

反転対称性を持つ  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子の  $\text{C}1s$  光電離における対称性の低下のダイナミクスを明らかにするために、 $\text{C}1s$  光電子・解離イオン・解離イオン三重同時計測によって MF-PAD を測定し、3 つの解離チャンネル ( $\text{CH}^+ + \text{C}^+ + \text{H}$ ,  $\text{CH}^+ + \text{C}^+ + \text{H}^+$ , および  $\text{H} + \text{C}^+ + \text{C}^+ + \text{H}$ ) で MF-PAD パターンに反転対称性の低下を発見した。この章では、振電相互作用の小さい  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子の  $\text{C}1s$  光電離ダイナミクスを議論する。

## 参考文献

- [1] J. L. Dehmer, D. Dill, and A. C. Parr, “Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet” ed. by S. McGlynn, G. Findley, and R. Huebner (D. Reidel Publishing Company, Holland, 1983).
- [2] V. McKoy, T. A. Carlson, and R. R. Lucchese, *J. Phys. Chem.* **88**, 3188 (1984).
- [3] U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- [4] E. E. Koch and B. F. Sonntag, in “Synchrotron Radiation: Techniques and Applications”, ed. by C. Kunz: (Springer-Verlag, Heidelberg, 1979), p.269.
- [5] 文献集: A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc.* **25**, 245 (1982).
- [6] G. R. Wight, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, *J. Electron Spectrosc.* **1**, 457 (1972/73).
- [7] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3**, 191 (1974).
- [8] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **4**, 313 (1974).
- [9] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **4**, 327 (1974); *ibid.* **4**, 335 (1974).
- [10] R. E. LaVilla and R. D. Deslattes, *J. Chem. Phys.* **44**, 4399 (1966).
- [11] M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi, A. Ejiri, S. Nakai, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai, and T. Oshio, *Phys. Rev.* **178**, 80 (1969).
- [12] T. M. Zimkina and A. C. Vinogradov, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **32**, 3 (1971).
- [13] W. Heyes and F. C. Brown, *J. Phys. B* **4**, L85 (1971).
- [14] W. Hayes, F. C. Brown, and A. B. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 774 (1971).
- [15] D. Blechschmidt, R. Haensel, E. E. Koch, U. Nielsen, and T. Sagawa, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 33 (1972).
- [16] R. E. LaVilla, *J. Chem. Phys.* **57**, 899 (1972); *ibid.* **58**, 3841 (1973).
- [17] T. A. Carlson, M. O. Krause, W. A. Svensson, P. Gerard, F. A. Grimm, T. A. Whitley, and B. P. Pullen, *Z. Phys. D* **2**, 309 (1986).

- [18] G. V. Marr, J. M. Morton, R. M. Holmes, and D. G. McCoy, *J. Phys. B* **12**, 43 (1979).
- [19] R. Stockbauer, B. E. Cole, D. L. Ederer, J. B. West, A. C. Parr, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 757 (1979).
- [20] J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 213 (1975).
- [21] J. L. Dehmer and D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).
- [22] D. Dill, S. Wallace, J. Siegel, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1230 (1978); *ibid.* **42**, 411 (1979).
- [23] J. L. Dehmer and D. Dill in “Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions”, p.225, ed. by T. Rescigno, V. McKoy, and B. Schneider (Plenum, New York, 1979).
- [24] J. L. Dehmer and D. Dill, in “Symposium on Electron-Molecule Collisions”, p.5, ed. by J. Shimamura and M. Matsuzawa (University of Tokyo Press, Tokyo, 1979).
- [25] J. L. Dehmer, D. Dill, and S. Wallace, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1005 (1979).
- [26] R. Stockbauer, B. E. Cole, D. L. Ederer, J. B. West, A. C. Parr, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 757 (1979).
- [27] S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys. B* **12**, L417 (1979).
- [28] B. E. Cole, D. L. Ederer, R. Stockbauer, K. Codling, A. C. Parr, J. B. West, E. D. Poliakoff, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **72**, 6308 (1980).
- [29] J. L. Dehmer and D. Dill, in “Electronic and Atomic Collisions”, p.195, ed. by N. Oda and K. Takayanagi (North-Holland, Amsterdam, 1980).
- [30] D. Dill, J. R. Swanson, S. Wallace, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1393 (1980).
- [31] J. R. Swanson, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys. B* **13**, L231 (1980).
- [32] J. B. West, A. C. Parr, B. E. Cole, D. L. Ederer, R. Stockbauer, and J. L. Dehmer, *J. Phys. B* **13**, L105 (1980).
- [33] D. Loomba, S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 4546 (1981).
- [34] J. A. Stephens, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys. B* **14**, 3911 (1981).
- [35] J. R. Swanson, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys. B* **14**, L207 (1981).
- [36] J. R. Swanson, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 619 (1981).
- [37] P. M. Dittman, D. Dill and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76**, 5703 (1982).
- [38] A. C. Parr, D. L. Ederer, J. B. West, D. M. P. Holland, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76**, 4349 (1982).

- [39] S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76**, 1217 (1982).
- [40] T. N. Rescigno and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 65 (1977).
- [41] P. W. Langhoff, A. E. Orel, T. N. Rescigno, and B. V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **69**, 4689 (1978).
- [42] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **69**, 2992 (1978).
- [43] T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **68**, 970 (1978).
- [44] P. W. Langhoff, A. Gerwer, C. Asaro, and B. V. McKoy, *Int. J. Quantum Chem.* **13**, 645 (1979).
- [45] A. Gerver, C. Asaro, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **72**, 713 (1980).
- [46] P. W. Langhoff, S. R. Langhoff, T. N. Rescigno, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, W. Domcke, and W. von Niesson, *Chem. Phys.* **58**, 71 (1981).
- [47] P. W. Langhoff, B. V. McKoy, R. Unwin, and A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 270 (1981).
- [48] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *Phys. Rev. A* **23**, 218 (1981).
- [49] L. E. Machado, E. P. Leal, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Electron Spectrosc.* **25**, 1 (1982).
- [50] R. R. Lucchese and B. V. McKoy, *J. Phys. Chem.* **85**, 2166 (1981).
- [51] R. R. Lucchese and B. V. McKoy, *J. Phys. B* **14**, L629 (1981).
- [52] R. R. Lucchese and B. V. McKoy, *Phys. Rev. A* **26**, 1406 (1982).
- [53] R. R. Lucchese, G. Raseev, and B. V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).
- [54] J. W. Davenport, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **11**, 89 (1977).
- [55] T. A. Carlson, M. O. Krause, D. Mehaffy, J. W. Taylor, F. A. Grimm, and J. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **73**, 6056 (1980).
- [56] F. Grimm, T. A. Carlson, W. B. Dress, P. Agron, J. O. Thomson, and J. W. Davenport, *J. Chem. Phys.* **72**, 3041 (1980).
- [57] T. A. Carlson, M. O. Krause, F. A. Grimm, J. D. Allen, D. Mehaffy, P. R. Keller, and J. W. Taylor, *J. Chem. Phys.* **75**, 3288 (1981).
- [58] T. A. Carlson, M. O. Krause, F. A. Grimm, J. D. Allen, D. Mehaffy, P. R. Keller, and J. W. Taylor, *Phys. Rev. A* **23**, 3316 (1981).
- [59] F. A. Grimm, J. D. Allen, T. A. Carlson, M. O. Krause, D. Mehaffy, P. R. Keller, and J. W. Taylor, *J. Chem. Phys.* **75**, 92 (1981).

- [60] T. A. Carlson, M. O. Krause, and F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.* **77**, 1701 (1982).
- [61] P. R. Keller, D. Mehaffy, J. W. Taylor, F. A. Grimm, and T. A. Carlson, *J. Electron Spectrosc.* **27**, 223 (1982).
- [62] R. E. LaVilla, *J. Chem. Phys.* **63**, 2733 (1975).
- [63] W. Eberhardt, R. P. Haelbich, M. Iwan, E. E. Koch, and C. Kunz, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 180 (1976).
- [64] A. Hammett, W. Stoll, and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **8**, 367 (1976).
- [65] G. R. Wight, M. J. van der Wiel, and C. E. Brion, *J. Phys. B* **9**, 675 (1976).
- [66] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **10**, 317 (1977).
- [67] C. E. Brion and K. H. Tan, *Chem. Phys.* **34**, 141 (1978).
- [68] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **33**, 55 (1978).
- [69] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, *J. Phys. B* **11**, 3245 (1978).
- [70] C. E. Brion, K. H. Tan, M. J. van der Wiel, and Ph. E. van der Leeuw, *J. Electron Spectrosc.* **17**, 109 (1979).
- [71] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **15**, 401 (1979).
- [72] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **37**, 319 (1979).
- [73] A. P. Hitchcock and M. J. van der Wiel, *J. Phys. B* **12**, 2153 (1979).
- [74] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **18**, 1 (1980).
- [75] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **19**, 231 (1980).
- [76] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, *Chem. Phys.* **45**, 461 (1980).
- [77] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **22**, 283 (1981).
- [78] L. C. Lee, R. W. Carlson, and D. L. Judge, *J. Phys. B* **9**, 855 (1976).
- [79] J. A. R. Samson and J. L. Gardner, *J. Electron Spectrosc.* **8**, 35 (1976).
- [80] J. A. R. Samson, J. L. Gardner, and G. N. Haddad, *J. Electron Spectrosc.* **12**, 281 (1977).
- [81] J. A. R. Samson, G. N. Haddad, and J. L. Gardner, *J. Phys. B* **10**, 1749 (1977).
- [82] M. Tronc, G. C. King, R. C. Bradford, and F. H. Read, *J. Phys. B* **9**, L555 (1976).
- [83] G. C. King, F. H. Read, and M. Tronc, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 50 (1977).
- [84] M. Tronc, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys. B* **12**, 137 (1979).
- [85] M. Tronc, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys. B* **13**, 999 (1980).
- [86] R. B. Kay, Ph. E. van der Leeuw, and M. J. van der Wiel, *J. Phys. B* **10**, 2513 (1977).
- [87] E. W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. A* **15**,

- 2339 (1977).
- [88] T. Gustafsson, Phys. Rev. A **18**, 1481 (1978).
- [89] T. Gustafsson, E. W. Plummer, D. E. Eastman, and W. Gudat, Phys. Rev. A **17**, 175 (1978).
- [90] H. J. Levinson, T. Gustafsson, and P. Soven, Phys. Rev. A **19**, 1089 (1979).
- [91] T. Gustafsson, Chem. Phys. Lett. **75**, 505 (1980).
- [92] T. Gustafsson and H. J. Levinson, Chem. Phys. Lett. **78**, 28 (1981).
- [93] W. H. E. Schwarz, T. C. Chang, and J. P. Connerade, Chem. Phys. Lett. **49**, 207 (1977).
- [94] A. Bianconi, H. Peterson, F. C. Brown, and R. Z. Bachrach, Phys. Rev. A **17**, 1907 (1978).
- [95] F. C. Brown, R. Z. Bachrach, and A. Bianconi, Chem. Phys. Lett. **54**, 425 (1978).
- [96] D. G. McCoy, J. M. Morton, and G. V. Marr, J. Phys. B **11**, L547 (1978).
- [97] A. M. Holmes and G. V. Marr, J. Phys. B **13**, 945 (1980).
- [98] M. Sasanuma, E. Ishiguro, H. Masuko, Y. Morioka, and M. Nakamura, J. Phys. B **11**, 3655 (1978).
- [99] T. Hayaishi, S. Iwata, M. Sasanuma, E. Ishiguro, Y. Morioka, Y. Iida, and M. Nakamura, J. Phys. B **15**, 79 (1982).
- [100] E. Ishiguro, S. Iwata, Y. Suzuki, A. Mikuni, and T. Sasaki, J. Phys. B **15**, 1841 (1982).
- [101] T. Baer, P. M. Guyon, I. Nenner, A. Tabche-Fouhaille, R. Botter, L. F. A. Ferreira, and T. R. Govers, J. Chem. Phys. **70**, 1585 (1979).
- [102] D. M. Barrus, R. L. Blake, A. J. Burek, K. C. Chambers, and A. L. Pregenzer, Phys. Rev. A **20**, 1045 (1979).
- [103] H. Friedrich, B. Pittel, P. Rabe, W. H. E. Schwarz, and B. Sonntag, J. Phys. B **13**, 25 (1980).
- [104] S. Krummacher, V. Schmidt, and F. Wulleumier, J. Phys. B **13**, 3993 (1980).
- [105] G. Raseev, H. Le Rouzo, and H. Lefebvre-Brion, J. Chem. Phys. **72**, 5701 (1980).
- [106] B. Ritchie and B. R. Tambe, J. Phys. B **13**, L225 (1980).
- [107] G. Raseev, H. Lefebvre-Brion, H. Le Rouzo, and A. L. Roche, J. Chem. Phys. **74**, 6686 (1981).
- [108] A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, P. M. Guyon, and J. Delwiche, J. Chem. Phys. **75**, 1129 (1981).

- [109] R. Unwin, J. Khan, N. V. Richardson, A. M. Bradshaw, L. S. Cederbaum, and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **77**, 242 (1981).
- [110] J. J. Delaney, I. H. Hillier, and V. R. Saunders, *J. Phys. B* **15**, 1477 (1982).
- [111] S. H. Southworth, C. M. Truesdale, P. Kobrin, D. Lindle, W. D. Brewer, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **76**, 143 (1982).
- [112] B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, *J. Phys. B* **29**, 5389 (1996).
- [113] E. E. Rennie, H. M. Köppe, B. Kempgens, U. Hergenhahn, A. Kivimäki, K. Maier, M. Neeb, A. Rüdel and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **32**, 2691 (1999).
- [114] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, A. Rüdel, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **32**, 2623 (1999).
- [115] K. Maier, A. Kivimäki, B. Kempgens, U. Hergenhahn, M. Neeb, A. Rüdel, M. N. Piancastelli, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **58**, 3654 (1998).
- [116] A. Kivimäki, B. Kempgens, M. N. Piancastelli, M. Neeb, K. Maier, A. Rüdel, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **93**, 81 (1998).
- [117] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **30**, 4279 (1997).
- [118] B. Kempgens, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, *J. Chem. Phys.* **107**, 4219 (1997).
- [119] B. Kempgens, H. M. Köppe, A. Kivimäki, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 35 (1997).
- [120] H. M. Köppe, B. Kempgens, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 223 (1996).
- [121] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **29**, 2701 (1996).
- [122] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2250 (1996).
- [123] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **52**, 2095 (1995).
- [124] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 119 (1992).
- [125] D. Arvanitis, N. Haack, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, *J. Electron Spectrosc.* **113**, 57 (2001).
- [126] N. Haack, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 614 (2000).

- [127] M. N. Piancastelli, *J. Electron. Spectrosc.* **100**, 167 (1999).
- [128] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, N. Watanabe, K. Soejima, and A. Yagishita, in “Atomic and Molecular Photoionization”, p.69, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy, Tokyo, 1996).
- [129] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *Phys. Scr. T* **31**, 179 (1990).
- [130] M. N. Piancastelli, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **86**, 2765 (1987).
- [131] F. Keller and H. Lefebvre-Brion, *Z. Phys. D* **4**, 15 (1986).
- [132] C. M. Truesdale, D. W. Lindle, P. H. Kobrin, U. E. Becker, H. G. Kerkhoff, P. A. Heimann, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **80**, 2319 (1984).
- [133] M. G. White, R. A. Rosenberg, G. Gabor, E. D. Poliakoff, G. Thornton, S. H. Southworth, and D. A. Shirley, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1268 (1979).
- [134] U. Heinzmann, *App. Opt.* **19**, 4086 (1980).
- [135] A. C. Parr, R. Stockbauer, B. E. Cole, D. L. Ederer, J. L. Dehmer, and J. B. West, *Nucl. Instrum. Meth.* **172**, 357 (1980).
- [136] M. O. Krause, T. A. Carlson, and P. R. Woodruff, *Phys. Rev. A* **24**, 1374 (1981).
- [137] J. A. Stephense and D. Dill, *Phys. Rev. A* **31**, 1968 (1985).
- [138] S. H. Southworth, A. C. Parr, J. E. Hardis, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. A* **33**, 1020 (1986).
- [139] P. M. Dittman, D. Dill, and J. L. Dehmer, *Chem. Phys.* **78**, 405 (1983).
- [140] C. Winstead and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **95**, 3107 (1991).
- [141] J. A. Sheehy, T. J. Gil, C. L. Winstead, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **91**, 1796 (1989).
- [142] M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 150 (1984).
- [143] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 150 (2001).
- [144] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **113**, 1843 (2000).
- [145] R. E. Stratmann, R. W. Zures, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **104**, 8989 (1996).
- [146] R. R. Lucchese and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **26**, 1992 (1982).
- [147] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw, and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 217 (2000).
- [148] B. Kempgens, H. M. Köppe, A. Kivimäki, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **425**, L376 (1999).

- [149] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, A. Rüdel, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **98-99**, 111 (1999).
- [150] M. N. Piancastelli, B. Kempgens, U. Hergenhahn, A. Kivimäki, K. Maier, A. Rüdel, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **59**, 1336 (1999).
- [151] A. Kivimäki, K. Maier, U. Hergenhahn, M. N. Piancastelli, B. Kempgens, A. Rüdel, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 301 (1998).
- [152] B. Kempgens, A. Kivimäki, B. S. Itchkawitz, H. M. Köppe, M. Schmidbauer, M. Neeb, K. Maier, J. Feldhaus and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **93**, 39 (1998).
- [153] M. Neeb, B. Kempgens, A. Kivimäki, H. M. Köppe, K. Maier, U. Hergenhahn, M. N. Piancastelli, A. Rudel, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **88-91**, 19 (1998).
- [154] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw, and R. F. Fink, *J. Phys. B* **30**, 5677 (1997).
- [155] B. Kempgens, K. Maier, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, M. N. Piancastelli, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **30**, L741 (1997).
- [156] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3617 (1997).
- [157] B. Kempgens, B. S. Itchkawitz, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, H. Koppel, M. Doscher, F. X. Gadea, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 436 (1997).
- [158] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, M. Neeb, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 13 (1997).
- [159] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 998 (1997).
- [160] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **30**, 93 (1997).
- [161] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4302 (1996).
- [162] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **54**, 2137 (1996).
- [163] H. M. Köppe, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **53**, 4120 (1996).
- [164] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 445 (1996).
- [165] B. Kempgens, B. S. Itchkawitz, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, H.

- Koppel, F. X. Gadea, D. Nordfors, J. Schirmer, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 347 (1995).
- [166] H. M. Köppe, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 97 (1995).
- [167] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, J. Feldhaus, *Phys. Rev. A* **52**, 1224 (1995).
- [168] B. S. Itchkawitz, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, W. B. Peatman, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1531 (1994).
- [169] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann, W. Eberhardt, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. L. D. Kilcoyne, A. M. Bradshaw, Z. Xu, P. D. Johnson, Y. Ma, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 205 (1993).
- [170] K. J. Randall, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, J.-E. Rubensson, W. Eberhardt, Z. Xu, P. D. Johnson, and Y. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1156 (1993).
- [171] A. L. D. Kilcoyne, M. Schmidbauer, A. Koch, K. J. Randall, J. Feldhaus, *J. Chem. Phys.* **98**, 6735 (1993).
- [172] N. Pangher, B. S. Itchkawitz, H. M. Köppe, J. Feldhaus, J. Haase, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4365 (1993).
- [173] W. Eberhardt, J.-E. Rubensson, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. L. D. Kilcoyne, A. M. Bradshaw, Z. Xu, P. D. Johnson, Y. Ma, *Phys. Scr. T* **41**, 143 (1992).
- [174] J. Feldhaus, W. Erlebach, A. L. D. Kilcoyne, K. J. Randall, and M. Schmidbauer, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1454 (1992).
- [175] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, M. Braunstein, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **94**, 5299 (1991).
- [176] A. Koch, M. Schmidbauer, J. Feldhaus, K. J. Randall, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **51**, 527 (1990).
- [177] A. Reimer, J. Schirmer, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, U. Becker, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, R. Wehlitz, and W. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1707 (1986).
- [178] D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130 (1976).
- [179] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, *J. Electron Spectrosc.* **142**, 295 (2005).
- [180] 伊藤健二, *放射光* **14**, 35 (2001).
- [181] 繁政英治, 柳下明, *日本物理学会誌* **50**, 27 (1995).
- [182] J. Adachi, K. Hosaka, S. Furuya, K. Soejima, M. Takahashi, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001(2003); *J. Electron.*

- Spectrosc. **137**, 243 (2004).
- [183] J. Adachi, S. Motoki, N. A. Cherepkov and A. Yagishita, J. Phys. B **35**, 5023(2002).
- [184] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, J. Phys. B **33**, 4193(2000).
- [185] N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima, and A. Yagishita, J. Phys. B **33**, 4213(2000).
- [186] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov, Phys. Rev. Lett. **80**, 1622(1998).
- [187] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, Phys. Rev. Lett. **74**, 359(1995).
- [188] 元木創平, 東京大学大学院理学系研究科博士論文 (2001).
- [189] U. Becker, J. Electron Spectrosc. **112**, 47 (2000).
- [190] T. Suzuki, "Time-resolved photoelectron spectroscopy and imaging" Chapter 7, in "Recent Advances in Chemical Reaction Dynamics" World Scientific Singapore (2003).
- [191] K. L. Reid, "Photoelectron angular distributions". (2003).
- [192] Y. Achiba, K. Sato, K. Sotobakatke, and K. Kimura, J. Chem. Phys. **79**, 5213 (1983).
- [193] Y. Achiba, A. Hiraya, and K. Kimura, J. Chem. Phys. **80**, 6047 (1984).
- [194] A. Hiraya, Y. Achiba, N. Mikami, and K. Kimura, J. Chem. Phys. **82**, 1810 (1985).
- [195] S. W. Allendorf, D. J. Leahy, D. C. Jacobs, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **91**, 2216 (1989).
- [196] D. J. Leahy, K. L. Reid, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **95**, 1757 (1989).
- [197] K. L. Reid, D. J. Leahy, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **95**, 1746 (1991).
- [198] K. L. Reid, D. J. Leahy, and R. N. Zare, Phys. Rev. Lett. **68**, 3527 (1992).
- [199] J. B. Pallix, and S. D. Colson, Chem. Phys. Lett. **119**, 38 (1985).
- [200] E. Sekreta, and J. P. Reilly, Chem. Phys. Lett. **149**, 482 (1988).
- [201] B. Kim, C. P. Schick, and P. M. Weber, J. Chem. Phys. **103**, 6903 (1995).
- [202] T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **88**, 6672 (1988).
- [203] T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **91**, 7415 (1989).
- [204] M. J. Rosker, M. Dantus, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **89**, 6113 (1988).
- [205] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried, and T. Baumert, Phys. Rev. A **54**, R4605 (1996).

- [206] T. Baumert, R. Thalweiser and G. Gerber, Chem. Phys. Lett. **209**, 29 (1993).
- [207] I. Fischer, D. M. Villeneuve, M. J. J. Vrakking, and A. Stolow, J. Chem. Phys. **102**, 5566 (1995).
- [208] I. Fischer, M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and A. Stolow, Chem. Phys. **207**, 331 (1996).
- [209] J. Syage, Chem. Phys. Lett. **202**, 227 (1993).
- [210] J. Syage, J. Phys. Chem. **99**, 5772 (1995).
- [211] R. Lopez-Martens, Pham Long, D. Solgadi, B. Soep, J. Syage and Ph. Millie, Chem. Phys. Lett. **273**, 219 (1997).
- [212] S. Lochbrunner, T. Schultz, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, and A. Stolow, J. Phys. Chem. **114**, 2519 (2001).
- [213] V. Blanchet and A. Stolow, J. Chem. Phys. **108**, 4371 (1998).
- [214] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni and D. M. Neumark, Chem. Phys. Lett. **258**, 523 (1996).
- [215] M. T. Zanni, V. S. Batista, B. J. Greenblatt, W. H. Miller, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **110**, 3748 (1999).
- [216] M. T. Zanni, T. R. Taylor, B. J. Greenblatt, B. Soep, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **107**, 7613 (1997).
- [217] M. T. Zanni, A. V. Davis, C. Frischkorn, M. Elhanine, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **112**, 8847 (2000).
- [218] M. T. Zanni, B. J. Greenblatt, A. V. Davis, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **111**, 2991 (1999).
- [219] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark, Science **276**, 1675 (1997).
- [220] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **111**, 10566 (1999).
- [221] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark, Faraday Discuss, **108**, 101 (1997).
- [222] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **112**, 601 (2000).
- [223] M. T. Zanni, B. J. Greenblatt, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **109**, 9648 (1998).
- [224] M. T. Zanni, C. Frischkorn, A. V. Davis, and D. M. Neumark, J. Phys. Chem. A **104**, 5257 (2000).
- [225] L. Lehr, M. T. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauff, and D. M. Neumark, Science **284**, 635 (1999).

- [226] A. V. Davis, M. T. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauff, and D. M. Neumark, *J. Electron. Spectrosc.* **108**, 203 (2000).
- [227] C. Frischkorn, M. T. Zanni, A. V. Davis, and D. M. Neumark, *Faraday Discuss.* **115**, 49 (2000).
- [228] D. H. Paik, T. M. Bernhardt, N. J. Kim, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **115**, 612 (2001).
- [229] D. H. Paik, N. J. Kim, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **118**, 6923 (2003).
- [230] N. J. Kim, D. H. Paik, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **118**, 6930 (2003).
- [231] M. Tsubouchi, B. J. Whitaker, L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500 (2001).
- [232] M. Tsubouchi, C. A. de Lange, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **119**, 11728 (2003).
- [233] M. Tsubouchi, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **121**, 8846 (2004).
- [234] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 363 (1999).
- [235] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **112**, 8871 (2000). *J. Electron Spectrosc.* **108**, 89 (2000).
- [236] K. Takatsuka, Y. Arasaki, K. Wang, and V. McKoy, *Faraday Discuss.* **115**, 1 (2000).
- [237] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **114**, 7941 (2001).
- [238] V. Stert, W. Radloff, H. -H. Ritze and Th. Freudenberg, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 287 (1993).
- [239] P. Farmanara, W. Radloff, V. Stert, H.-H. Ritze, and I. V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **111**, 633 (1999).
- [240] P. Farmanara, H.-H. Ritze, V. Stert, W. Radloff, and I. V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **116**, 1443 (2002).
- [241] P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, and I. V. Hertel, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5613 (2001).
- [242] V. Stert, H. -H. Ritze, E. T. J. Nibbering and W. Radloff, *Chem. Phys.* **272**, 99 (2001).
- [243] J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler, and C. C. Hayden, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5983(2000); J. A. Davies, J. E. LeClaire, R. E. Continetti, and C. C. Hayden, *J. Chem. Phys.* **111**, 1 (1999).
- [244] A. M. Rijs, M. H. M. Janssen, E. t. H. Chrysostom, and C. C. Hayden, *Phys.*

- Rev. Lett. **92**, 123002 (2004).
- [245] S. Kaesdorf, G. Schönhense, and U. Heinzmann, Phys. Rev. Lett. **54**, 885 (1985).
- [246] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, Phys. Rev. A **40**, 6737 (1989).
- [247] 足立純一, 小杉信博, 日本物理学会誌 **52**, 96 (1995).
- [248] 足立純一, 小杉信博, 放射光 **8**, 164 (1995).
- [249] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, J. Chem. Phys. **107**, 4919 (1997).
- [250] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, J. Chem. Phys. **102**, 7369 (1995).
- [251] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, J. Phys. Chem. **100**, 19783 (1997).
- [252] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. **309**, 427 (1999).
- [253] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. **309**, 427 (1999).
- [254] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette, Phys. Rev. A **47**, 1136 (1997).
- [255] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall, and F. Sette, Phys. Rev. A **44**, 1848 (1991).
- [256] V. Yavna, A. Nadolinsky, A. Hopersky, and S. Yavna, J. Synchrotron Rad. **8**, 246 (2001).
- [257] J. Stöhr, “NEXAFS Spectroscopy” , (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [258] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, Chem. Phys. Lett. **3**, 414 (1969).
- [259] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, Phys. Scr. T **31**, 179 (1990).
- [260] M. R. Hermann and P. W. Langhoff, Phys. Rev. A **28**, 1957 (1983).
- [261] M. R. Hermann and P. W. Langhoff, J. Math. Phys. **24**, 541 (1983).
- [262] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys. **74**, 4581 (1981).
- [263] M. S. Child, Molecular Collision Theory (Academic Press, New York, 1974), P.51.
- [264] M. N. Piancastelli, J. Electron. Spectrosc. **100**, 167(1999).
- [265] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai, and E. Shigemasa, Phys. Rev. Lett. **62**, 36 (1989).

- [266] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).
- [267] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842(1992).
- [268] N. Kosugi, *Chem. Phys.* **289**, 117 (2003).
- [269] N. Kosugi, *J. Electron. Spectrosc.* **137-140**, 335 (2004).
- [270] W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys.* **25**, 189 (1977).
- [271] U. Hergenhahn, O. Kugeler, A. Rudel, E. E. Rennie, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5704 (2001).
- [272] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3617 (1997).
- [273] T. D. Thomas, N. Berrah, J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, T. Karlsen, E. Kukk, and L. J. Sæthre, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1120 (1999).
- [274] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Ågren, F. Kh. Gel'mukhanov, T. Warwick, and Eli Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2448 (1996).

## 第 2 章

# 光電離の摂動論的記述

### 2.1 電気双極子近似

電磁場のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$ 、スカラーポテンシャル  $\phi$  があるとき、水素原子の波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  は以下の Schrödinger 方程式を満たす解で表される。

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\phi + V \right] \Psi \\
 &= \left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p}^2 - \frac{e}{c} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{c^2} \mathbf{p}^2 \right) + e\phi + V \right] \Psi \\
 &= \left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p}^2 - 2\frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e}{c} \operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{c^2} \mathbf{p}^2 \right) + e\phi + V \right] \Psi \\
 &= \left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p}^2 - 2\frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) + V \right] \Psi \quad (\operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \phi = 0, \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{c^2} \ll 1 \text{ とした。})
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

ここで、 $m$  は電子の質量、 $\mathbf{p}$  は運動量演算子、 $V$  はクーロンポテンシャルである。場に電荷や電流がなければ  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \phi = 0$  としても一般性を失わない。このハミルトニアンを非摂動部分  $H_0$  と摂動部分  $H_1$  に分離する。

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V \\
 H_1 &= -\frac{e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{mc} \\
 &= -\frac{eA_0 \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}}{mc} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \frac{eA_0 \boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{p}}{mc} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

電磁場のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  を偏光ベクトル  $\boldsymbol{\epsilon}$  と振幅  $A_0$ 、位相項  $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  に分離した。 $\mathbf{r}$  は電子の位置ベクトル、 $\mathbf{k}$  は光子の運動量ベクトルである。この非摂動ハミルトニアン  $H_0$  の固有値  $\epsilon_n$ 、固有関数  $\phi_n$  を用いて、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$  は以下のように表せる。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum a_n(t) e^{-i\frac{e_n t}{\hbar}} \phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

摂動ハミルトニアン  $H_1$  による始状態  $\phi_i$  から終状態  $\phi_f$  への光学遷移の遷移行列要素は velocity form で、

$$D_{if} = \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (2.4)$$

と書ける。式 (2.2) の第一項は光吸収に相当し、第二項は誘導放出に対応する。式 (2.4) の演算子中の位相項  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  を

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - 1/2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (2.5)$$

とマクローリン展開し、式 (2.5) の第一項で打ち切る近似が電気双極子近似である。つまり、 $\mathbf{r}$  依存性のない相互作用であり、ある時刻で電場中の電子は等しい影響を受けていると近似していることになる。したがって、光の進行方向に対する順方向・逆方向で対称である。

### 電気双極子近似の適用範囲

光電子の角度分布が電気双極子近似で表わせない現象は、古くは Wuileumier と Krause によって Kr の 3d 軌道<sup>1</sup>、Ne の 2p 軌道<sup>2</sup>の光電子の角度分布で観測されている。近年、電気四重極子 (E2) や磁気双極子 (M1) の効果を考慮にいたした光電子の角度分布に関する理論計算が行なわれるようになってきた<sup>3-7</sup>。E2 と M1 を考慮した光電子の角度分布は、電気双極子近似の非対称パラメータ  $\beta$  と非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  で表現される。そして、表 2.1 に示すように Ar 1s、Kr 2s, 2p、Ne 2s, 2p、Kr 1s などの多くの原子で電気双極子近似の破れが精度良く測定されている<sup>8-11</sup>。電気双極子近似の破れの程度は波動関数の広がりや光の波長で決まるため、軽元素からなる分子の 1s イオン化閾値近傍では従来、電気双極子からのズレは小さく、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  が 0.1 よりも小さいとされてきた。最近、分子の光電離では、原子の光電離よりも光電子の角度分布に現れる電気双極子近似の破れが大きくなるという報告がなされた<sup>12, 13</sup>。しかし、その実験結果には疑義が持たれている。

## 2.2 配向分子からの光電子の角度分布 (電気双極子近似)

### 2.2.1 配向分子からの光電子の角度分布の一般式

分子の光電離過程を記述するためには、実験室系よりも分子座標系で考えた方が都合がよい。つまり、分子に対してある方向から光が入射し、ある方向へと光電子が放出されると考える。したがって、分子座標系で光電子の強度を記述するため、

表 2.1 代表的な原子の非双極子パラメータ  $\gamma + 3\delta$  の光子エネルギー・光電子の運動エネルギー依存性。1s 軌道では  $\delta = 0$ 。

| Sample | $h\nu$ (eV)        | KE(eV) | $\gamma + 3\delta$ | Reference                |
|--------|--------------------|--------|--------------------|--------------------------|
| Ne 2s  | 243                | 200    | 0                  | Derevianko <sup>10</sup> |
|        | 493                | 450    | 0.1                |                          |
|        | 643                | 600    | 0.2                |                          |
|        | 1243               | 1200   | 0.5                |                          |
| Ne 2p  | 170                | 150    | 0.2                | Derevianko <sup>10</sup> |
|        | 520                | 500    | 0.4                |                          |
|        | 1220               | 1200   | 0.7                |                          |
| Ar 1s  | 3264               | 100    | -0.16              | Krässig <sup>8</sup>     |
|        | 3664               | 500    | -0.20              |                          |
|        | 5164               | 2000   | 0.8                |                          |
| Kr 1s  | $14.5 \times 10^3$ | 200    | 0                  | Krässig <sup>11</sup>    |
|        | $14.8 \times 10^3$ | 500    | 0.2                |                          |
|        | $15.3 \times 10^3$ | 1000   | 0.45               |                          |
|        | $16.3 \times 10^3$ | 2000   | 0.8                |                          |
| Kr 2s  | 2044               | 200    | 0.55               | Jung <sup>9</sup>        |
|        | 2344               | 500    | 0.2                |                          |
|        | 4144               | 2300   | 0                  |                          |
|        | 5144               | 3300   | 0.2                |                          |
| Kr 2p  | 2177               | 500    | -0.1               | Jung <sup>9</sup>        |
|        | 2677               | 1000   | 0.2                |                          |
|        | 3677               | 2000   | 0.6                |                          |
|        | 4677               | 3000   | 0.9                |                          |

光電子の放出方向の単位ベクトル  $\hat{k}_e$  と光座標系の方向を表す単位ベクトル  $\hat{R}_\gamma$  を定義する。分子座標系  $\{X_0, Y_0, Z_0\}$  に対する、単位ベクトル  $\hat{R}_\gamma$  の方向は、図 2.1 に示すように Euler 角  $(\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma)$  で定義する。また、図 2.1 は、運動エネルギー  $k_e^2/2$  の光電子が分子座標系で、 $\hat{k}_e \equiv (\theta_e, \phi_e)$  の方向に沿って放出されることも表している。

図 2.1 の座標系のもとでは、電気双極子オペレータ  $\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1m_p}(\hat{R}_\gamma)$  は次のように

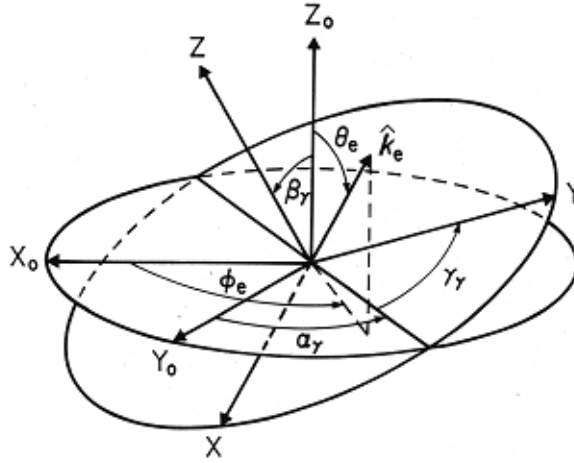


図 2.1 分子座標系  $\{X_0, Y_0, Z_0\}$  と光座標系  $\{X, Y, Z\}$  の関係。回転  $\hat{R}_\gamma = \{\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma\}$  によって分子座標系から光座標系へ移される。

書くことができる。

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1m_p}(\hat{R}_\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_\gamma} r Y_{1m_\gamma}(\hat{r}) D_{m_\gamma m_p}^1(\hat{R}_\gamma) \quad (2.6)$$

ここで  $Y_{1m_\gamma}(\hat{r})$  は分子座標系における電気双極子オペレータ、そして  $D_{m_\gamma m_p}^1$  は Wigner の回転行列である。偏光の量子数  $m_p$  は、入射光の電気ベクトルが光座標系  $\{X, Y, Z\}$  の  $Z$  軸に沿った直線偏光に対しては  $0$  で、電気ベクトルがその  $XY$  面で回転している円偏光に対しては  $+1$  または  $-1$  である。式 (2.6) による電気双極子近似のもとで、配向分子からの光電子放出の微分断面積  $d\sigma/d\hat{R}_\gamma d\hat{k}_e$  は、球面調和関数  $Y_{1m_\gamma}(\hat{k}_e)$  と回転行列  $D_{m_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{R}_\gamma)$  の幾何学的な部分と光電離を記述するダイナミカルな部分  $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$  の積の展開式で表すことができる<sup>14</sup>。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma d\hat{k}_e} = 4\pi^2 \alpha h\nu (-1)^{-m_p} \sum_{L_e}^{2\ell_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 (1 - m_p, 1m_p | L_\gamma 0) \times A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{1m_\gamma}(\hat{k}_e) D_{m_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{R}_\gamma) \quad (2.7)$$

ここで、量子数に付けた下添字の  $e$  および  $\gamma$  は、それぞれ電子および光に関係している量であることを表している。また、 $\ell_{\max}$  は連続状態  $\Psi^{(-)}(r)$  を、下の式 (2.8) のように角度部分を球面調和関数で部分波展開した際に含まれる最大の軌道角運動量である。

$$\Psi^{(-)}(r) = \sum_{\ell\lambda} i^\ell \exp(-i\eta_\ell) Y_{\ell\lambda}^*(\hat{k}_e) R_{\ell\lambda}(r) \quad (2.8)$$

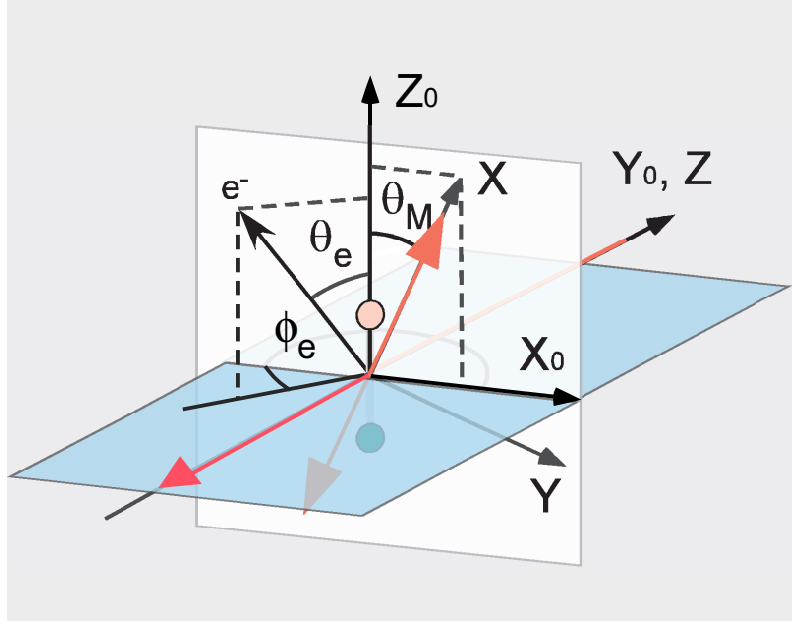


図 2.2 光の進行方向に垂直な平面内に分子軸がある場合の分子座標系  $\{X_0, Y_0, Z_0\}$  と光座標系  $\{X, Y, Z\}$  の関係。光の偏光ベクトルが  $X$  軸、光の運動量ベクトルが  $Z$  軸になる。回転  $\hat{R}_Y = \{\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \pi + \theta_M\}$  によって分子座標系から光座標系へ移される。

ただし

$$R_{\epsilon\ell\lambda}(r) = \sum_{\ell'} Y_{\ell'\lambda}(\hat{r}) F_{\epsilon\ell\ell'}(r) \quad (2.9)$$

光電離のダイナミカル・パラメータ  $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$  は、電気双極子遷移行列要素；

$$d_{\ell\lambda m_\gamma} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{\epsilon\ell\lambda}(r) | r Y_{\ell m_\gamma}(\hat{r}) | i \rangle \quad (2.10)$$

と  $\ell$  部分波に対する位相  $\eta_\ell$  によって以下のように表すことができる<sup>14</sup>。

$$A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} = \sum_{\ell m m_\gamma \ell' m' m'_\gamma} (-)^{\lambda' + m'_\gamma} \sqrt{\frac{(2\ell' + 1)(2\ell + 1)}{4\pi(2L_e + 1)}} i^{(\ell' - \ell)} \exp[i(\eta_\ell - \eta_{\ell'})] d_{\ell' \lambda' m'_\gamma}^* d_{\ell \lambda m_\gamma} \\ \times (\ell' - \lambda', \ell \lambda | L_e M_e) (\ell' 0, \ell 0 | L_e M_e) (1 - m'_\gamma, 1 m_\gamma | L_\gamma M_\gamma) \quad (2.11)$$

### 2.2.2 一般式の本実験配置への適用

光の進行方向に垂直な平面内に分子軸がある場合 (図 2.2)

完全直線偏光の場合、分子軸と偏光ベクトルのなす角を  $\theta_M$  とすると、分子座標系における光電子の角度分布は以下の式で表わされる (直線分子の場合は、 $M_\gamma = M_e$ )

となる。<sup>14, 15</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M)}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \left\{ \sqrt{2L+1} \left( A_{L0}^0 - \frac{1}{2\sqrt{2}} (1 + 3\cos 2\theta_M) A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \sin^2 \theta_M (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) \cos 2\phi_e \right) P_L(\cos \theta_e) \right. \\ \left. + \sin 2\theta_M A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi_e P_L^1(\cos \theta_e) \right\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

ここで  $P_L(\cos \theta_e)$  は Legendre 関数、 $P_L^1(\cos \theta_e)$  は Legendre 陪関数、 $\sigma$  は全断面積である。偏光ベクトルと分子軸が平行な場合には  $\theta_M = 0$  となり、式 (2.12) は以下のように単純な形で表現される。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 - \sqrt{2} A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \quad (2.13)$$

偏光ベクトルと分子軸が垂直な場合には  $\theta_M = \frac{\pi}{2}$  となり、式 (2.12) は以下のように単純な形で表現される。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} 2\sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \cos^2 \phi_e \quad (2.14)$$

第5、6章の実験は図2.2に示す配置でおこなった。

### 光の進行方向と偏光ベクトルを含む面内に分子軸がある場合 (図2.3)

完全直線偏光の場合、分子軸と光の運動量ベクトルのなす角を  $\theta_M$  とすると、分子座標系における光電子の角度分布は以下の式で表わされる<sup>14, 15</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M)}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \left\{ \sqrt{2L+1} \left( (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) - 3\frac{\sqrt{2}}{2} \sin^2 \theta_M A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \cos^2 \theta_M (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) \cos 2\phi_e \right) P_L(\cos \theta_e) \right. \\ \left. + \sin 2\theta_M A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi_e P_L^1(\cos \theta_e) \right\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

ここで  $P_L(\cos \theta_e)$  は Legendre 関数、 $P_L^1(\cos \theta_e)$  は Legendre 陪関数、 $\sigma$  は全断面積である。偏光ベクトルと分子軸が平行な場合には  $\theta_M = \frac{\pi}{2}$  となり式 (2.15) は以下のように単純な形で表現される。

$$\frac{d\sigma(\theta_M = \frac{\pi}{2})}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 - \sqrt{2} A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \quad (2.16)$$

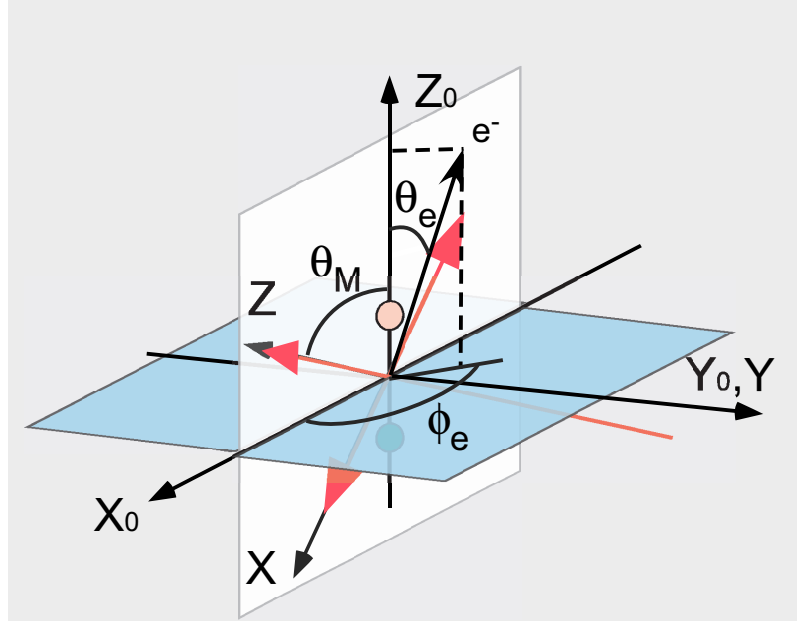


図 2.3 光の進行方向と偏光ベクトルを含む面内に分子軸がある場合の分子座標系  $\{X_0, Y_0, Z_0\}$  と光座標系  $\{X, Y, Z\}$  の関係。光の偏光ベクトルが  $X$  軸、光の運動量ベクトルが  $Z$  軸になる。回転  $\hat{R}_Y = \{0, \theta_M, 0\}$  によって分子座標系から光座標系へ移される。

偏光ベクトルと分子軸が垂直な場合には  $\theta_M = 0$  となり式 (2.15) は以下のように単純な形で表現される。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M = 0)}{d\hat{k}_e} &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2] (1 + \cos 2\phi_e) P_L(\cos \theta_e) \\ &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} 2 \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \cos^2 \phi_e \end{aligned} \quad (2.17)$$

第 4、7、8 章の実験は図 2.3 に示す配置でおこなった。



## 参考文献

- [1] M. O. Krause, Phys. Rev. **177**, 151 (1969).
- [2] F. J. Wuilleumier, and M. O. Krause, Phys. Rev. A **10**, 242 (1974).
- [3] J. W. Cooper, Phys. Rev. A **47**, 1841 (1993).
- [4] J. W. Cooper, Phys. Rev. A **42**, 6942 (1990).
- [5] A. Bechler and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **39**, 1774 (1989).
- [6] A. Bechler and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **42**, 6400 (1990).
- [7] J. H. Scofield, Phys. Rev. A **40**, 3054 (1989).
- [8] B. Krässig, M. Jung, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young, Phys. Rev. Lett. **75**, 4736 (1995).
- [9] M. Jung, B. Krässig, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young, Phys. Rev. A **54**, 2127 (1996).
- [10] A. Derevianko, O. Hemmers, S. Oblad, P. Glans, H. Wang, S. B. Whitfield, R. Wehlitz, I. A. Sellin, W. R. Johnson, and D. W. Lindle, Phys. Rev. Lett. **84**, 2116 (2000).
- [11] B. Krässig, J.-C. Bilheux, R. W. Dunford, D. S. Gemmell, S. Hasegawa, E. P. Kanter, S. H. Southworth, L. Young, L. A. LaJohn, and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **67**, 022707 (2003).
- [12] O. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, D. W. Lindle, J. C. Arce, J. A. Sheehy, and P. W. Langhoff, Phys. Rev. Lett. **87**, 273003 (2001).
- [13] D. W. Lindle, O. A. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, J. D. Mills, J. A. Sheehy, and P. W. Langhoff, AIP Conf. Proc. **500**, 156 (2000).
- [14] D. Dill, J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [15] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, J. Electron. Spectrosc. **142**, 295 (2005).



## 第 3 章

# 光電子・解離イオン同時計測運動量画像分光実験装置

### 3.1 序論

近年、放射光源の高輝度化と同時計測技術の進展に伴い、分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) の測定が可能となり、内殻光電離ダイナミクスが解明され始めている<sup>1-3</sup>。しかし、従来の立体角制限型同時計測法では測定効率が低く、その研究対象は光電離断面積が大きく、解離経路の単純な分子に限定されていた。この欠点を克服し、効率的な MF-PAD 測定を行うために光電離で生成する全荷電粒子の運動量ベクトルを全立体角で検出する装置を設計・製作した。製作した実験装置は Velocity map imaging 法を採用した同時計測システムである (Coincidence Velocity map Imaging Spectrometer、以後略して CO-VIS とよぶこととする。 )。

CO-VIS は、光電子に対する運動量画像分光器 (VIS) と解離イオンに対する運動量画像分光器 (VIS) から構成されている。光電子と解離イオンを同時計測することによって、光電子と解離イオンのベクトル相関を決定する。検出器は遅延時間型 (Delay line anode type) の位置敏感検出器 (PSD) を用い<sup>4,5</sup>、荷電粒子の検出時刻 ( $t$ )、検出位置 ( $x, y$ ) をリスト状に記録する。荷電粒子の検出時刻 ( $t$ ) から Spectrometer の軸方向の運動量成分 ( $P_z$ ) を決定し、検出位置 ( $x, y$ ) 分布から Spectrometer の軸に直交した面内の運動量成分 ( $P_x, P_y$ ) 分布を決定する。

位置敏感検出器を用いた同時計測技術は電荷分割型<sup>6-8</sup>、遅延時間型<sup>5,9</sup>に大別されるが、一イベントで多くの粒子が生成する現象に対しては遅延時間型が適している。位置演算に時間がかかり、マルチヒット検出性能の低い電荷分割型においても、近年、高速のデジタルオシロスコープの波形取り込みでマルチヒット検出を達成する試みがなされている<sup>10,11</sup>。しかし、デジタルオシロスコープからの転送レー

トの制限でイベント数が 100cps を超える現象には対応できない。

現在最もよく用いられている位置敏感検出器による同時計測実験方式はフランクフルト大学の Schmidt-Böcking グループの COLTRIMS である<sup>9, 12</sup>。COLTRIMS とは Cold target recoil ion momentum spectroscopy の略で、歴史的には原子とイオンの衝突で生成する原子イオンの運動量を高精度で測定する装置として開発された。やがて COLTRIMS は電子検出にも適用されるようになり、電子とイオンを反対側に引き出し 2 つの位置敏感検出器で同時計測する実験が行われるようになった。しかし、大きな運動量の光電子を比較的低い静電場により全立体角にわたって検出することはできない。COLTRIMS ではこれを解決するために、反応領域に均一磁場を与え、この磁場に電子を巻きつけ、立体角を大きくしている<sup>13</sup>。印加磁場によって、引き出し領域の電場を低く保つことができ、粒子の飛行時間を長くすることができるメリットを持つが、荷電粒子が螺旋軌道を描くために、初期運動量の導出が複雑になる。

私達は運動量の大きな電子を検出するために、引き出し領域の電場を強くし、光電子の 2 次元射影像を得ることにした。この場合、 $P_z$  の分解能は低下するが、2 次元射影像から 3 次元角度分布を再構成する画像解析法を採用することでこの欠点を補った。運動量の 2 次元射影像から 3 次元分布を再現する画像解析法は、光電子、または解離イオンの画像検出<sup>14-18</sup>、トリガー情報を利用できない光電子・解離イオン同時計測画像検出<sup>19</sup>に広く用いられている。

放射光を光源とした光電離過程の研究においては、その運転時間の大半を占めるマルチバンチ運転時に実験を行わなければならない。この場合は光電子の飛行時間の情報を得ることはできない。従って、運動量の 2 次元射影像から 3 次元分布を再現する解析法は有益な方法となる。2 次元射影像から 3 次元分布を再現する画像解析法として、光電子エネルギーの単一性を仮定する解析と、光電子角度分布の対称性を用いる Peeling 法<sup>19-21</sup>の 2 つの方法を採用した。本研究では主に、実験室座標系における光電子の角度分布 (LF-PAD) と、分子軸が偏光ベクトルと平行及び直交した場合の MF-PAD、を対象としている。このうち、分子軸が偏光ベクトルに直交した場合の MF-PAD は円筒対称性を持たず、標準的な Peeling 法は適用できない。そこで、Peeling 法の適用対象を偏光ベクトルと分子軸が直交した場合の MF-PAD まで拡張し、目的とする MF-PAD を得るための 2 次元画像解析ルーチンを構築した。

CO-VIS のもう一つの特徴は運動量ベクトルの収束作用にある。運動量ベクトルの画像検出においては、検出位置が荷電粒子の生成位置に依存せず、運動量ベクトルのみに依存する Velocity Map Imaging と呼ばれる静電光学系が用いられる<sup>22, 23</sup>。Eppink と Parker の静電光学系では<sup>22</sup>、運動量ベクトルの収束条件を満足するため

に、反応領域に不均一電場を作り静電光学系としているが、その方式ではレンズ効果が電子とイオンに対し反対に作用するため、両者を同時に収束をすることはできない。この問題を解決する新しい静電光学系が Takahashi らにより考案された<sup>19</sup>。その後、Lebech らによっても電子とイオンを同時に運動量収束する静電光学系が報告された<sup>24</sup>。彼らは反応領域は均一静電場に保ち、運動量収束は反応領域とドリフト領域との間の静電光学系で実現している。この方法を用いれば、電子もイオンも収束の条件を満足することができる。私達は、この Lebech らの静電光学系をベースにして光電子と解離イオンの同時計測運動量画像分光器 (CO-VIS) を設計・製作した。

### 3.2 運動量画像分光法における運動量ベクトルの決定

運動量画像分光法では、荷電粒子の検出時刻 ( $t$ ) + 検出位置 ( $x, y$ ) を記録し、その後のデータ処理によって 3 次元運動量ベクトルを決定する。図 3.1 のような座標系において以下のように変数を定義する。

|              |                               |       |             |
|--------------|-------------------------------|-------|-------------|
| $x, y$       | 検出位置 (m)                      | $q$   | 電荷 (C)      |
| $t$          | 検出時刻 (s)                      | $L_a$ | 加速領域の長さ (m) |
| $\Delta t$   | $t$ の TOF ピーク $t_0$ からのずれ (s) | $m$   | 質量 (kg)     |
| $F = -qEL_a$ | 加速領域で与えられるエネルギー (J)           | $E$   | 電場 (V/m)    |
| $L_d$        | 飛行領域の長さ (m)                   |       |             |

その場合、検出時刻 ( $t$ )、検出位置 ( $x, y$ ) と運動量ベクトル ( $P_x, P_y, P_z$ ) の間に以下の関係が成り立つ。

$$P_x \propto m/t \times x \quad (3.1)$$

$$P_y \propto m/t \times y \quad (3.2)$$

$$P_z \propto F/mL_a \times dt = -qE/m \times \Delta t \quad (3.3)$$

ここで  $E_x = P_x^2/2m$ 、 $E_y = P_y^2/2m$ 、 $E_z = P_z^2/2m$  を定義しておく。

加速領域にある質量  $m$  の  $q$  価イオンは、 $qE/m$  の加速度で加速され、 $F = qEL_a$  の運動エネルギーを受け取って、時間  $\sqrt{2L_a m/qE} = L_a \sqrt{2m/F}$  でドリフト領域に引き込まれる。ドリフト領域では  $v = \sqrt{2F/m}$  の速度で慣性飛行し、 $L_d \sqrt{m/2F}$  時間で検出器に到達する。加速領域での時間もドリフト領域での時間もどちらも  $\sqrt{m}$  に比例するため、飛行時間 (Time of Flight TOF) からイオンの質量を知ることができる。イオンが Z 軸方向に初期運動量を持っている場合は、この TOF が変化し、

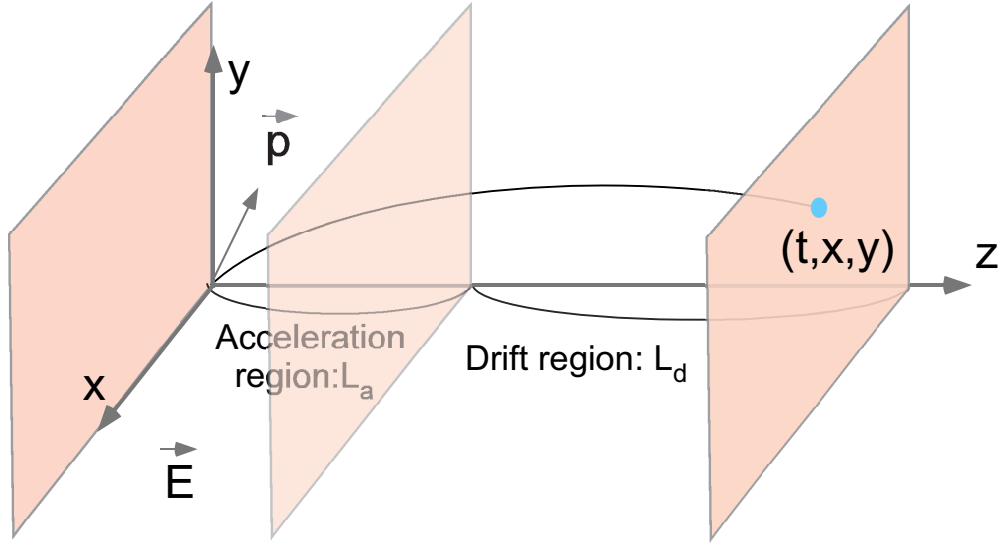


図 3.1 運動量画像分光器の座標系

正の初期運動量を持っていたイオンはより早く検出され、負の初期運動量を持っていたイオンは遅く検出される。検出時刻のズレ  $\Delta t$  は以下の (i) 加速領域でかかる時間と (ii) ドリフト領域での速度に依存した時間の 2 成分で考えることができる。

- (i)  $z$  軸方向で電場に逆らう方向に  $\sqrt{2E_z/m}$  の速度で放出された粒子は  $v - at_i = 0$  となる  $t_i$  の 2 倍の時間をかけて原点に返ってくる。加速度  $a$  は  $(F/L_a)/m$  なので  $2t_i$  は  $2L_a/F \sqrt{2mE_z}$  となる。この粒子の原点における運動量は方向は反転しているが、絶対値は変わらない。そのため同じ運動量で反対方向に放出された粒子の TOF はこの反転にかかる時間の分だけ変化している。
- (ii) 初期運動エネルギー  $E_z$  をもった粒子はドリフト領域に入ったときの速度が  $\sqrt{(F + E_z)/F} = \sqrt{1 + E_z/F}$  だけ大きくなる。ドリフト領域での速度が  $v_0$  から  $\Delta v$  増えると、飛行時間は  $t_0 \times \Delta v/v_0$  だけ短くなる。 $t_0$  が  $L_d/\sqrt{2F/m}$  なのでこの変化分は  $L_d/F \sqrt{mE_z/2}$  となる。

加速領域と飛行領域の長さの比を  $L_a : L_d = 1 : 2$  とすると、(i) の時間差) : ((ii) の時間差) は  $2 : 1$  となり、図 3.2 に示すように  $E = 0$  の粒子は、 $P_z$  の運動量を持った粒子と  $-P_z$  の運動量を持った粒子の中間の時間に検出される。この結果は飛行時間のずれ  $\Delta t$  が  $z$  軸方法の運動量  $P_z \propto \sqrt{E_z}$  と質量の平方根  $\sqrt{m}$  に線形である事を示している。また加速領域と飛行領域の長さの比  $L_a : L_d$  が  $1 : 2$  の条件は Wiley-McLaren の条件を満たしているため、初期位置の空間広がり飛行時間への

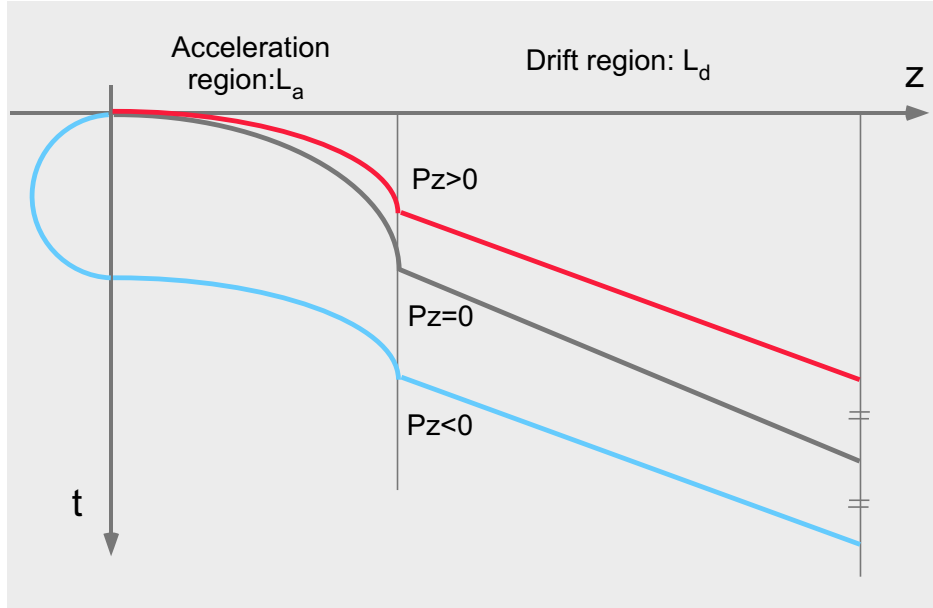


図 3.2 z 軸方向の初期運動量と粒子の運動の関係

影響も補正される<sup>25</sup>。

検出位置  $(x, y)$  は  $x, y$  方向の速度  $(v_x, v_y) \times$  飛行時間  $t$  である。 $(v_x, v_y) = (P_x/m, P_y/m)$  なので、上記の式 (3.1), (3.2) が成立する。 $(v_x, v_y)$  は  $(\sqrt{2E_x/m}, \sqrt{2E_y/m})$  であり、飛行時間は  $P_z$  の項で示したように  $P_z$  成分を考慮しなければ  $L_a \sqrt{2m/F} + L_d \sqrt{m/2F}$  である。その場合  $(x, y)$  は  $(2L_a + L_d) \times (\sqrt{E_x/F}, \sqrt{E_y/F})$  となり質量  $m$  に依存せず  $E_x, E_y$  で決まる。本来は  $z$  軸方向の初期運動量  $P_z$  によって飛行時間  $t$  が多少変化するので、その分は考慮し式 (3.1), (3.2) を用いる必要があるが、 $t$  に比べ  $\Delta t$  が十分に小さい場合には近似的に以下の式を用いることができる。

$$P_x \propto \sqrt{2mF}/(2L_a + L_d) \times x \quad (3.4)$$

$$P_y \propto \sqrt{2mF}/(2L_a + L_d) \times y \quad (3.5)$$

$$P_z \propto F/mL_a \times dt = -qE/m \times dt \quad (3.6)$$

### 3.3 実験装置の設計・製作

図 3.3 に示すように CO-VIS は差動排気チャンバーとメインチャンバーからなっている。そして、メインチャンバーの中心に運動量画像分光器が設置されている。上下のフランジの近くに位置敏感検出器が取り付けられている。また、架台は

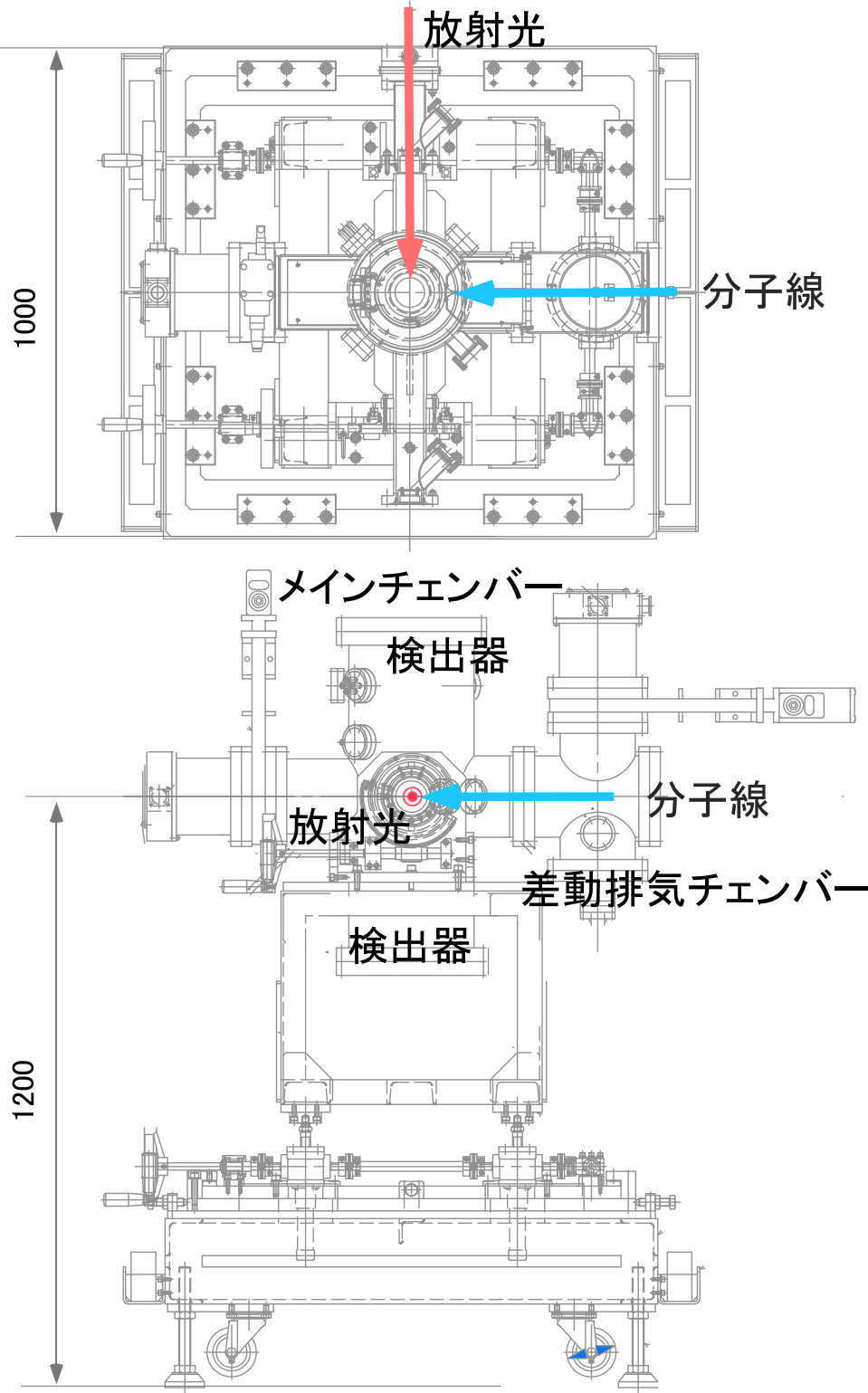


図 3.3 CO-VIS の組立て図

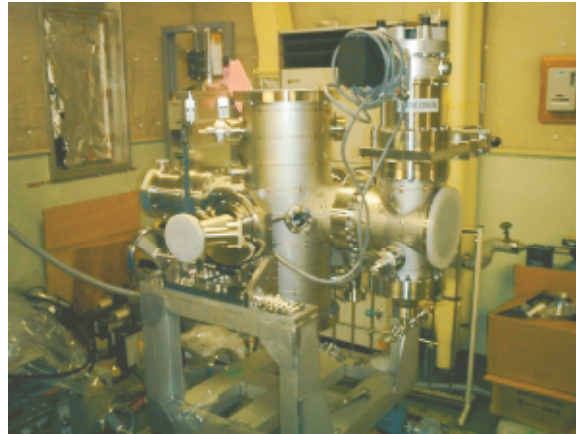


図 3.4 CO-VIS の写真

チャンバー位置を微調整する機構とチャンバーを回転する機構が備えられている。SUS304 製のチャンバーの内壁には地磁気の侵入を防ぐため透磁率の高い  $\mu$  メタルを張り、運動量画像分光器部はアルミニウムと SUS316L で作成することによって、部品の磁化に依る電子軌道の歪みを防いだ。CO-VIS の写真を図 3.4 に示す。本節では CO-VIS を各要素ごとに説明する。まず 3.3.1 節では本研究で使用した放射光ビームラインとストレージ・リングの運転モードについて述べる。次に 3.3.2 節では分子線源について、3.3.3 節では運動量画像分光器の設計方針、シミュレーション結果について述べる。そして、3.3.4 節では位置敏感型検出器を、3.3.5 節では検出回路系について述べる。

### 3.3.1 光源

放射光は赤外線から硬 X 線にわたる広い波長域を含む白色光であり、輝度が高く、偏光特性が良い光源である。最近では、ストレージ・リングの直線部に磁場の向きを交互に反転させた永久磁石列が挿入され、アンジュレータ光源として利用されている (図 3.5)。永久磁石列を電子が通過する時に、電子は蛇行し多くの発光点を持つことになる。多くの発光点から放出される放射光は互いに干渉し合ってアンジュレータ放射光を発生する<sup>26</sup>。アンジュレータ光は、偏向電磁石からの双極子放射光と比べ 3 桁以上輝度が高い。

本研究では、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 (KEK-PF) のアンジュレータービームライン (BL-2C)<sup>27-29</sup>を用いた。ストレージ・リング、アンジュレーター、BL-2C の仕様を表 3.1 に、BL2C の光学系を図 3.6 に示す。

周長 187m の PF リングにおいて 2.5GeV の電子が一周するのに 624ns 時間がか

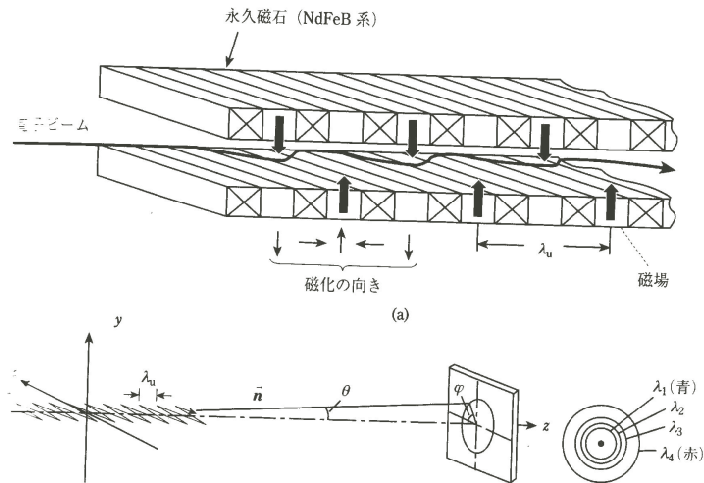


図 3.5 アンジュレータ光の発生原理

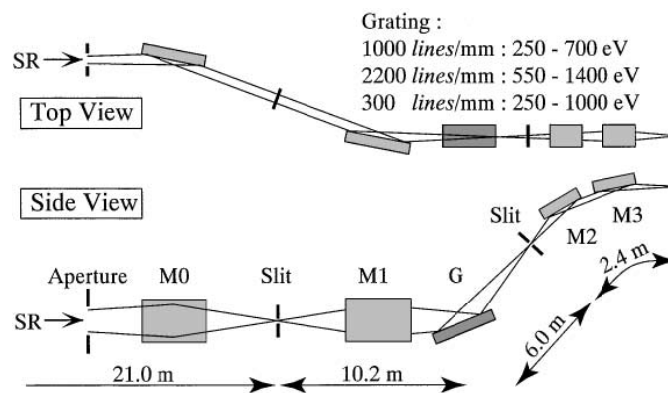


図 3.6 KEK-PF BL2C

かり、PF リングのシングルバンチ運転では 624ns 間隔 (1.6MHz) で光が放出される。シングルバンチ運転では 1 周 187m のリングの中に長さ 10mm のバンチが 1 つ存在する。リングの中に複数のバンチを詰め込むことで、光量を増やすことができる。PF のマルチバンチ運転では 1 周の中に 312 個のバンチを回転させることで、2ns 間隔 (500MHz) で光が放出される。シングルバンチ運転はバンチ間隔が長いので、放射光のパルス特性を用いた研究には都合が良い。実際には光量が多く欲しいユーザーが多いため、PF では 2004 年現在、年に 3 週間しか実施されていない。本研究では主にマルチバンチ運転で実験を行った。

表 3.1 表 1 ストレージ・リング、アンジュレーター<sup>30</sup>、BL-2C<sup>27</sup>の仕様

|             |                   |                                    |
|-------------|-------------------|------------------------------------|
| リング         | 電子エネルギー           | 2.5GeV                             |
|             | 周長                | 187mm                              |
|             | 入射電流              | 450mA                              |
|             | 加速周波数             | 500.1MHz                           |
|             | エミッタンス            | 36 nm-rad (105 deg./cell optics)   |
|             | 寿命                | 50 時間                              |
| アンジュレーター    | 周期数 N             | 60                                 |
|             | 周期 $\lambda$      | 6cm                                |
|             | K                 | 0.2-0.3                            |
| 分光器 (BL-2C) | タイプ               | 不等間隔回折格子分光器                        |
|             | 波長領域              | 250-1400eV                         |
|             | 分解能 E/ $\Delta$ E | 12000 @ 531eV                      |
|             | Flux              | $10^{10}$ photons/s/300mA/0.02% BW |
|             | スポットサイズ           | 0.9(H) x 0.1(V) mm                 |
|             | 偏光                | 直線偏光 (水平)                          |
|             | 偏光度               | 0.98                               |

### 3.3.2 分子線源

運動量画像分光法においては初期位置分布が運動量分解能に影響を及ぼすため、反応領域をできるだけ小さくし、分子密度を高くすることが望ましい。図 3.7 に示すように反応領域の大きさは放射光ビームと分子線の重なった領域になる。図 3.7 の yz 平面に関しては、光の断面の大きさ (0.1mm(V)  $\times$  0.9mm(H)) であり、光の進行方向 (x) に関しては分子線の太さとなる。分子線を細くし、分子濃度をあげるために超音速分子線を用いた。2 気圧の試料ガスが直径 50 $\mu$ m のアパーチャーから作動排気チャンバーに導入され超音速分子線となる。差動排気チェンバーは 400 $\ell$ /s のターボ分子ポンプ 2 台と 800 $\ell$ /s のターボ分子ポンプで排気されている。超音速分子線は開口径 200 $\mu$ m のスキマーでメインチェンバーに切り出され、放射光ビームとの交差点に到達する。交差点での分子線の太さは半値幅 4mm のガウス分布である。メインチェンバーは 400 $\ell$ /s のターボ分子ポンプ 2 台で排気している。

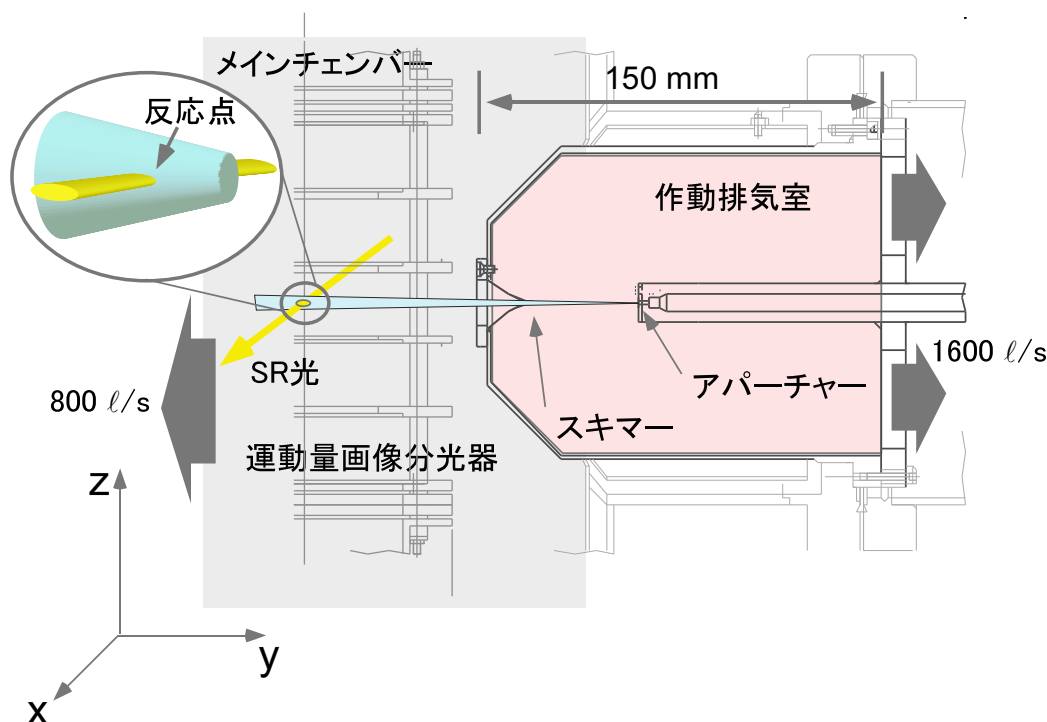


図 3.7 分子線源の概略図

### 3.3.3 運動量画像分光器

CO-VIS では、図 3.8 に示すように内殻光電離過程で生成した光電子、解離イオンは均一電場  $E$  によりそれぞれ反対方向に加速され、ドリフト領域に入る。ドリフト領域では静電光学系により運動量ベクトルに関して収束され検出器に到達する。光電子、解離イオンの両者に対して **Velocity-map imaging** 条件 (飛行時間分解能 ( $\Delta t$ ) と位置分解能 ( $\Delta x, \Delta y$ ) を最適化する) を満足するように静電光学系の電圧は決められる。式 (3.1)-(3.3) を用いて PSD で検出された検出時刻 ( $t$ )、検出位置 ( $x, y$ ) の 3 次元の情報から荷電粒子の 3 次元運動量ベクトル情報 ( $p_x, p_y, p_z$ ) を決定する。静電レンズを作用させることによって軌道が変化し位置、検出時刻は影響を受けるがレンズ条件を最適化することによってその変化は線形な変化にとどめることができる<sup>24</sup>。

放射光ストレージリングがマルチバンチモードで運転している時は、光電子の飛行時間を得ることができないため、光電子については、分子軸の方向と光電子の検出位置 ( $x, y$ ) の情報から画像解析によって 3 次元角度分布を決定する。分子の内殻光電離では解離イオンが複数生成するため、解離イオン検出器にはマルチヒット対応の六角型の PSD(Hexanode) を採用した。その詳細は 3.3.4 節で記述する。全情

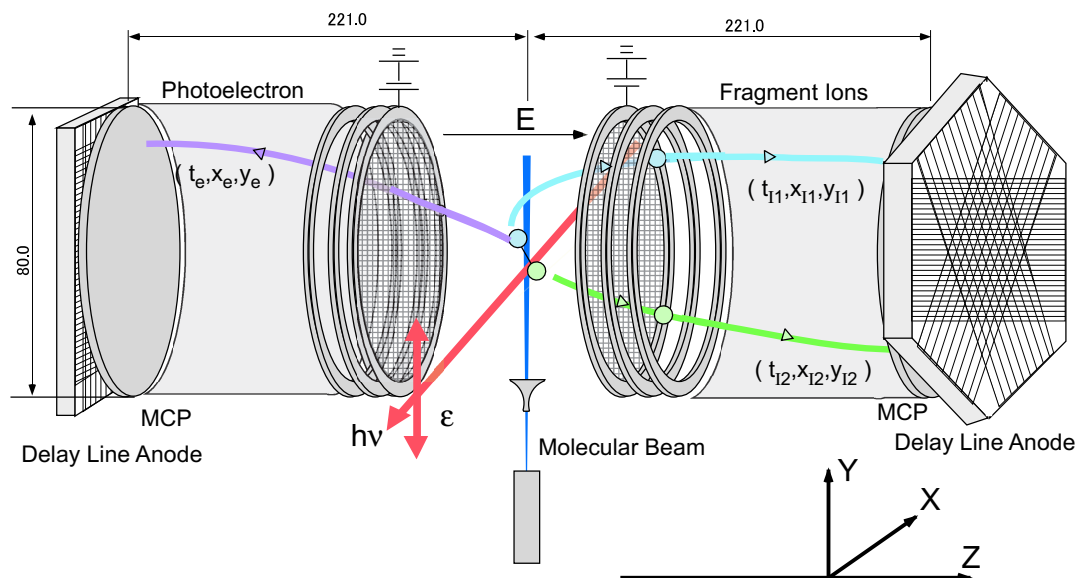


図 3.8 CO-VIS の概略図

報はデジタル情報に変換された後、PC にリスト形式で記録される。

運動量画像分光器の設計にあたっては、10eV までの解離イオンと 20eV までの光電子を測定対象とした。また 10eV 以下の光電子に関しては振動状態 ( $\sim 300\text{meV}$ ) の分解 ( $E/\Delta E = 33$ ) を目標とした。運動量画像分光器における分解能は、運動エネルギーを  $E$ 、検出器の半径を  $R$  とすると  $(1 + \Delta E/E)^{1/2} = (1 + \Delta R/R)$  より  $\Delta E/E = 2\Delta R/R$  となる<sup>19</sup>。この関係式を用いると、 $R = 40\text{mm}$  の検出器で  $E/\Delta E = 33$  を達成するためには  $600\mu\text{m}$  の位置分解能が必要になる。本研究で用いた位置敏感検出器 (DLD80) と検出回路 (TDC8 時間分解能  $0.5\text{ns}$ ) の位置分解能は  $250\mu\text{m}$  である。初期位置による像の広がりを静電レンズで  $500\mu\text{m}$  以下まで小さくできれば  $E/\Delta E = 35$  となり、目標の 10eV の光電子に対する振動状態分離が可能になる。初期位置広がり  $500\mu\text{m}$  以下への収束を目標に運動量画像分光器の設計と静電レンズの条件を決定した。

3.3.2 節で述べたように、反応領域の大きさは放射光ビームと分子線の重なりである。図 3.8 の  $yz$  面内に関しては光のスポットサイズ  $0.1\text{mm}(\text{V}) \times 0.9\text{mm}(\text{H})$  であるが、進行方向 ( $x$ ) に関しては分子線の広がりによって  $4\text{mm}$  の大きさを持つ。この初期位置の分布が運動量分解能に影響を及ぼさないように、Velocity Map Imaging と呼ばれる運動量収束法が用いられる<sup>22, 23</sup>。

最初に開発された Velocity Map Imaging 装置は、Wiley-McLaren 型の TOF 管と異なり、反応領域に加速領域からの不均一電場を侵入させ、そのレンズ作用によって運動量ベクトルの収束を行っている<sup>22</sup>。Velocity Map Imaging を採用するこ

とで、初期位置広がり効果を運動量画像から取り除く事ができる。しかし、この Eppink-Parker 型の静電レンズでは、加速領域からのしみだしによる不均一電場を静電レンズとして利用しているため、レンズ効果が電子とイオンに対し反対に作用する。そのため、電子に対して運動量ベクトル収束を試みるとイオンに対しては極端に運動量分解能を落とすことになり電子・イオン同時計測には採用できない。

Takahashi らは電子側は従来のメッシュを張らない Eppink-Parker 型を保ち、イオン側にはメッシュを張った光電子・解離イオン同時計測装置において、イオン側のメッシュ後の静電レンズの条件を探索し、イオンの運動量収束も同時に達成することに成功した<sup>19</sup>。

メッシュ後の静電レンズによって運動量ベクトル収束を達成できるのであれば、反応領域を均一電場に保ち、それ以降の静電レンズによって運動量ベクトル収束を達成することで電子とイオンを運動量収束することができる。この新しい静電レンズ条件は Lebech らによって提案された<sup>24</sup>。彼らはレンズの性能を評価する指標として以下の2つの指標を導入し SIMION6.0<sup>31</sup>による軌道シミュレーションを行っている。

- 明瞭化 (deblurring) 係数  $\kappa = (\text{検出面上での広がり})/(\text{初期位置の広がり})$
- 屈曲 (bending) 因子  $f = (\text{レンズ作用時の等エネルギー円の半径})/(\text{レンズを作用させない時の等エネルギー円の半径})$

私達は Lebech の静電レンズパラメータをベースにして反応領域は均一静電場に保ち、反応領域とドリフト領域との間に挿入する2枚の静電レンズで、運動量ベクトルの収束を実現した。CO-VIS における最適静電レンズ条件を SIMION7<sup>31</sup>による軌道計算で決定した。図 3.9(a) に運動量画像分光器の等電位面を、(b) に最適化した電子・イオン軌道の1例を示す。静電光学系は、1つの検出方向に対して、6枚の電極で構成した。それを反応領域から検出器の順に L1 から L6 と名づける。L3 にメッシュを張り、L1 から L3 までの3枚の電極で均一静電場を作る。L1, L2 の電位は L3 の電極から抵抗分割で与えた。L4 と L5 は厚さ 2mm の円形電極であり、円筒電極 L6 はドリフト領域に基本となる均一な電場を与える。ドリフト領域の出口にもメッシュを張り、検出器電圧のドリフト領域への進入を防ぐ。この L3, L4, L5, L6 の4枚の電極で静電光学系を構成する。加速領域と飛行領域の長さの比は Wiley-McLaren 条件の 1 : 2 である<sup>25</sup>。つまり、L4 と L5 が Velocity Map Imaging 条件を作るために用いられており、L4 と L5 を L6 と等電位にすれば Wiley-McLaren 条件となる。0.5mm 単位で電極を構成し、実際の初期位置広がりよりも大きい 10mm × 4mm × 4mm の範囲の初期位置から出発する粒子の運動量ベクトルの収束を見ることで詳細に条件を最適化した。

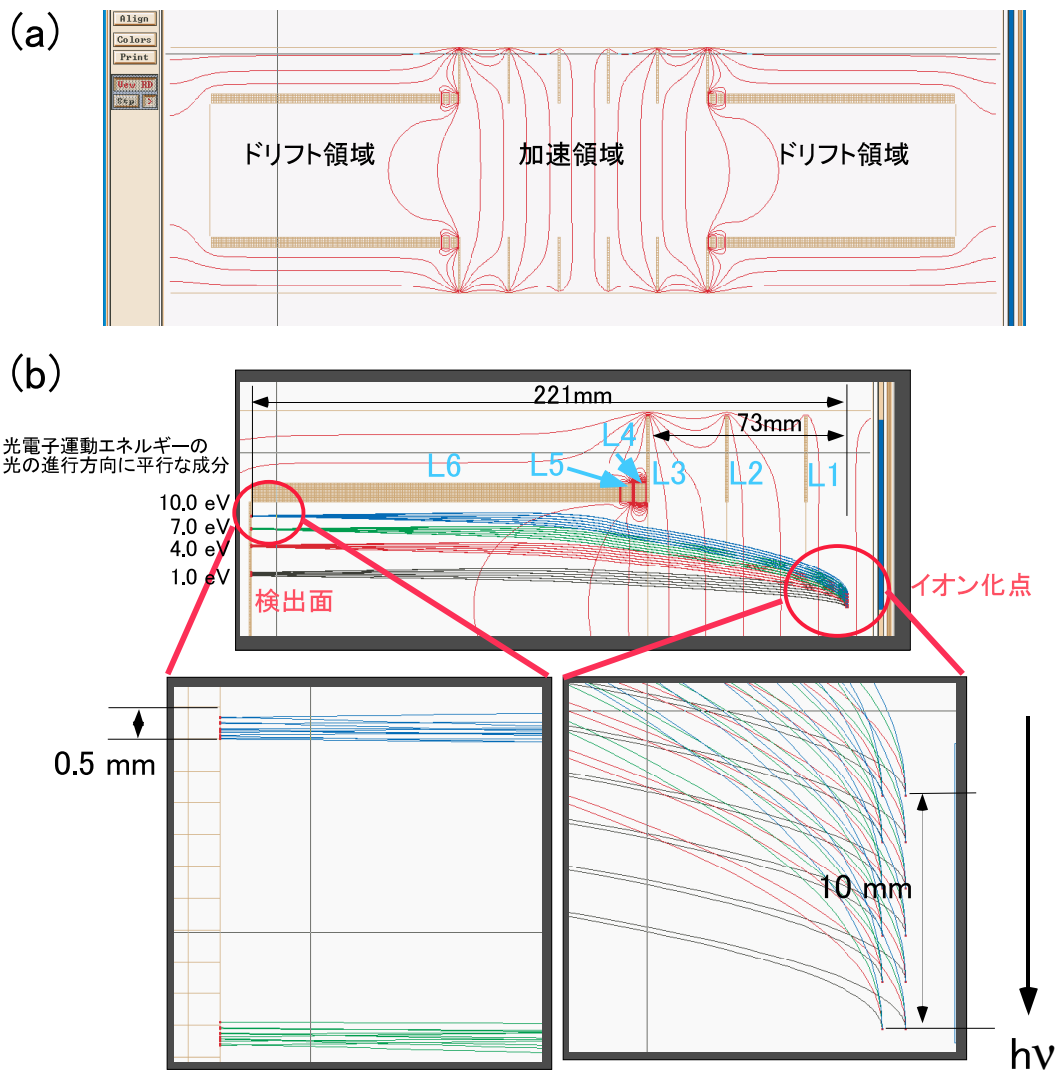


図 3.9 Simion7 による電子の軌道シミュレーション。(a)CO-VIS の等電位面の全体像。加速領域は平行電場としドリフト領域にレンズ効果を持った電場勾配を配置している。(b) 静電光学系によって反応領域では 10mm の空間広がりを持っていた電子が検出面では 0.5mm 以下までの収束されている。

最適なレンズ条件は引き出し電極  $L_3$  の電位  $V_3$  (典型的な値は 400V) に対し、初段のレンズ  $L_4$  が  $2.6 V_3$ 、2 段目のレンズ  $L_5$  が  $-0.07 V_3$ 、飛行管の電位  $L_6$  が  $0.57V_3$  である。この条件では 10mm の初期位置広がりを 0.5mm 以下まで収束することができる ( $\kappa = 0.5/10=0.05$ )。すなわち、初期位置広がりが 4mm であれば、その検出器での大きさは  $200\mu\text{m}$  以下まで収束できる。粒子を検出器上に運動量収束するレンズ効果は、ほとんど、引き出し電位  $V_3$  と飛行管の電位  $V_6$  の電位差で決まる。残りの 2 枚の電極  $L_4$ 、 $L_5$  は焦点距離を検出面上にそろえ、レンズによる

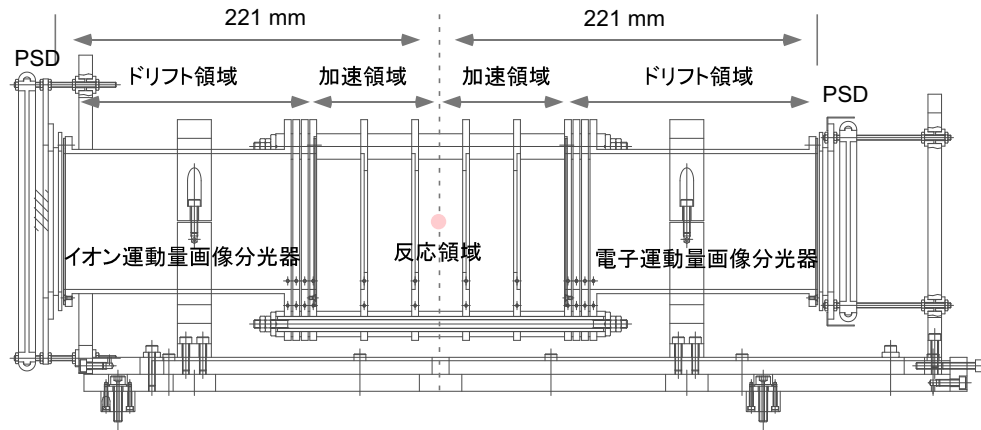


図 3.10 運動量画像分光器の設計図

飛行時間のばらつきを最小にするために用いた。飛行時間分解能 ( $\Delta t$ )、位置分解能 ( $\Delta x, \Delta y$ ) のそれぞれだけを追求すれば、より分解能の良い解が存在する。上記のレンズ条件は両者をバランスしている解である。

運動量画像分光器の設計に当たっては、10eV 以下の解離イオンと 20eV 以下の光電子を対象としたが、電極の電位を全て同じ比率で増やす事でより大きな運動量を持った粒子に対しても観測を行うことができる。たとえば  $(V_3, V_4, V_5, V_6) = (400, 1050, -28, 228)$  で 8eV の電子・イオンに対し条件が最適化しているが、電位を全て 2 倍し、 $(V_3, V_4, V_5, V_6) = (800, 2100, -56, 556)$  にすれば、16eV の電子・イオンに対し条件が最適化されるようになる。測定する荷電粒子の運動エネルギーの制限は高圧電源の定格と電極の絶縁で決定され、4kV の高圧電源では、30eV までの荷電粒子に対応することができる。

運動量が大きな粒子の測定のために、別の条件もシミュレーションにより決定した。運動量が大きく、それほど運動量分解能を必要としない実験においては、2 枚の静電レンズ電極  $V_4 = V_5$  のレンズ条件を用い、80eV までの荷電粒子に対応することができる。この場合の典型的なレンズ条件は引き出し電極 L3 の電圧  $V_3$  (典型的な値は 3keV) に対して、静電レンズ電極  $V_4 = V_5 = 1.05V_3$ 、飛行管電極の電位  $0.59V_3$  である。

シミュレーションを基に製作した運動量画像分光器の設計図を図 3.10 に、写真を図 3.11 に示す。反応領域で生成した光電子・解離イオンは均一電場でそれぞれ反対方向に加速され、ドリフト領域を経て PSD で検出される。電子側の運動量画像分光器と解離イオン側の運動量画像分光器は対称に構成され、同じ静電光学系の条件を適用することができる。

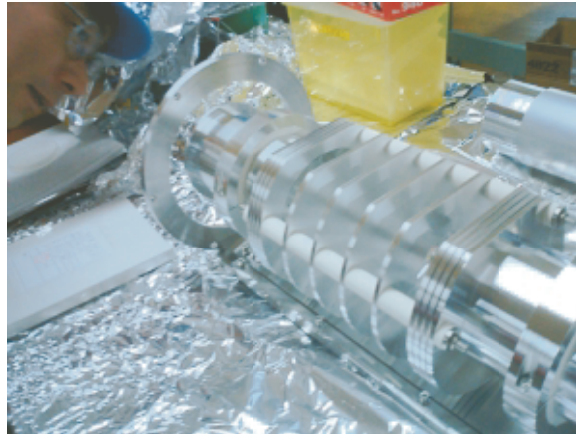


図 3.11 運動量画像分光器

### 3.3.4 検出器

マイクロチャンネルプレート (MCP) と遅延時間型アノード (RoentDek 社 DLD80、HEX80) から構成される位置敏感検出器を検出器として用いた<sup>5</sup>。Roentdek 社は、検出器から信号処理回路、PC への信号取り込み用 TDC ボード、解析プログラムまでをシリーズで提供している。私達は検出器と信号処理回路、TDC ボードとその制御ソフトウェアまでを購入し、解析プログラムを自主開発した。

#### マイクロチャンネルプレート (MCP)

高速の荷電粒子や光が物質表面に衝突すると、多くの 2 次電子が生成する。2 次電子の表面への衝突を繰り返すことで、1 つの粒子が  $10^4$  個程度まで増幅される。MCP はこのように信号を増幅する直径数十  $\mu\text{m}$  の鉛ガラスの管を束ねた板である。また、増幅された電子が放出される位置は MCP 検出面での位置の情報を残しており、粒子の検出面での位置情報を得ることもできる。本実験では表 2 のような仕様の Burle 社製の MCP をシェブロン配置の 2 枚重ねで利用した。2 枚重ねた MCP は、図 3.12 に示すように、前面と後面に電圧を供給する電極のついた板ではさみ固定される。2 枚の板を固定し、電圧を供給するためのクリップ型の電極が検出器に付属していたが、MCP 間隔が均等に保つことが困難だったため、図 3.13 のようなネジで固定する MCP 固定具を製作した。

表 3.2 Burle 社製 MCP の仕様

|      |        |
|------|--------|
| 有効径  | 83cm   |
| L/D  | 60:1   |
| 厚さ   | 1.5mm  |
| ポア径  | 25μm   |
| ポア間隔 | 32μm   |
| 傾き   | 7° ± 2 |

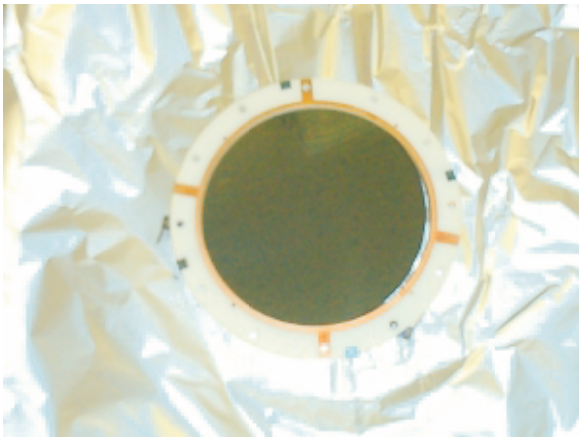


図 3.12 Roentdek の MCP 固定具にはさまれた MCP

MCPホルダー 組立図

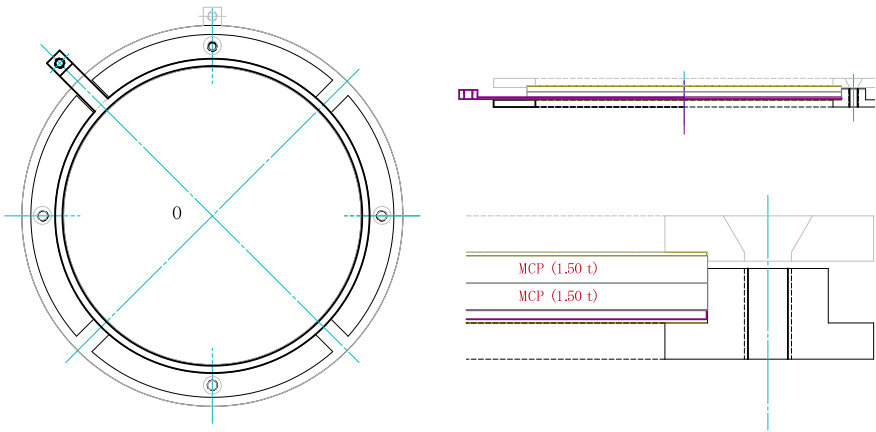


図 3.13 製作した MCP 固定具

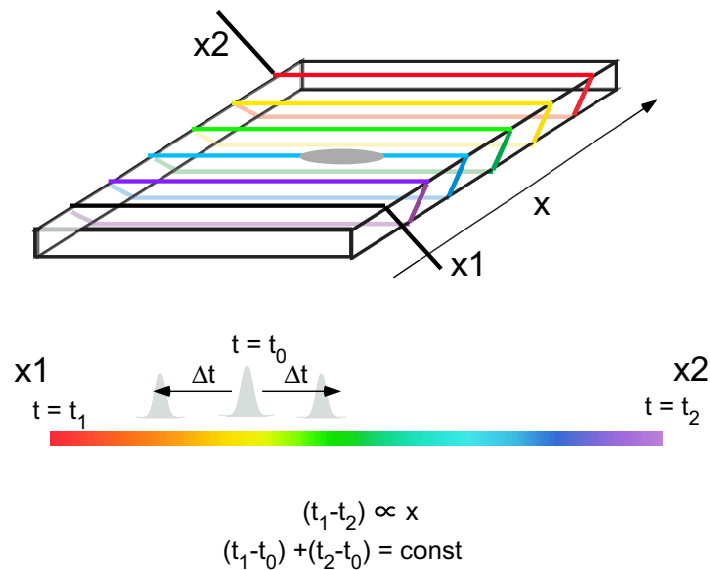


図 3.14 遅延時間型位置敏感検出の原理

#### 遅延時間型アノード (Delay line anode)

真空中にある銅線を走る電子の速さはおよそ 30cm/ns である。一本のワイヤーに電子の集団を当てた際にワイヤーの両端に電子の集団が到達する時間は両端からの距離に比例し、その時間差から電子がワイヤーに吸収された位置を知ることができる。Roentdek 社製の遅延時間型アノードでは MCP で増幅した電子をコイル状に巻いたワイヤーで受けることで、1 次元の位置敏感検出器 (PSD) を構成している。

図 3.14 に示すように信号の生成時刻を  $t_0$ 、x1 における信号の検出時刻を  $t_1$ 、x2 における信号の検出時刻を  $t_2$  と定義すると以下の関係が成り立つ。

- $(t_1 - t_0) - (t_2 - t_0) = t_1 - t_2$  は x 軸の位置 x に比例する。この比例係数は 1 巻きあたりのワイヤーの長さに対応する。そのため、内側に巻かれたワイヤーと外側に巻かれたワイヤーでは比例定数は値が異なる。またアノードから AmpBox までの長さが x1 側と x2 側で異なっていると、位置の中心からのオフセットが生じる。この比例定数とオフセットは参照データを実測することで決定した。
- $(t_1 - t_0) + (t_2 - t_0)$  はワイヤーの長さに対応し、一定である。この  $(t_1 - t_0) + (t_2 - t_0) = (t_1 + t_2 - 2t_0)$  を TimeSum と呼び、真の信号とノイズを区別するために用いる。

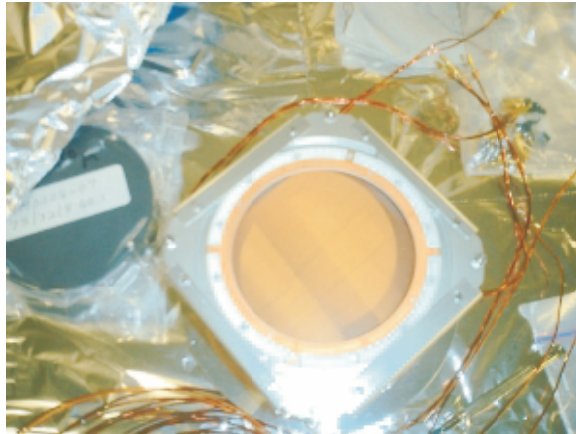


図 3.15 DLD80。MCP で増幅された電子がワイヤーに流れ込む。

四角型の遅延時間型アノード (DLD) では、この 1 次元の遅延時間アノードを 1 次元の位置敏感検出器とし、2 枚直交方向に重ねる事で 2 次元の位置敏感検出器としている。ワイヤーには隙間があるため、下段のワイヤーでも十分に電子を検出することができる。ワイヤーは実際には 2 本の隣接するワイヤーの対となっている。2 本のワイヤーには 40V の電位差があり、ノイズのかかり方は共通だが、電子の捕集効率に差がある。この 2 本の信号を差動増幅することで、共通のノイズを取り除くことができる。直径 80mm の MCP に対応した四角型の遅延時間型アノードを DLD80 または略して DLD と呼ぶ。

### 六角型アノード

DLD を用いたとき、一義的に位置を決定できない状況がある。六角型アノードではアノードワイヤーの数を増やし、検出により得られる情報に冗長性を持たせることでこの問題を回避している。

遅延時間型の PSD は MCP の信号とアノードの出力を持つ。検出回路系の不感時間 (この場合は 20ns) 以内に粒子がマルチヒットした場合、MCP の信号は 1 つしか得ることができない。一方、アノードの信号は、図 3.16 に示すように検出位置 A, B がある程度離れていれば (この場合は 20ns=40ch、DLD80 で 10mm、Hex80 で 7mm)、2 つの信号を分離して得ることができる。

図 3.16 の場合、x ワイヤーの両端 ( $x_1, x_2$ ) とともに 2 つの信号が得られ、4 通りの組み合わせ ( $x_{1f}, x_{2f}$ ), ( $x_{1b}, x_{2f}$ ), ( $x_{1f}, x_{2b}$ ), ( $x_{1b}, x_{2b}$ ) が考えられる。このうち、どの組み合わせが正しいかは DLD の項で示した TimeSum を用いて判断する。この場合の正解は  $x_a = x_{1f} - x_{2b}$ ,  $x_b = x_{1b} - x_{2f}$  であり、y 座標に関しても同様に  $y_a = y_{1b} - y_{2f}$ ,  $y_b = y_{1f} - y_{2b}$  である。

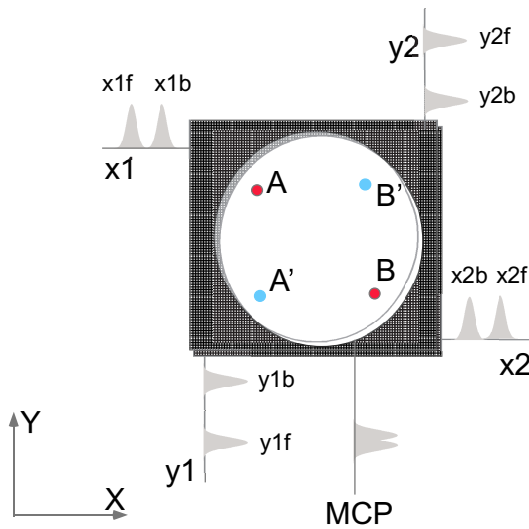


図 3.16 マルチヒットの検出。2 粒子が検出器に衝突すると、それぞれのワイヤーには 2 つの電子の集団が伝播される。検出位置が近い場合には 2 つの電子集団は重なる。

x ワイヤー、y ワイヤーでともに 2 つの信号が得られた場合その組み合わせとしては  $\alpha[A(x_a, y_a), B(x_b, y_b)]$ 、 $\beta[A'(x_a, y_b), B'(x_b, y_a)]$  の 2 通りが考えられる。しかし、DLD では、2 個の粒子の組合せがセット  $\alpha$  なのか、セット  $\beta$  なのかを決定することはできない。この問題を解決するためには、図 3.17 のように信号線としてもう 1 次元 z ワイヤーを加えればよい。z 信号の値を x、y 信号の値から計算すると、セット  $\alpha$  とセット  $\beta$  ではその値が  $\alpha(z_a, z_b)$  と  $\beta(z'_a, z'_b)$  では異なる。実際に検出された z 信号の値と比較することで粒子の検出位置がセット  $\alpha$  なのか、セット  $\beta$  なのかを決定することができる。

実際には、写真 3.18 のように 3 本の信号線が互いに 60 度の角度で張られた六角形の構造をしている。マルチヒット特性以外に、ワイヤーがおおよそ 4 割長くなることによる分解能向上の効果もある。直径 80mm の MCP に対応した六角型の遅延時間型アノードを HEX80 または略して HEX と呼ぶ。

HEX では、3 本のワイヤー (x, y, z) のうち任意の 2 本のワイヤーを用いて、図 3.19 の関係式から位置 (X, Y) を決定することができる。表 3.3 に任意の 2 本のワイヤーの値 (x, y, x) から実験室座標 (X, Y) 座標を導出する関係式を示す。今回は 3 通りのやり方で求めた位置の平均値を用いた。DLD の項で述べたワイヤーごとの比例定数とオフセットが正しく評価できていないと 3 通りの方法で求めた位置は一致しない。3 通りの方法で決めた値ができるだけ一致するように、ワイヤーごとの比例定数とオフセットを決めた<sup>32</sup>。その詳細は付録 C で記述する。

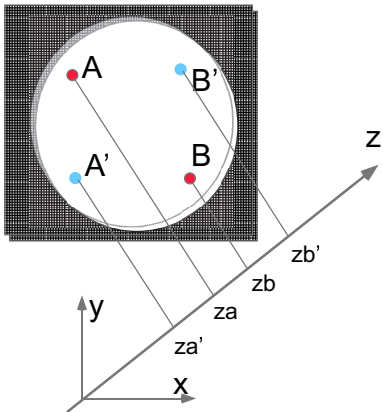


図 3.17 位置の不確定性を解消するための余分な次元の導入。四角型の位置敏感検出器では同時に 2 つの粒子が衝突すると 2 通りの位置の組み合わせが考えられる。両者を別の座標  $z$  に射影すると、その値は異なる。

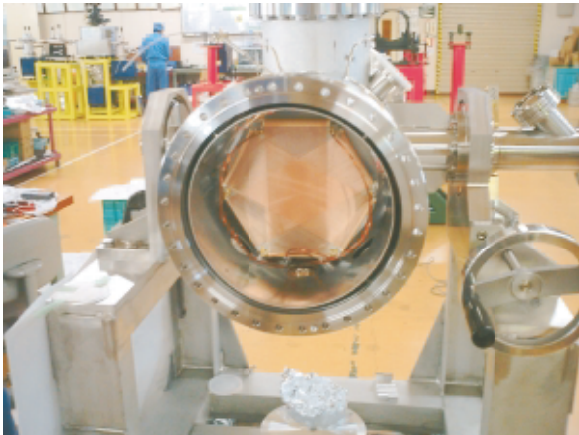


図 3.18 Hex80 を後ろから見た写真。

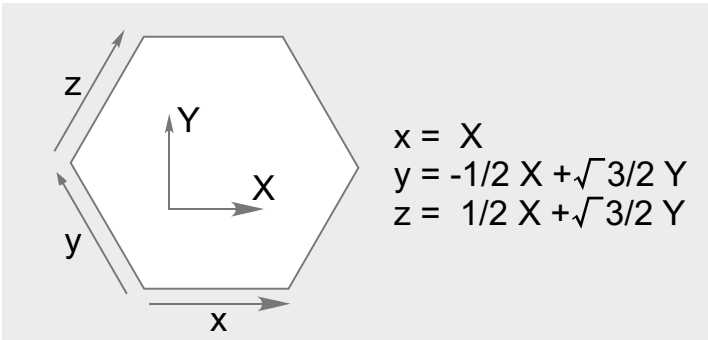


図 3.19  $(x, y, z)$  斜交座標の  $(X, Y)$  直交座標への変換

表 3.3 任意の 2 本のワイヤーによる実験室座標 ( $X, Y$ ) の導出

| 解析に使用する wire | $X$             | $Y$                       |
|--------------|-----------------|---------------------------|
| $x$ と $y$    | $X_1 = x$       | $Y_1 = (2y + x)/\sqrt{3}$ |
| $x$ と $z$    | $X_2 = x$       | $Y_2 = (2z - x)/\sqrt{3}$ |
| $y$ と $z$    | $X_3 = (z - y)$ | $Y_3 = (y + z)/\sqrt{3}$  |

### 3.3.5 シグナルの読み出し

#### 信号増幅器 (Amp) ・ パルス波高選別器 (Discriminator)

図 3.20 に示すようにワイヤの両端に到達した信号は信号増幅器で増幅され、パルス波高選別器 (Constant fraction discriminator : CFD) でノイズを落とした後、NIM 信号に変換される。また、MCP の前面、後面の電圧変化もコンデンサーを介して信号として取り出すことができる。これらの信号処理を行う回路として Roentdek 社の DLATR86 を用いた。DLATR86 の CFD では 20mV から 100mV までパルス波高選別器の閾値を設定できる。しかし、それぞれのチャンネルの閾値を独立に設定することはできないため、アンプのゲイン調整によって波高選別の程度を調整する。信号のジッターはパルス高によらず 50ps 以下であり、パルス対分解能は 20ns である。

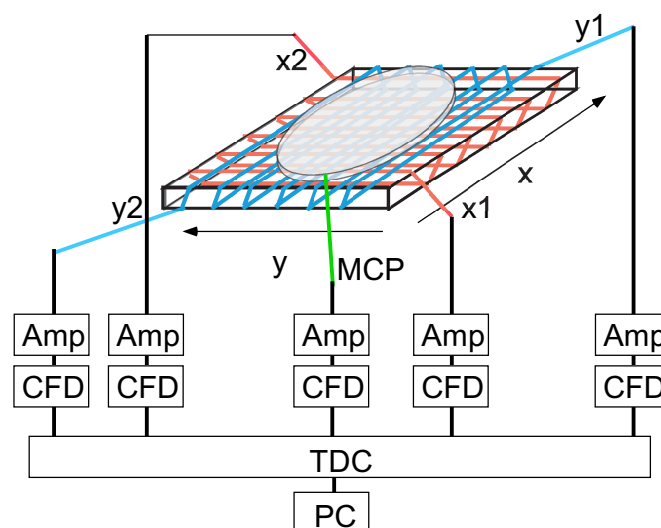


図 3.20 シグナル読み出し回路のブロック図

表 3.4 TDC8 の仕様

|              |                            |
|--------------|----------------------------|
| 時間分解能        | 500ps                      |
| ダイナミックレンジ    | 16Bit                      |
| チャンネル数       | 8                          |
| 最大マルチヒット数    | 16 (プログラムで制御可能)            |
| TDC のデータ幅    | 30 $\mu$ s 以下 (プログラムで制御可能) |
| パルス対分解能      | 20ns 以下                    |
| 最大カウント数      | 30k cps までは動作確認済み          |
| Trigger mode | CommonStart, CommonStop    |

#### 時間デジタル変換器 (Time to Digital Converter : TDC)

TDC として Roentdek 社の TDC8 を用いた。TDC8 は LeCroy の MTD133B チップを搭載した TDC ボードである。仕様を表 3.4 に示す。

DLD と HEX の 2 つの位置敏感検出器を同時に使い、 $4+6=10$  個以上の信号を取り込む場合には、1 枚の TDC8 ボードでは入力チャンネルが足りない。Roentdek では 2 枚の TDC ボードを同時に操作するドライバーと取り込みプログラムを提供している<sup>33</sup>。そのプログラムを用いると、仮想的には 1 枚のボードに 16 チャンネルの入力ポートがあるように扱うことができる (この使用法を今後、2TDC モードと呼ぶ)。2TDC モードでは以下の点に注意する必要がある。

- 2 枚のボードの sync チャンネルはたすきがけにつながなければならない
- 2 枚のボードの common 信号には同じ信号を入れなければならない。T コネクタで分けた信号は受け付けない。
- 原因は不明だが、信号の頻度が 20Hz 以下では取り込み確率が落ちる。10Hz 以下では取り込まない。

放射光マルチバンチモードを用いた光電子・解離イオンの同時計測実験では DLD のアノード信号 4 本、MCP 信号 1 本、Hex のアノード信号 6 本、MCP 信号 1 本の 12 本の信号を取り込み、CommonStop 信号には遅延させた Hex (イオン) の MCP 信号を用いた。

シングルバンチモードを用いた実験では上記の 12 本の信号に加え、放射光の照射された時刻の情報を TDC で取り込んだ。具体的には、まず Storage リングの 500MHz の RF 信号を 1/312 に分周し、実際に光の生成する時間との関係が固定さ

れた信号を作る。放射光の照射されたイベントの大半では光電離が起きないため、この信号を全部取り込む事は無駄である。光電子が検出されたときのみ RF を分周した信号を取り込むため、電子検出から 624ns の間ゲートを立て、そのゲートとの And 信号を記録した。

### データ取り込みプログラム

TDC ボードを制御する取り込みプログラムとして Roentdek 社の CoboldPC(ver 6.2.83.2) を用いた。Windows 上で働く CoboldPC は data acquisition(daq) と data analysis(dan) のインターフェイスとなっており、実際の処理はそれぞれ daq.dll、dan.dll が行っている。daq.dll はデータ入力機器によって異なっており、マルチチャンネルマルチヒットに対応した TDC8 (8ch, 16hit, 500ps) 以外にも、シングルヒットで時間分解能の高い HM1(4ch, 1hit, 150ps) 用の daq.dll などがある。daq, dan のパラメータは測定変数定義の格納される Coordinate(TRaw1, TDC1Hits, TDC1DataHit1, etc.) と測定条件の格納される Parameter(Parameter 14 トリガーモード、Parameter 32 使用するチャンネル数, Parameter 33 使用するヒット数 etc.,) よりなる。Coordinate, Parameter はコマンドラインから直接 1 つ 1 つ入力することも可能であるが、運用上はバッチファイルである Cobold command file(.ccf) に記述し、そのファイルを実行 (execute) する。

### データ形式

TDC で取り込まれた信号は List mode file(.lmf) というバイナリファイルで保存される。lmf ファイルはヘッダーと各イベントごとのデータより構成される。ヘッダーには daq.dll のバージョンによって多少異なるが、表 3.5 のような情報が書き込まれている。これは、daq ver 20020513-5 で取得した lmf ファイルのヘッダー部の一例である。

表 3.5 lmf ファイルのヘッダー部の一例

| 項目                   | 値                        |
|----------------------|--------------------------|
| Data Format          | 2                        |
| Number of Coordinate | 148                      |
| Header length        | 77                       |
| User Header length   | 140                      |
| Event                | 6875                     |
| Acq start:           | Wed Oct 27 12:15:54 2004 |

| 項目                            | 値   |
|-------------------------------|---|
| Acq stop :                    | Wed Oct 27 12:19:17 2004                                |
| User Header length            | 140   |
| DAQ Version                   | 20020513  |
| DAQ ID                        | 5   |
| Parameter0                    | 0   |
| Parameter2 Save Time stamp    | 2   |
| Daq Version length            | 52  |
| DAQ Version                   | TDC8/PCI/ISA Sync Standard<br>(Version 20020513 - 0005) |
| Parameter3 System Time out(s) | 5   |
| Parameter7 Acq start:         | Wed Oct 27 12:15:54 2004                                |
| Parameter14 Trigger mode      | 1   |
| Parameter21 Data type         | 1   |
| Parameter30 Open time (us)    | 30  |
| Parameter32 Number of Ch1     | 8   |
| Parameter33 Number of hit1    | 8   |
| Parameter34 Number of Ch2     | 8   |
| Parameter35 Number of hit2    | 8   |
| Parameter40 Data format       | 2   |
| Parameter60 Sync mode         | 1   |

各イベントごとのデータの例を表 3.6 に示す (12 チャンネル, 8 ヒットの設定)。この場合は、ch0 - ch3 には DLD のアノード信号、ch4 - ch9 には Hex のアノード信号、ch10 には DLD の MCP 信号、ch11 には HEX の MCP 信号が記録されている。TimeStamp は Trigger 信号の入った絶対時刻である。4 つの 16Bit 整数で表わされている。各チャンネルのデータは最初に観測されたヒット数が、次にそのヒット数分の検出時刻が書き込まれる。検出時刻の値を埋め終わった後に終端記号としてもう 1 度 Hit 数が記録されている。8 ヒットまで取り込む設定だが、このイベントでは DLD に 4 ヒット、Hex に 2 ヒットの粒子が検出されている。

表 3.6 lmf データの記録形式

| TimeStamp | 32064 | 26022 | 48181 | 5     |       |   |   |   |   |         |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---|---|---|---------|
| ch 0      | 4     | 32302 | 17894 | 17398 | 17278 | 4 | 0 | 0 | 0 | DLD x1  |
| ch 1      | 4     | 32320 | 17789 | 17285 | 17165 | 4 | 0 | 0 | 0 | DLD x2  |
| ch 2      | 4     | 32328 | 17890 | 17389 | 17269 | 4 | 0 | 0 | 0 | DLD y1  |
| ch 3      | 4     | 32303 | 17803 | 17305 | 17183 | 4 | 0 | 0 | 0 | DLD y2  |
| ch 4      | 2     | 30173 | 30185 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX x1  |
| ch 5      | 2     | 30179 | 30184 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX x2  |
| ch 6      | 2     | 30200 | 30181 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX y1  |
| ch 7      | 2     | 30140 | 30175 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX y2  |
| ch 8      | 2     | 30196 | 30181 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX z1  |
| ch 9      | 2     | 30143 | 30176 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX z2  |
| ch 10     | 4     | 32366 | 17898 | 17397 | 17279 | 4 | 0 | 0 | 0 | DLD MCP |
| ch 11     | 2     | 30257 | 30266 | 2     | 0     | 0 | 0 | 0 | 0 | HEX MCP |

### 3.4 データ処理

x ワイヤの検出時刻差 ( $t_{x1} - t_{x2}$ ) から検出位置  $x$ 、y ワイヤの検出時刻差 ( $t_{y1} - t_{y2}$ ) から検出位置  $y$ 、MCP 信号の検出時刻  $t_{MCP}$  から飛行時間  $t$  を導出し、それぞれの荷電粒子について光電離時の運動量ベクトルを計算する。その際、それぞれのチャンネルで検出される信号は一定のノイズを含み、信号のセットがそろっていないことも多い。まず 3.4.1 節にノイズによる信号を破棄する方法について、3.4.1 節に欠けた信号を再構成する方法について記述する。この 2 つの方法を用いて、各検出粒子の運動量ベクトルを決定する。このように得た電子と解離イオン対の信号が同一粒子からの真のコインシデンス信号かを判断するために運動量保存則を用いる。運動量保存則によるイベントの選別法と MF-PAD を作成する方法を 3.4.3 節に記述する。3.4.4 節では、マルチバンチモードでの実験データから MF-PAD を作成する方法の概要を示し、3.4.5 節に実際のプログラムの流れを記述する。プログラムの使用法に関しては付録 C に詳細を示す。

### 3.4.1 ノイズからの信号抽出

前節で示したサンプルでは各チャンネルのヒット数は検出器ごとに等しいが、ノイズによる誤信号や、数え落としによる欠損で、各 TDC のヒット数がずれる事はよくある。解析に用いる MCP、x1、x2、y1、y2、(z1、z2) の TDC 値  $t_{MCP}$ 、 $t_{x1}$ 、 $t_{x2}$ 、 $t_{y1}$ 、 $t_{y2}$ 、( $t_{z1}$ 、 $t_{z2}$ ) が実際に同じ粒子に由来した信号であることを確認するために、“TimeSum = 一定”という選択基準を用いた。TimeSum とは電子がワイヤーの伝播にかかる時間であり、以下の式で表現される。MCP とアノードの信号が同じイベントに由来していれば TimeSum は一定値を取る。

- $\text{TimeSum}(x) = t_{x1} + t_{x2} - 2 t_{MCP}$
- $\text{TimeSum}(y) = t_{y1} + t_{y2} - 2 t_{MCP}$
- $\text{TimeSum}(z) = t_{z1} + t_{z2} - 2 t_{MCP}$

それぞれの検出器に対して、1 度に検出された  $t_{MCP}$ 、 $t_{x1}$ 、 $t_{x2}$ 、 $t_{y1}$ 、 $t_{y2}$ 、( $t_{z1}$ 、 $t_{z2}$ ) の全ての組み合わせの TimeSum を計算し、その値が一定の範囲内にあるデータのみを採用した。TimeSum はケーブル長で決まる一定値であり、場所による依存性は見られないはずであるが、位置  $(x) = t_{x1} - t_{x2}$  を横軸に、TimeSum(x) を縦軸に 2 次元プロットを取ると、図 3.21 に示すように位置によって TimeSum の値が 2 - 4ch 変化している事が分かった。TimeSum の値に厳しく制限をかけすぎると特定部位の検出感度が落ちることになり注意を要する<sup>34</sup>。

### 3.4.2 データ再構成 (data reconstruction)

各 TDC では 20ns の不感時間やパルスの高さが原因で信号が失われるため、全ての情報がそろっているイベントは四角型位置敏感検出器 (DLD) で 8 割、六角型位置敏感検出器 (HEX) で 7 割に過ぎない。DLD で MCP + 4 × アノード、HEX で MCP + 6 × アノードの信号を取り込んでいるが、そのうち 3 つの信号があれば位置を決定することができる。全ての信号がそろっているイベントだけを用いれば、ノイズに対しては強くなるが、その分イベント数は少なくなる。本研究では、必要最低限の 3 個の信号に、ノイズでないことを保証する 1 個を加えた 4 つ以上の信号を持つイベントから検出時刻と位置を決定した。ここで、1 本のワイヤーの両端の検出時刻から導出した MCP が検出しているべき時刻を  $t_{MCP \text{ 候補}}$  とし、 $t_{MCP \text{ 候補}} = (t_{anode1} + t_{anode2} - \text{TiemSum})/2$  で導出する。また各ワイヤの差分の値  $t_{x1} - t_{x2}$  を  $x$  のように小文字で、実験室座標における位置を  $X$  のように大文字で表す。

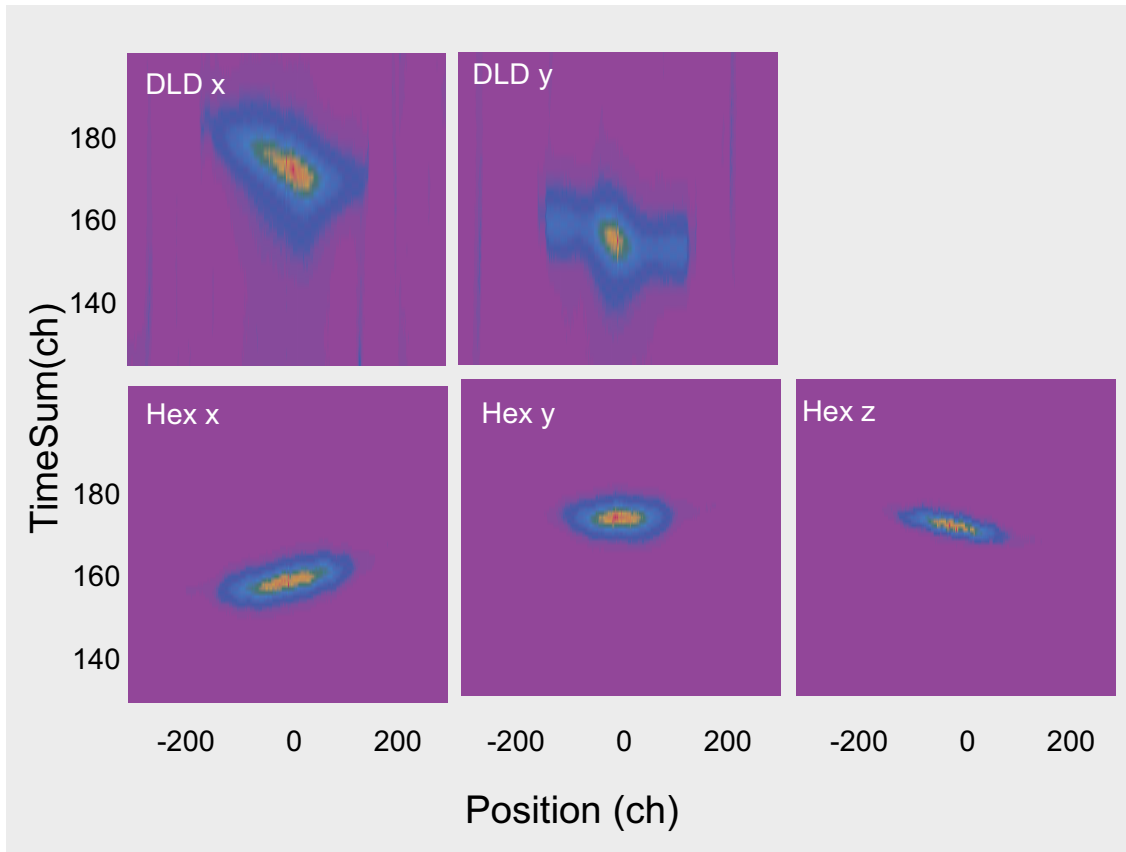


図 3.21 各ワイヤにおける位置と TimeSum の関係

#### 四角型位置敏感検出器 (DLD) におけるデータ再構成

DLD で MCP + アノード  $(x_1, x_2, y_1, y_2)$  の信号が得られるため、2 つまで信号が欠けていても位置と時刻を決定することができる。表 3.7 にそれぞれの場合の確認法、位置、時刻の求め方をまとめる。

#### 六角型位置敏感検出器 (HEX) におけるデータ再構成

六角型アノードの項で示したように任意の 2 本のワイヤーを用いて表 3.3 のように位置情報を導出することができる。3 通りの方法で求めた値が一定の範囲に入っていれば平均値  $X = (X_1 + X_2 + X_3)/3$ ,  $Y = (Y_1 + Y_2 + Y_3)/3$  を用いた。一致しない場合は 1 つの信号に由来したデータセットではないため破棄する。Hex では MCP + アノード  $(x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2)$  の 7 つの情報が得られるため、4 つまで信号が欠けていても位置と時刻を決定することができる。表 3.8 にそれぞれの場合の確認法、位置、時刻の求め方をまとめる。

表 3.7 四角型位置敏感検出器 (DLD) におけるデータ再構成の場合わけ

| 欠け                   | 確認法   | 時刻                             | 位置   | 備考            |
|----------------------|---|--------------------------------|--|---------------|
| none                 | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y) | MCP                            | $X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$Y = y = t_{y1} - t_{y2}$   |               |
| MCP                  | $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)                | $t_{MCP}$ 候補(x)                | $X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$Y = y = t_{y1} - t_{y2}$   |               |
| Anode(x)             | $t_{MCP}$   | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(y) | $Y = y = t_{y1} - t_{y2}$<br>$X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>= $t_{x1} - (2 \times t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{x1})$<br>= $2t_{x1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$   |               |
| Anode(y)             | $t_{MCP}$   | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(x) | $X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$Y = y = t_{y1} - t_{y2}$<br>= $t_{y1} - (2 \times t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{y1})$<br>= $2t_{y1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$   |               |
| MCP<br>Anode(x)      | 確認不能  | $t_{MCP}$ 候補(y)                | $Y = y = t_{y1} - t_{y2}$<br>$X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>= $t_{x1} - (2 \times t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{x1})$<br>= $2t_{x1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$   | 確認不能。<br>破棄する |
| MCP<br>Anode(y)      | 確認不能  | $t_{MCP}$ 候補(x)                | $X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$Y = y = t_{y1} - t_{y2}$<br>= $t_{y1} - (2 \times t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{y1})$<br>= $2t_{y1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$   | 確認不能。<br>破棄する |
| Anode(x)<br>Anode(y) | 確認不能  | $t_{MCP}$                      | $X = x = t_{x1} - t_{x2}$<br>= $t_{x1} - (2 \times t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{x1})$<br>= $2t_{x1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$<br>$Y = y = t_{y1} - t_{y2}$<br>= $t_{y1} - (2 \times t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{y1})$<br>= $2t_{y1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$ | 確認不能。<br>破棄する |

表 3.8 六角型位置敏感検出器 (HEX) におけるデータ再構成の場合わけ

| 欠け                               | 確認法  | 時刻              | 位置   | 備考                      |
|----------------------------------|--|-----------------|--|-------------------------|
| none                             | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)<br>= $t_{MCP}$ 候補(z) | $t_{MCP}$       | $x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$y = t_{y1} - t_{y2}$<br>$z = t_{z1} - t_{z2}$  |                         |
| MCP                              | $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)<br>= $t_{MCP}$ 候補(z)                | $t_{MCP}$ 候補(x) | $x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$y = t_{y1} - t_{y2}$<br>$z = t_{z1} - t_{z2}$  |                         |
| Anode(z)                         | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)                      | $t_{MCP}$       | $x = t_{x1} - t_{x2}$ 、 $y = t_{y1} - t_{y2}$<br>$z = t_{z1} - t_{z2}$<br>= $t_{z1} - (2t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{z1})$<br>= $2t_{z1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$ | x y 欠け<br>も同様           |
| MCP<br>Anode(z)                  | $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)                                     | $t_{MCP}$ 候補(x) | $x = t_{x1} - t_{x2}$ 、 $y = t_{y1} - t_{y2}$<br>$z = t_{z1} - t_{z2}$<br>= $t_{z1} - (2t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{z1})$<br>= $2t_{y1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$ | x y 欠け<br>も同様           |
| Anode(y)<br>Anode(z)             | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(x)   | $t_{MCP}$       | $x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$y = t_{y1} - t_{y2}$<br>= $t_{y1} - (2t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{y1})$<br>= $2t_{y1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$<br>z も同様に再構成            | (x y)(x z)<br>欠け<br>も同様 |
| ワイヤ (z)                          | $t_{MCP}$<br>= $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)                      | $t_{MCP}$       | 検出された 2 本のワイヤ<br>で位置を決定  | x y 欠け<br>も同様           |
| MCP<br>ワイヤ (z)                   | $t_{MCP}$ 候補(x)<br>= $t_{MCP}$ 候補(y)                                     | $t_{MCP}$ 候補(x) | 検出された 2 本のワイヤ<br>で位置を決定  | x y 欠け<br>も同様           |
| MCP<br>Anode(y)<br>ワイヤ (z)       | 確認不能   | $t_{MCP}$ 候補(x) | $x = t_{x1} - t_{x2}$<br>$y = t_{y1} - t_{y2}$<br>= $t_{y1} - (2t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{y1})$<br>= $2t_{y1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$                         | 確認不能。<br>破棄する           |
| Anode(x)<br>Anode(y)<br>Anode(z) | 確認不能   | $t_{MCP}$       | $x = t_{x1} - t_{x2}$<br>= $t_{x1} - (2t_{MCP} + \text{TimeSum} - t_{x1})$<br>= $2t_{x1} - 2t_{MCP} - \text{TimeSum}$<br>y、z も同様に再構成                                   | 確認不能。<br>破棄する           |

### 3.4.3 運動量保存則を用いた単一イベントの選択

一つの分子から生成する解離種については、運動量保存則が成り立つ。また、内殻光電離では解離種の放出方向は光電離時の分子配向に対応する。これらの関係を利用して、全てのイベントに対し以下のような手順で選択を行う。

1. 飛行時間から検出イオンのイオン種を決定し、対となりうるイオンの組み合わせを選ぶ。
2. 親分子イオンの運動量を用いて、それぞれのイオン  $I_1, I_2$  に関して観測された実験室系の運動量ベクトルを分子座標系の運動量ベクトル  $(P_{I1x}, P_{I1y}, P_{I1z})$ 、 $(P_{I2x}, P_{I2y}, P_{I2z})$  に変換する。
3. 光電子の運動量を無視すると、解離イオンの運動量ベクトル和  $(P_{I1x} + P_{I2x}, P_{I1y} + P_{I2y}, P_{I1z} + P_{I2z})$  は 0 になるはずである。解離イオンの運動量ベクトル和が一定の範囲に入るものは同一分子からのイオンからだ判断しそのイベントは採用する。運動量ベクトルの差  $(P_{I1x} - P_{I2x}, P_{I1y} - P_{I2y}, P_{I1z} - P_{I2z})$  から、分子軸の角度方向  $(\theta_I, \phi_I)$  を導出する。また各イオンの運動エネルギーの和  $(P_{I1x}^2 + P_{I1y}^2 + P_{I1z}^2 + P_{I2x}^2 + P_{I2y}^2 + P_{I2z}^2)$  から Kinetic energy release(KER) を計算する。光電子とイオンの運動エネルギーが同程度の場合は電子とイオンの質量比が酸素分子  $O_2$  で  $5.6 \times 10^4$  あり、電子放出における分子イオンの反跳運動量は解離によって受け取る運動量の 0.5 % 以下である。その場合、分子軸の角度決定への影響は最大で  $0.2^\circ$  程度であり、光電子の持つ運動量は運動量保存則から無視しても差し支えない。しかし  $H_2$  のように分子が軽い場合や、光電子の運動量が解離イオンの運動量に比べ、極端に大きい場合には光電子の持つ運動量を考慮して運動量保存則を計算する必要がある。
4. 3 で決定した分子軸の方向はイオン化時の分子配向を、KER は経由する Auger 終状態を表す。分子配向と KER が、測定したい MF-PAD の条件を満たす場合には、その解離イオンと同時計測された光電子を運動量を評価する。
5. イオンの場合と同様に実験室系の光電子運動量  $(P'_{ex}, P'_{ey}, P'_{ez})$  を決定する。

それぞれのイベントで決定した  $(KER, \theta_I, \phi_I)$ 、 $(P'_{ex}, P'_{ey}, P'_{ez})$  から、特定の条件  $(KER, \theta_I, \phi_I)$  を満たす分子から放出された光電子の運動量分布  $I_{KER, \theta_I, \phi_I}(P_{ex}, P_{ey}, P_{ez})$  を作成する。

この  $I_{KER, \theta_I, \phi_I}(P_{ex}, P_{ey}, P_{ez})$  を分子座標系の極座標に座標変換したものが、分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD)  $I_{KER, \theta_I, \phi_I}(|P_e|, \theta_e, \phi_e)$  である。放

射光ストレージリングの運転モードがマルチバンチ運転の場合には光電子の  $z$  軸方向の運動量  $P_{ez}$  を決定することができない。その場合、上の手順において  $I_{KER,\theta_l,\phi_l}(P_{ex}, P_{ey}, P_{ez})$  の代わりに、 $I_{KER,\theta_l,\phi_l}(P_{ex}, P_{ey})$  を求める。このままでは分子座標に座標変換できないので、次節で述べる幾つかの方法で MF-PAD を導出する。

### 3.4.4 マルチバンチ運転時の MF-PAD の決定

光電子の  $z$  軸方向の運動量  $P_{ez}$  を決定できない場合、得られるデータは  $I_{KER,\theta_l,\phi_l}(P_{ex}, P_{ey})$  である。この  $I_{KER,\theta_l,\phi_l}(P_{ex}, P_{ey})$  から、MF-PAD を決定するためには、欠けている 1 次元分の情報を何らかの形で補わなければならない。この場合に補う事ができる条件は以下の 2 つである。

#### (i) 光電子運動エネルギー $E_e$ の単一性を用いた MF-PAD の決定

光電子の運動エネルギー  $E_e$  は光子エネルギー  $E_{hv}$ 、イオン化エネルギー  $E_{IP}$  の間に  $E_e = E_{hv} - E_{IP}$  の関係をもつ。そのため、 $E_{IP}$  が単一の場合には、 $E_e$  も単一となる。実際の分子の内殻光電離では、振動状態があり、寿命広がりもあるため、電子状態が単一でも、光電子の運動エネルギー  $E_e$  は、 $\delta$  関数のようには単一にならない。しかし電子状態だけを考えれば  $E_e$  は単一とみなせる。

まずは、ランダム配向分子からの光電子角度分布を考える。図 3.1 のような座標系において、光電子運動量ベクトルの偏光ベクトル ( $y$  軸) からの極角を  $\theta$ 、方位角を  $\phi$  ( $xy$  平面で  $\phi = 0$ ) とすると、検出位置 ( $x, y$ ) は光電子の運動量の絶対値  $|P_e|$ 、 $\theta$ 、 $\phi$ 、比例係数  $\alpha$  を用いて以下のように表現できる。

- $x = \alpha |P_e| \sin \theta \cos \phi$
- $y = \alpha |P_e| \cos \theta$

そのため、 $x^2 + y^2 = \alpha^2 |P_e|^2$  を満たす位置に検出される光電子は  $\cos \phi = \pm 1$ 、すなわち  $xy$  平面内に放出された光電子となる。この手順では、偏光ベクトルからの光電子の角度分布を得るために、偏光ベクトルが  $xy$  平面に含まれる必要がある。

次に MF-PAD を考える。3 次元角度分布の  $xy$  断面が  $I_{KER,\theta_l,\phi_l}(|P_e|, \theta_e, \phi_e)$  として意味を持つためには、分子軸と偏光ベクトルが  $xy$  平面に含まれる必要がある。分子軸と偏光ベクトルが  $xy$  平面に含まれている場合には、両者の相対角に制限はない。分子軸を基準とした  $xy$  平面内の光電子の角度分布は MF-PAD となる。

## (ii) 角度分布の対称性を利用した MF-PAD の決定

MF-PAD を規定するベクトルは分子軸と偏光ベクトルである。第2章の式(2.13)(2.14)(2.16)(2.17)に示したように、2つのベクトルが一致及び直交している場合には、MF-PAD は高い対称性を持つ。この MF-PAD の対称性を利用して、二次元射影像から3次元分布を再構成する事ができる。分子軸と偏光ベクトルが一致する場合には、MF-PAD は円筒対称性を持つ。円筒対称性を持つ3次元分布の二次元射影像に関してはいくつかの標準的な再構成法が確立している<sup>35</sup>。最も標準的な再構成法が逆 Abel 変換<sup>36, 37</sup>と Peeling 法<sup>19-21</sup>である。しかし、円筒対称性を持たない3次元分布の二次元射影像に関しては報告例がない。分子軸と偏光ベクトルが一致している場合の MF-PAD は  $\Delta\Lambda = 0$  の光学遷移の遷移行列要素を与えるが、もうひとつ重要な MF-PAD が、分子軸と偏光ベクトルが直交している場合の MF-PAD であり、 $\Delta\Lambda = \pm 1$  の光学遷移の遷移行列要素を与える。分子軸と偏光ベクトルが直交している場合の MF-PAD は分子軸回りの方位角分布が偏光ベクトルを基準 ( $\phi = 0$ ) にして  $\cos^2 \phi$  分布となる<sup>1</sup>。この対称性を用いた MF-PAD 再構成法の詳細は付録 B に述べる。

## 2つの MF-PAD の決定法の使い分け

角度分布の対称性を利用した方法(ii)は、光電子運動エネルギーの単一性が仮定できない場合にも、MF-PAD を決定できる利点を持つが、分子軸と偏光ベクトルの関係が一致、及び直交している場合に制限される。逆に光電子運動エネルギーの単一性を利用した方法(i)は、分子軸と偏光ベクトルの関係を問わないが、複数のイオン化閾値が近接した電子状態や振動の状態を考慮する場合には使用できない。

本研究では、振動の状態を考慮した研究を行っていないため、基本的にエネルギーの単一性を仮定した(i)の解析を用いた。分子軸と偏光ベクトルの関係が一致、及び直交している場合に関しては、角度分布の対称性を利用した(ii)の解析を同時に行い、両者の一致を確認している。

### 3.4.5 解析プログラム

2.4.2 節に述べたように検出されているイベントはノイズや信号の欠けを伴いデータの抽出と再構成を行わなければならない。そのような操作はその後の解析とは独立なので、1回目の解析時にその結果を中間ファイルとして出力し、2回目以降は中間ファイルから行うことによって解析時間を大幅に短縮することができる。中間ファイル作成時に、電子しか検出されていないイベント、及びイオンしか検出

されていないイベントも同時に破棄する。表 3.9 に中間ファイルの `sample` を示す。

表 3.9 中間ファイルの `sample`

|   |       |     |    |     |       |     |    |     |
|---|-------|-----|----|-----|-------|-----|----|-----|
| 1 | 32338 | -15 | 36 |     |       |     |    |     |
| 2 | 30204 | -20 | 8  | -14 | 30177 | -64 | 26 | -44 |

表 3.9 の場合は 1 段目が四角型位置敏感検出器 (DLD) による電子の、2 段目が六角型位置敏感検出器 (HEX) によるイオンの、時刻、位置情報である。それぞれの段の最初の数字は各検出器のイベント数であり、その次が検出時刻、検出位置である。検出器が Hex の場合には、位置の欄に 3 本のワイヤーによる 3 つの位置情報が記録されている。記録された位置は検出器の `scale factor` を掛ける前の値であり、データは全て整数型である。表 3.9 の例では電子は 1 個検出され、時刻  $t$  は 32338、位置  $(x, y)$  は  $(-15, 36)$  である。イオンは 2 個検出され、1 個目の時刻  $t$  は 30204、位置  $(x, y, z)$  は  $(-20, 8, -14)$ 、2 個目の時刻  $t$  は 30177、位置  $(x, y, z)$  は  $(-64, 26, -44)$  である。

### プログラムの構成

実際の解析プログラムは以下のような構成になっている。プログラムのマニュアルは付録 C に示す。

- 設定ファイルの読み込み
- `lmf` のヘッダー読み込み
- 個々のデータの解析
  - データの読み込み
  - `lmf` データの中間データへの変換 (最初の 1 回のみ)
    - \* データ再構成
    - \* 時刻情報から位置情報への変換
    - \*  $x = t_{x1} - t_{x2}$     $y = t_{y1} - t_{y2}$
    - \* コインシデンスデータの抽出
    - \* 中間データの出力
  - 中間データの解析
    - \* 各粒子の運動量の計算
    - \* イオン対の選択
    - \* イオン対の運動量保存の確認
    - \* イオン対で選択した電子の射影像へデータの積算

- 射影像の画像解析
  - 射影像から3次元角度分布の再構成
  - MF-PADの作成
- 解析ファイル出力
- オプション
  - DLDのoffsetと拡大率の決定
  - HEXのoffsetと拡大率の決定
  - TimeSumの位置依存性の決定

## 3.5 CO-VISで測定した運動量画像の例

CO-VISで測定した電子・イオンの運動量画像の例を幾つか示す。ここに示した運動量分布は全て光の進行方向と電気ベクトルで張られる平面（図3.8のxy平面）内での運動量成分を示している。

### 3.5.1 原子の光電離過程の場合

#### イオンの運動量画像

Ne原子の1s光電離で生成する $\text{Ne}^{2+}$ イオンと $\text{Ne}^{3+}$ イオンの運動量分布を図3.22に示す。図の中心に見えるスポットが分子線由来の信号を表し、その上方にある弱い線は残留ガス由来の信号である。横に長い理由は放射光の光路の全てでイオン化がおこるからである。静電レンズによって一定範囲からのイオンは収束されるが、中心から大きく外れた位置で生成したイオンには初期位置の情報が残ってしまう。

#### 光電子の運動量画像

図3.22でスポット状に観測されたイオンと同時計測された光電子は分子線由来の光電子と判断することができる。Ne原子の1s光電子運動量画像を図3.23に示す。左図がイオンとの同時計測を行っていない光電子画像であり、右図がスポット状のイオンと同時計測された光電子画像である。イオンの検出位置を用いてイベント選択することによって残留ガス由来のバックグラウンドを除くことができる。またx軸と比べy軸方向に像が潰れている事が分かる。この歪はDelay line anodeの項で述べたワイヤーごとの拡大率の違いに起因する。すなわち、yワイヤはxワイヤに比べ1周あたりの距離が7%程度短いため同じ距離をコードするチャンネル数が少なくなる。

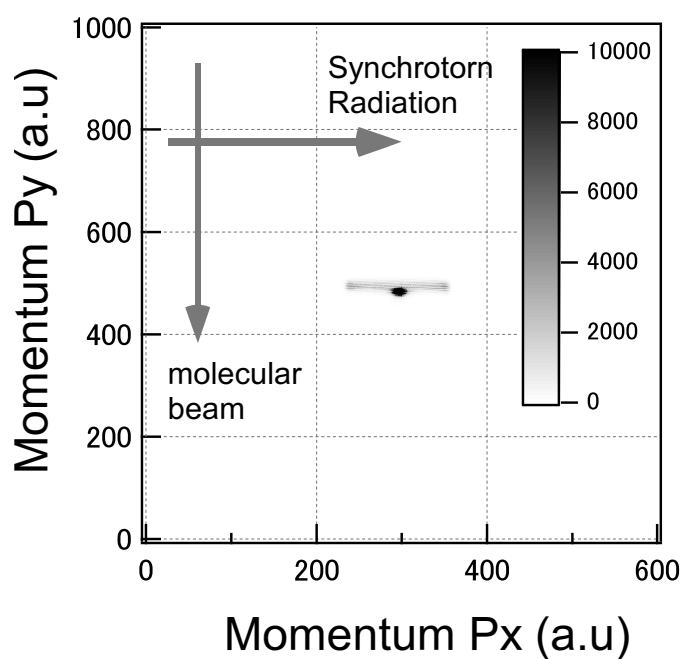


図 3.22 Ne 原子の 1s 光電離で生成した  $\text{Ne}^{2+}$  及び  $\text{Ne}^{3+}$  の運動量画像 (光子エネルギー  $h\nu = 880.3\text{eV}$ )

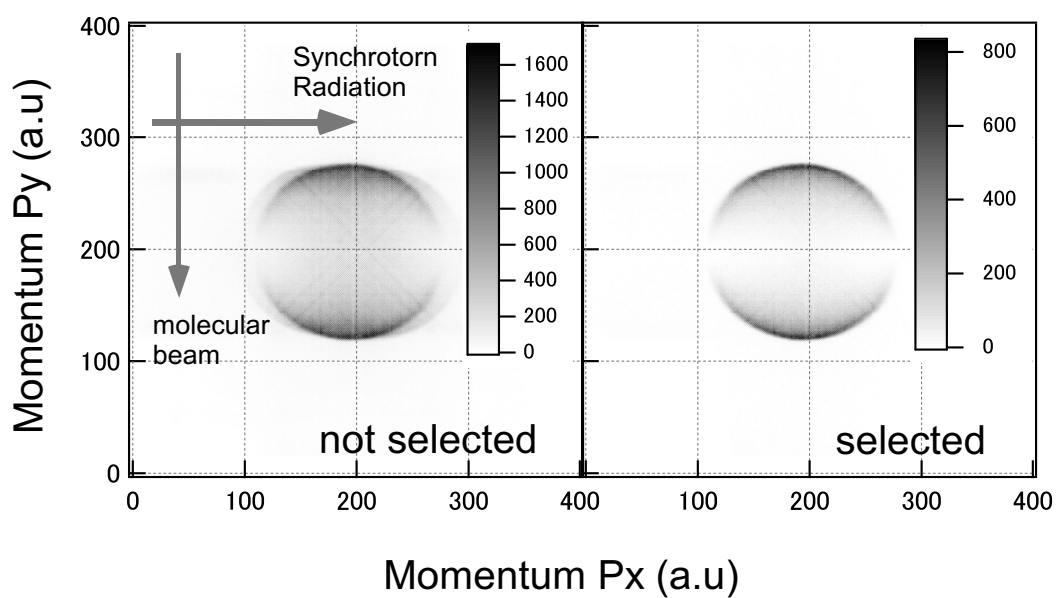


図 3.23 Ne 原子の 1s 光電子の運動量画像 (光子エネルギー  $h\nu = 880.3\text{eV}$ 、光電子の運動エネルギー  $\text{KE} = 10.0\text{eV}$ )

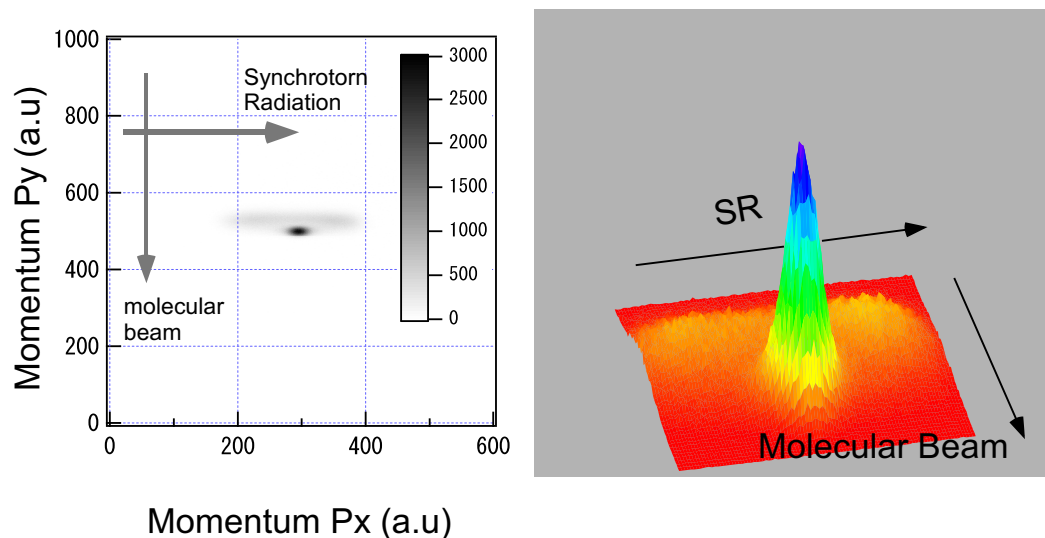


図 3.24  $\text{CO}_2$  の O1s 光電離で生成した  $\text{O}^+$  と  $\text{CO}^+$  イオンの運動量の和の二次元画像とその 3 次元等高線表示 (光子エネルギー  $h\nu = 547.2\text{eV}$ )

### 3.5.2 分子の光電離過程の場合

#### 分子の初期運動量分布

典型的な実験条件 ( $\text{CO}_2$  背圧: 2 気圧) では  $\text{CO}_2$  分子は  $500\text{m/s}$  ( $6\text{meV}$ ) の速度を持っており、分子線由来の光電子、解離イオンには分子座標系における運動量に加えて分子の速度が加えられて観測される。そのため、この運動量を持たない残留ガス由来の光電子、解離イオンを取り除くことができる。分子線の持っている運動量は親分子イオンの運動量を用いて評価し、解離イオン対も親分子イオンと同じ初期運動量を持っていたイベントのみを使用する。この運動量を考慮に入れた場合と入れない場合には、 $6\text{eV}$  の光電子、解離イオンの放出角度決定において、それぞれ最大で  $0.03^\circ$ 、 $1.4^\circ$  のずれが生じる。

図 3.24 の左図に  $\text{CO}_2$  の O1s 光電離で生成した  $\text{O}^+ + \text{CO}^+$  イオンの運動量の和の分布、右図にその 3 次元等高線表示を示す。原子の場合と同様に残留ガス由来のイオン対は y 軸方向の運動量が少なく、光の進行方向 (x) に沿って生成している事が分かる。

#### ランダムに配向した分子からの光電子の運動量画像

図 3.25 の左図に  $\text{CO}_2^{++}$  イオンと同時計測した  $\text{CO}_2$  の O1s 光電子運動量画像を示す。また、右図に  $\text{O}^+$  イオン、 $\text{CO}^+$  イオンとの同時計測した O1s 光電子運動量

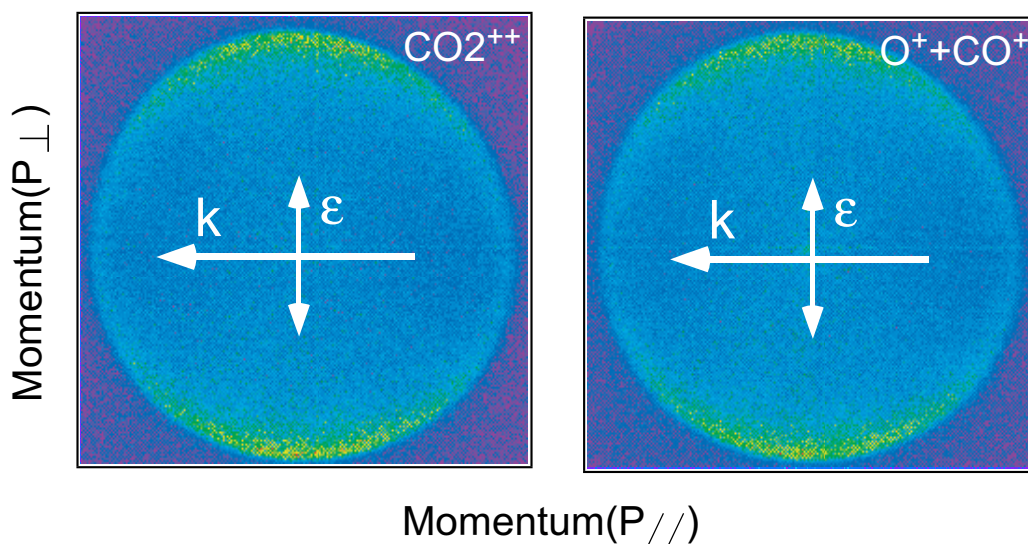


図 3.25 ランダム配向  $\text{CO}_2$  分子の  $\text{O}1s$  光電子運動量画像 (光子エネルギー  $h\nu = 547.2\text{eV}$ )。横軸は光の進行方向 ( $k$  ベクトル) に平行な運動量  $P_{\parallel}$ 、縦軸は光の進行方向 ( $k$  ベクトル) に直交した運動量  $P_{\perp}$  [ $(P_{\parallel}^2 + P_{\perp}^2)/2me \leq 6\text{eV}$ ]。図の矢印は光の進行方向  $k$  と偏光ベクトル  $\varepsilon$  を表す。

画像をしめす。 $\text{O}^+$  イオンと  $\text{CO}^+$  イオンは、光電子が分子線由来かどうかを判断するためだけに用いた。 $\text{CO}_2^{++}$  からの崩壊過程は光電子の飛び去った後の解離過程であるため、 $\text{CO}_2^{++}$  イオンがそのまま残る過程と 2 体解離をする過程では光電子の放出角度分布は同じになるはずである。両者ともに分子配向の情報は持たないため得られる光電子角度分布はランダムに配向した分子からの光電子角度分布となる。この 2 通りの光電子角度分布から決定した双極子遷移の非対称性パラメータ  $\beta$  は実験誤差の範囲で一致している。

#### 配向した分子からの光電子の運動量画像

$\text{O}^+$  イオン・ $\text{CO}^+$  イオンと 3 重同時計測した  $\text{CO}_2$  分子の  $\text{O}1s$  光電子の運動量画像を図 3.26 に示す。それぞれの運動量画像では光の偏光ベクトルと分子軸の関係は左から、平行、 $45^\circ$ 、直交である。

### 3.5.3 電子状態が複数ある場合

#### ランダムに配向した分子からの光電子の運動量画像

図 3.27(a) にランダムに配向した  $\text{NO}$  分子の  $\text{N}1s$  光電子の運動量射影像を示す。左図は全光電子の運動量射影像であり、2 つの電子状態  $^3\Pi, ^1\Pi$  に対する光電子の運

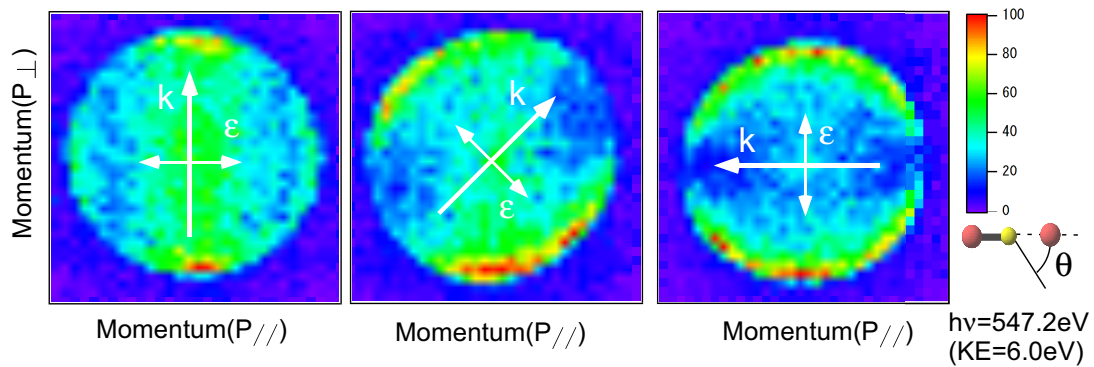


図 3.26 配向  $\text{CO}_2$  分子からの  $\text{O}1s$  光電子運動量射影像 (光子エネルギー  $h\nu = 547.2\text{eV}$ )。横軸は分子軸に平行な運動量  $P_{\parallel}$ 、縦軸は分子軸に直交した運動量  $P_{\perp}$  [ $(P_{\parallel}^2 + P_{\perp}^2)/2me \leq 6\text{eV}$ ]。分子軸は枠外の模型が示すように左側に  $\text{CO}^+$ 、右側に  $\text{O}^+$ 。面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{CO}_2$  分子に関して、光電子の信号を積分している。図の矢印は光の進行方向  $k$  と偏光ベクトル  $\varepsilon$  を表し、偏光ベクトルと分子軸のなす角は左からそれぞれ、 $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ 。

動量射影像が重なっている。この運動量射影像を付録 B に示す **Peeling** 操作によって、それぞれの状態に分離したものを中図、右図に示す。中図、右図では **Peeling** 操作で断面像を作成し、イオン状態を選別した後、**Peeling** の逆操作で射影像に戻して表示している。図 3.27(b) に  $\text{NO}$  分子の  $\text{N}1s$  光電子の光電子エネルギーの射影成分及び、**Peeling** 操作で作成した光電子スペクトルを示す。**Peeling** 操作によって二状態の分離が良くなっている。

#### 配向した分子からの光電子の運動量画像

配向した  $\text{NO}$  分子からの  $\text{N}1s$  光電子の角度分布の極座標表示を図 3.28 に示す。付録 B に示す **Peeling** 操作を用い解析を行なった。上段は  $^3\Pi$  状態、下段は  $^1\Pi$  状態の MF-PAD である。左に示す分子軸と偏光ベクトルが一致した場合の MF-PAD は、分子軸に対する円筒対称性を持ち、ランダムに配向した場合と同様に標準的な **Peeling** 操作で解析することができる。得られた MF-PAD パターンは第 6 章に示す角度分解光電子・光イオン同時計測 (AR-PEPICO) で作成した MF-PAD とよく一致している。右に示す分子軸と偏光ベクトルが直交した場合の MF-PAD は、分子軸に対する円筒対称性を持たないため、付録 B に示す拡張した **Peeling** 操作で解析を行なった。

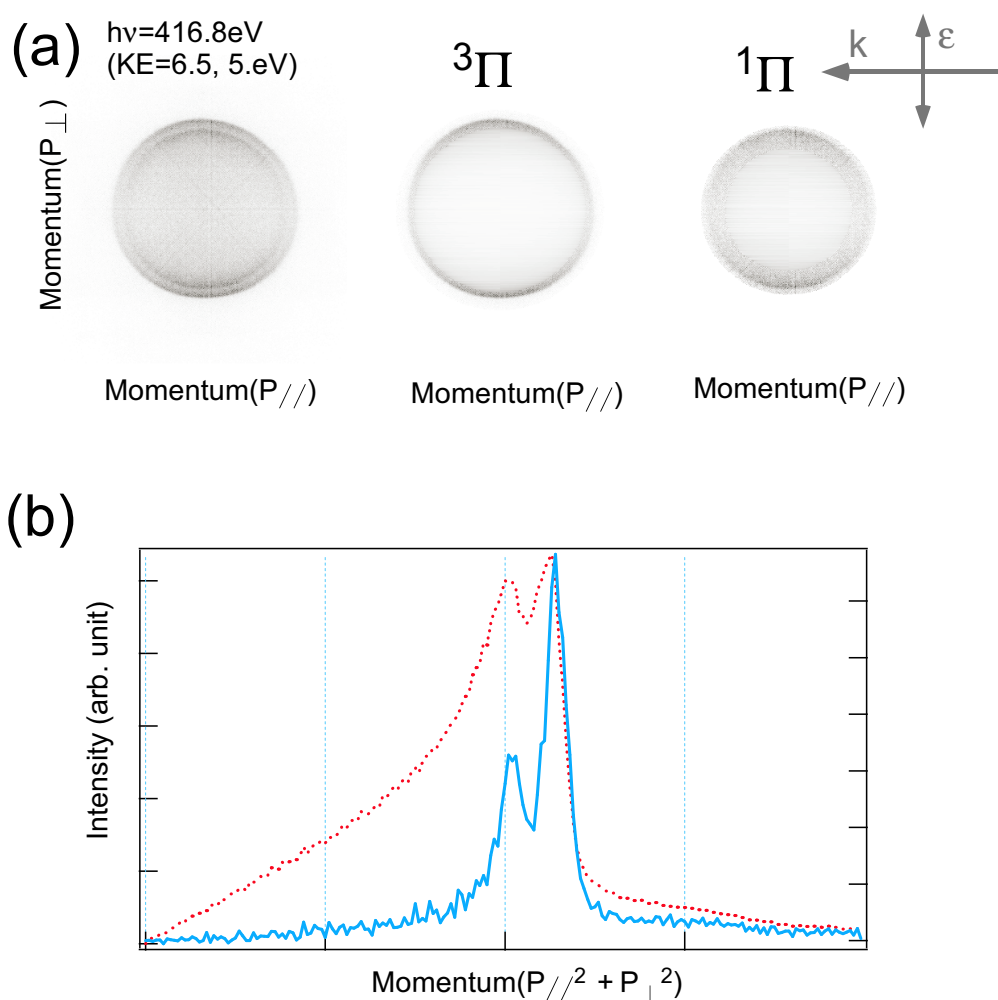


図 3.27 (a) ランダムに配向した NO 分子の N1s 光電子運動量画像 (光子エネルギー  $h\nu = 416.8\text{eV}$ )。左図は全光電子の運動量射影像、中図は Peeling 操作で作成した  $^3\Pi$  状態のみ、右図は  $^1\Pi$  状態のみの運動量射影像。横軸は分子軸に平行な運動量  $P_{//}$ 、縦軸は分子軸に直交した運動量  $P_{\perp}$ 。図の矢印は光の進行方向  $k$  と偏光ベクトル  $\epsilon$  を表す。(b) NO 分子の N1s 光電子の光電子エネルギーの射影成分 (点線) 及び、Peeling 操作で作成した光電子スペクトル (実線)。

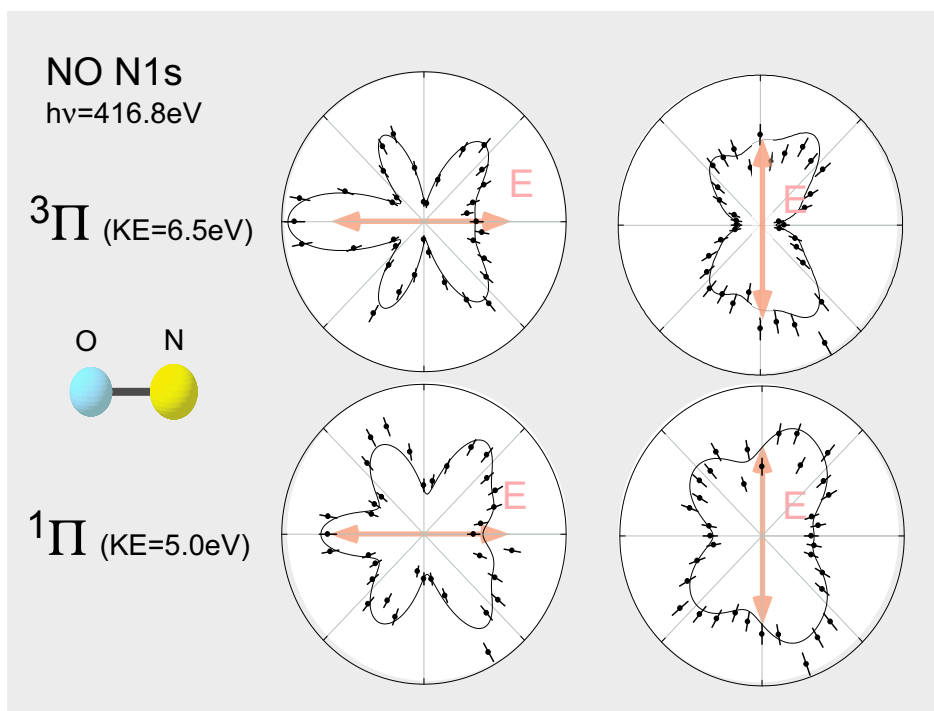


図 3.28 配向した NO 分子からの N1s 光電子の角度分布の極座標表示 (光子エネルギー  $h\nu = 416.8\text{eV}$ )。上段は  $^3\Pi$  状態、下段は  $^1\Pi$  状態の MF-PAD。分子軸と偏光ベクトルは図に示す。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある NO 分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

## 参考文献

- [1] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, *J. Electron. Spectrosc.* **142**, 295 (2005).
- [2] 伊藤健二, 放射光 **14**, 35 (2001).
- [3] 繁政英治, 柳下明, 日本物理学会誌 **50**, 27 (1995).
- [4] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Meyer, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking, *Proc. SPIE* **3438**, 322 (1998);
- [5] Roentdek manual <http://www.roentdek.com/>; Position and time sensitive multi-hit MCPdelay-line detector system 6.2.82.3; The Roentdek Hexanode 6.2.82.1; TDC8 ISA&PCI Manual 6.2.82.1; CoboldPC 6.0.1.8 B74.
- [6] C. Martin, P. Jelinsky, M. Lampton, and R. F. Malina, and H. O. Anger, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1067(1981).
- [7] T. Mizogawa, M. Sato, and Y. Awaya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **366**, 129(1995).
- [8] T. Mizogawa, Y. Awaya, Y. Isozumi, R. Katano, M. Sato, and N. Maeda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **312**, 547(1992).
- [9] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, J. Ullrich, M. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rep.* **330**, 95-192(2000).
- [10] H. Shiromaru, K. Kobayashi, M. Mizutani, M. Yoshino, T. Mizogawa, Y. Achiba, and N. Kobayashi, *Phys. Scr. T* **73**, 407 (1997).
- [11] F. A. Rajgara, M. Krishnamurthy, D. Mathur, T. Nishide, T. Kitamura, H. Shiromaru, Y. Achiba, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. A* **64**, 032712 (2001).
- [12] J. Ullrich, R. Moshhammer, R. Dörner, O. Jagutzki, V. Mergel, H. Schmidt-Böcking and L. Spielberger, *J. Phys. B*, **30**, 2917(1997).
- [13] R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schmitt and B. Schmidt-Böcking, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **108**, 425(1996).
- [14] T. Suzuki, "Time-resolved photoelectron spectroscopy and imaging" Chapter 7, in "Recent Advances in Chemical Reaction Dynamics", World Scientific Sin-

- gapore (2003).
- [15] T. Suzuki, in *Modern Trends in Chemical Reaction Dynamics: Part I*, edited by X. Yang and K. Liu (World Scientific, Singapore, 2004), Chap. 14.
- [16] M. Tsubouchi and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **121**, 8846(2004).
- [17] M. Tsubouchi, B. J. Whitaker, L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500(2001).
- [18] L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
- [19] M. Takahashi, J. P. Cave, and J. H. D. Eland, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1337(2000).
- [20] C. Bordas, F. Pauling, H. Helm, and D. L. Huestis, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2257(1996).
- [21] J. Winterhalter, D. Maier, J. Hornerkamp, V. Schyja, and H. Helm, *J. Chem. Phys.* **110**, 11187(1999).
- [22] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477(1997).
- [23] D. H. Parker and A.T.J. B. Eppink, *J. Chem. Phys.* **107**, 2357(1997).
- [24] M. Lebech, J. C. Houver, A. and D. Dowek, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866(2002).
- [25] W. C. Wiley, and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150(1955).
- [26] 菅野暁, 藤森淳, 吉田博 編 新しい放射光の科学, 講談社サイエンティフィック, 2000.
- [27] M. Watanabe, A. Toyoshima, J. Adachi, A. Yagishita, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467-468**, 512 (2001).
- [28] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, T. Yayaishi, Y. Yan and A. Yagishita, *SPIE*. **3150**, 58 (1997).
- [29] Y. Yan, and A. Yagishita, *KEK Report*, **95-9**, (1995).
- [30] Photon Factory activity report 2001; <http://pfwww.kek.jp/indexj.html>.
- [31] D. A. Dahl, J. E. Delmore, and A. D. Appelhans, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 607 (1990).
- [32] Private communication with A. Czasch, Roentdek.
- [33] Private communication with K. Ullmann-Pfleger, Roentdek.
- [34] Private communication with O. Jagutzki, Roentdek.
- [35] A. T. J. B. Eppink S. Wu and B. J. Whitaker, "Reconstruction methods" Chapter 3, in "Recent Advances in Chemical Reaction Dynamics", World Scientific Singapore (2003).
- [36] A. J. R. Heck, D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335 (1995).
- [37] In *Research in Chemical kinetics*, eds. R. G. Compton, and G. Hancock, (Elsevier, Amsterdam, 1993), vol. 1, p.307.

## 第 4 章

# 光電子の角度分布測定による電気双極子近似の検証

### 4.1 序論

光電子の角度分布が電気双極子近似で表わせない現象は、古くは Wuileumier と Krause によって Kr の 3d 軌道<sup>1</sup>、Ne の 2p 軌道<sup>2</sup>の光電子角度分布で観測されている。その後、長い間電気双極子近似の破れに関する研究は注目されなかった。しかし、1980 年代末になって、その状況は一変した。電気双極子を最低次として扱い、電気四重極子 (E2)・磁気双極子 (M1) を考慮した光電子の角度分布に関する定式化が行われ<sup>3,4</sup>、s 軌道<sup>4,5</sup>、p 軌道<sup>4,6</sup>、d 軌道<sup>4</sup>の光電子角度分布に関する非相対論による数値計算、相対論を用いた数値計算<sup>7</sup>などが行われた。その後、放射光源の進歩に伴い、第 2 章の表 2.1 に示すように、Ar 1s、Kr 2s, 2p、Ne 2s, 2p、Kr 1s などの多くの原子で電気双極子近似の破れが精度良く測定されるようになった<sup>8-11</sup>。これらの実験結果は、理論計算の値<sup>4-6</sup>とよく一致している。

一方、分子の光電離における電気双極子近似の破れに関する研究はまだ少ない。近年、N<sub>2</sub> 分子の N1s 光電子<sup>12,13</sup>と CO 分子の C1s 光電子<sup>13</sup>の角度分布において、電気双極子近似からのズレが共鳴的な増大をしているとの報告がなされた。分子全体に軌道の非局在化した価電子軌道の光電離とは異なり、原子に局在した内殻軌道の光電離では軌道半径が原子のそれとほぼ等しいために、その光電子角度分布も原子の光電子の角度分布と差異がないと思われる。Hemmers らは、その電気双極子近似からのズレの共鳴的な増大を動的な効果を考慮した計算によって再現している<sup>14</sup>。一方、電気双極子 (E1) と電気四重極子 (E2) を考慮した N<sub>2</sub> 分子の HF 計算では電気双極子近似からのズレは原子の場合の値とほとんど同じである<sup>15</sup>。

私達は、配向分子からの光電子の角度分布のデータを、電気双極子近似を用いて

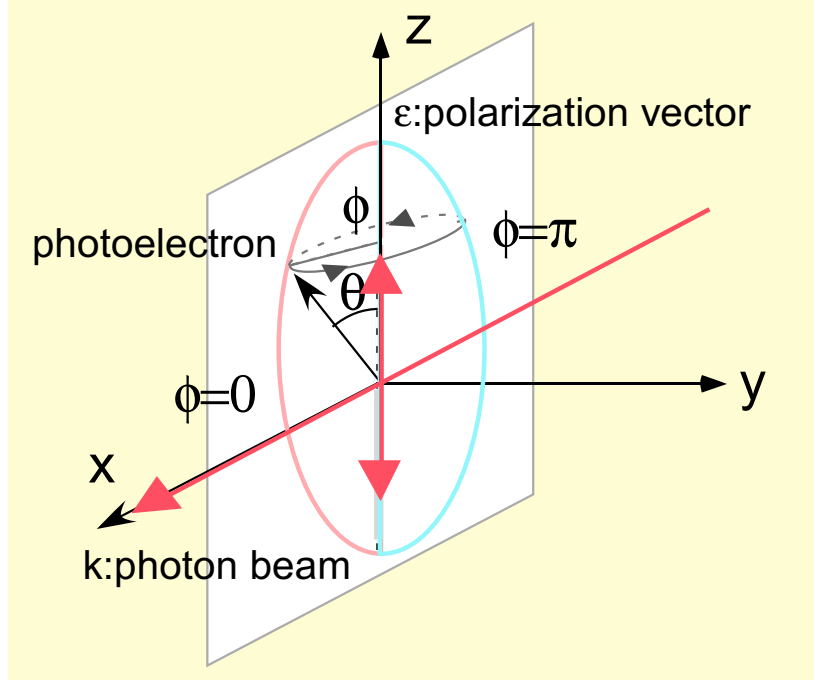


図 4.1 座標の定義。光の進行方向を x、偏光ベクトルを z とする。

解析している。もし電気双極子近似からのズレの共鳴的な増大が事実だとすると、解析法を見直さなければならない。そこで電気双極子近似からのズレが、原子の内殻光電離とは違って分子の内殻光電離で本当に強く現れるか否かを検証するために  $N_2$  分子の  $N1s$  光電子と  $CO$  分子の  $C1s$  光電子の角度分布測定を行った。

## 4.2 光電子の角度分布の記述

始状態を  $|i\rangle$  から終状態を  $|f\rangle$  への光学遷移の遷移行列要素は **velocity form** で、

$$D_{if} = \langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (4.1)$$

と表現される<sup>34</sup>。ここで、 $\mathbf{p}$  は運動量演算子、 $\mathbf{r}$  は電子の位置ベクトル、 $\mathbf{k}$  は光子の運動量、 $\boldsymbol{\epsilon}$  は偏光ベクトルである。この演算子中の位相項  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  を

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - 1/2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (4.2)$$

とマクローリン展開し、第 1 項で打ち切る近似が電気双極子近似である。ここで図 4.1 に示すように、光の進行方向を x 軸、直線偏光ベクトルの方向を z 軸と定義すると、式 (4.1) は電気双極子近似によって以下のように変換される。

$$\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle = \langle f | \frac{d}{dz} | i \rangle = \omega \langle f | z | i \rangle \quad (4.3)$$

ここで  $\omega$  は光のエネルギーである。電気双極子では、ランダムに配向した原子・分子からの完全直線偏光による光電子の角度分布は非対称パラメータ  $\beta$  を用いて、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \theta)) \quad (4.4)$$

と表わされる。 $\sigma$  は断面積、 $\Omega$  は立体角、 $\theta$  は偏光ベクトルからの方位角である (図 4.1)。電気双極子オペレーターは円筒対称性を持つため、 $\phi$  に関しては分布は一様となる。第 2 項は以下のように変形される。

$$\langle f|i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p})|i\rangle = \langle f|ikx \frac{d}{dz}|i\rangle = i\omega^2\alpha/2\langle f|xz|i\rangle - \omega\alpha/2\langle f|L_y|i\rangle \quad (4.5)$$

この式で、 $\mathbf{k} = \alpha\omega$ 、第 1 項が電気四重極子遷移 (E2)、第 2 項が磁気双極子遷移 (M1) による遷移行列要素である。ここで M1 を無視し、 $\langle f|z|i\rangle = \langle z\rangle$ 、 $\langle f|xz|i\rangle = \langle xz\rangle$  と略記すると、 $D_{if}^2$  は以下のように展開される。

$$D_{if}^2 = [\omega\langle z\rangle + i\omega^2\alpha/2\langle xz\rangle]^2 = \omega^2[\langle z\rangle\langle z\rangle^* + i\omega\alpha/2(\langle xz\rangle\langle z\rangle^* - \langle z\rangle\langle xz\rangle^*)] + O(\alpha^2) \quad (4.6)$$

この式より双極子遷移の次に、電気双極子遷移と電気四重極子遷移の干渉効果の強度の大きいことが分かる。完全直線偏光の場合、電気双極子遷移と電気四重極子遷移による、ランダムに配向した原子・分子からの光電子の角度分布は非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  を用いて、以下のように表わされる<sup>3-7</sup>。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \phi) \quad (4.7)$$

非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  が値をもつと、光電子の角度分布は  $\phi$  依存性を持ち、光の進行方向に関して前後の非対称性が現れる。

Shaw らによって式 (4.7) は、直線偏光の偏光度 ( $P$ ) と検出器の傾き ( $\Psi$ ) を考慮した以下の式に拡張されている<sup>16</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \Big\{ & [1 + \frac{\beta}{8}(1 + 3P \cos 2\Psi)(3 \cos^2 \theta - 1)] \\ & + [\delta + \gamma \cos^2 \theta + \frac{\gamma}{8}(P \cos 2\Psi - 1)(3 \cos^2 \theta - 1)] \sin \theta \cos \phi \\ & + [\frac{3\beta}{8}(P \cos 2\Psi - 1)] \sin^2 \theta \cos 2\phi + [\frac{\gamma}{8}(P \cos 2\Psi - 1)] \sin^3 \theta \cos 3\phi \\ & - [\frac{3\beta}{2}(P \sin 2\Psi \cos \theta)] \sin \theta \sin \phi - [\frac{\gamma}{2}(P \sin 2\Psi \cos \theta)] \sin^2 \theta \sin 2\phi \Big\} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$\phi = 0$  及び  $\phi = \pi$  の場合には  $\sin \phi = 0$  となり、式 4.8 は以下のように簡略化される。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ [1 + \frac{\beta}{8}(1 + 3P')(3 \cos^2 \theta - 1)] \right. \\ + [\delta + \gamma \cos^2 \theta + \frac{\gamma}{8}(P' - 1)(3 \cos^2 \theta - 1)] \sin \theta \cos \phi \\ \left. + [\frac{3\beta}{8}(P' - 1)] \sin^2 \theta \cos 2\phi + [\frac{\gamma}{8}(P' - 1)] \sin^3 \theta \cos 3\phi \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

この配置では、 $P$  と  $\Psi$  が分離できないため  $P' = P \cos 2\Psi$  とした。

### 4.3 実験手法

実験は高エネルギー加速器研究機構 (KEK)・物質構造科学研究所 (IMSS)・放射光科学研究施設 (Photon Factory) の 2.5GeV 電子ストレージリングに設置されたアンジュレータビームライン BL-2C で、同時計測運動量画像分光実験装置 (CO-VIS) を用いておこなった (第3章 図 3.8 参照)。超音速分子線に、不等間隔回折格子分光器で単色化された直線偏光のアンジュレータ放射光を照射した。光電離で生成する光電子とイオンを、均一静電場でそれぞれ反対方向に引き出し、位置敏感検出器で同時計測した。本研究ではランダム配向分子からの光電子の角度分布と分子座標系における光電子の角度分布を測定した。また測定の精度を確認するために、 $N_2 \cdot CO$  と光電子の運動エネルギーが同じになる光子エネルギーで、Ne 原子の 1s 光電子の角度分布を測定した。

### 4.4 Ne 原子の 1s 光電子の角度分布

分子線由来の光電子をチャンバーの残留ガス由来の光電子と区別するために、 $Ne^{2+}$  イオンと同時計測された光電子によって、Ne 原子からの光電子の角度分布を測定した。 $Ne^{2+}$  イオンと同時計測された光電子の 3 次元運動量ベクトルの xy 平面への射影像を図 4.2a に示す。Ne 原子の 1s 光電離では、光電子の運動エネルギーは単一であり、この運動量射影像の最外周のリングのシグナルは xy 平面内に放出された光電子の信号である。そして、リングの内側のシグナルは xy 平面外に放出された光電子の信号である。ここで光電子の運動量ベクトル  $\hat{k}_e$  と xy 平面のなす角を  $\phi$  と定義すると、リングの径  $r$  は、光電子の運動量の絶対値  $k_e$  と  $\phi$  を用いて、 $r \propto k_e \times \cos \phi$  と表される。この光電子の運動量射影像において、 $\phi$  が  $\pm 20^\circ$ 、 $\hat{k}_e$  の偏光ベクトルからの角度  $\theta$  が  $\theta \pm 10^\circ$  の条件を満たす光電子の信号強度を積分し、極座標表示したものが図 4.2(b) である。本実験における直線偏光の偏光度 ( $P$ ) と検出器の傾き ( $\Psi$ ) を評価するために式 (4.9) を用い角度分布データの最小 2 乗フィッ

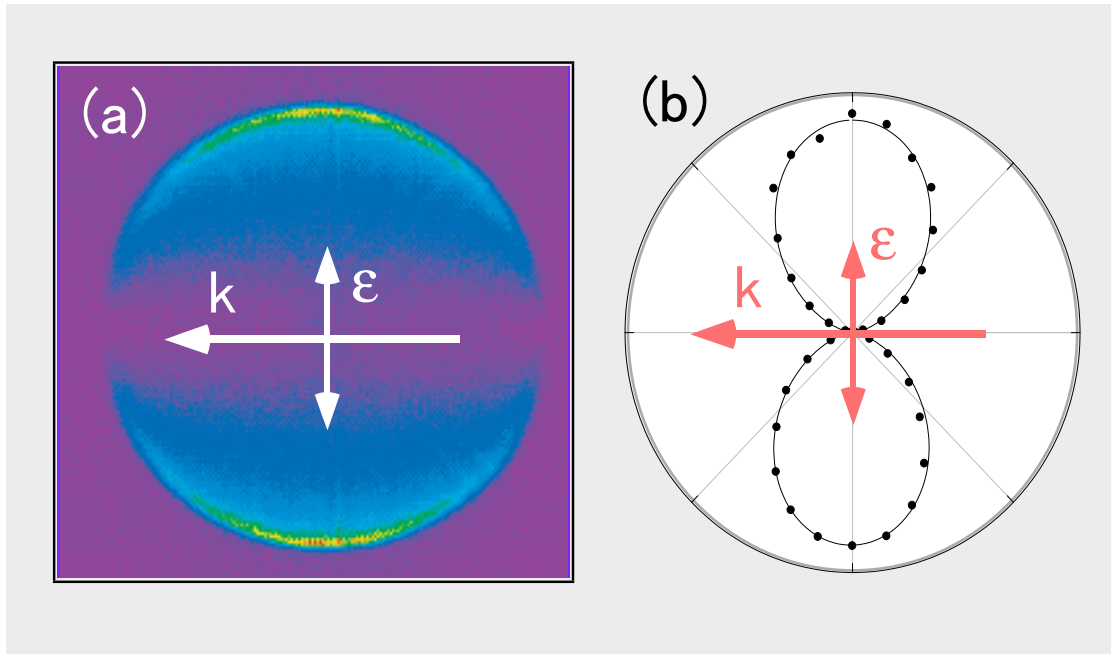


図 4.2  $Ne^{2+}$  イオンとの同時計測された Ne1s 光電子の (a) 運動量射影像と (b) 角度分布の極座標表示。(光子エネルギー  $h\nu = 890.3\text{eV}$ )。矢印は光の進行方向  $k$  と偏光ベクトル  $\epsilon$ 。

ティングしたところ  $P'$  は  $0.97 \pm 0.01$  だった。第 3 章で示したようにビームラインの直線偏光度は  $0.98$  であり、検出器の傾き ( $\Psi$ ) は誤差の範囲である。直線偏光度の 1 からのズレと検出器の傾きは本研究の精度では無視できるほど小さいため、式 (4.7) を用いた。

決定した非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  を表 4.1 に、その光子エネルギー依存性を図 4.3 に示す。私たちの測定値は誤差の範囲で計算値 ( $\beta = 2, \gamma \leq 0.01, \delta = 0$ ) と一致しており<sup>5</sup>、この装置で光電子角度分布に現れる非双極子の効果を検証できることが確認できた。

## 4.5 $N_2$ 分子の N1s 光電子の角度分布

### ランダムに配向した分子からの光電子の角度分布

Ne の 1s 光電離と同じ実験条件で、ランダムに配向した  $N_2$  分子の N1s 光電子の角度分布を測定した。分子線由来の光電子をチャンバーの残留ガス由来の光電子と区別するために、親分子イオン ( $N_2^{2+}$  イオン) と同時計測された光電子と、解離イオン対 ( $N^+$  イオンと  $N^+$  イオン) と三重同時計測された光電子の角度分布を測定した。光電子の角度分布とオーグメント崩壊後の解離過程には相関がないため、親分子イ

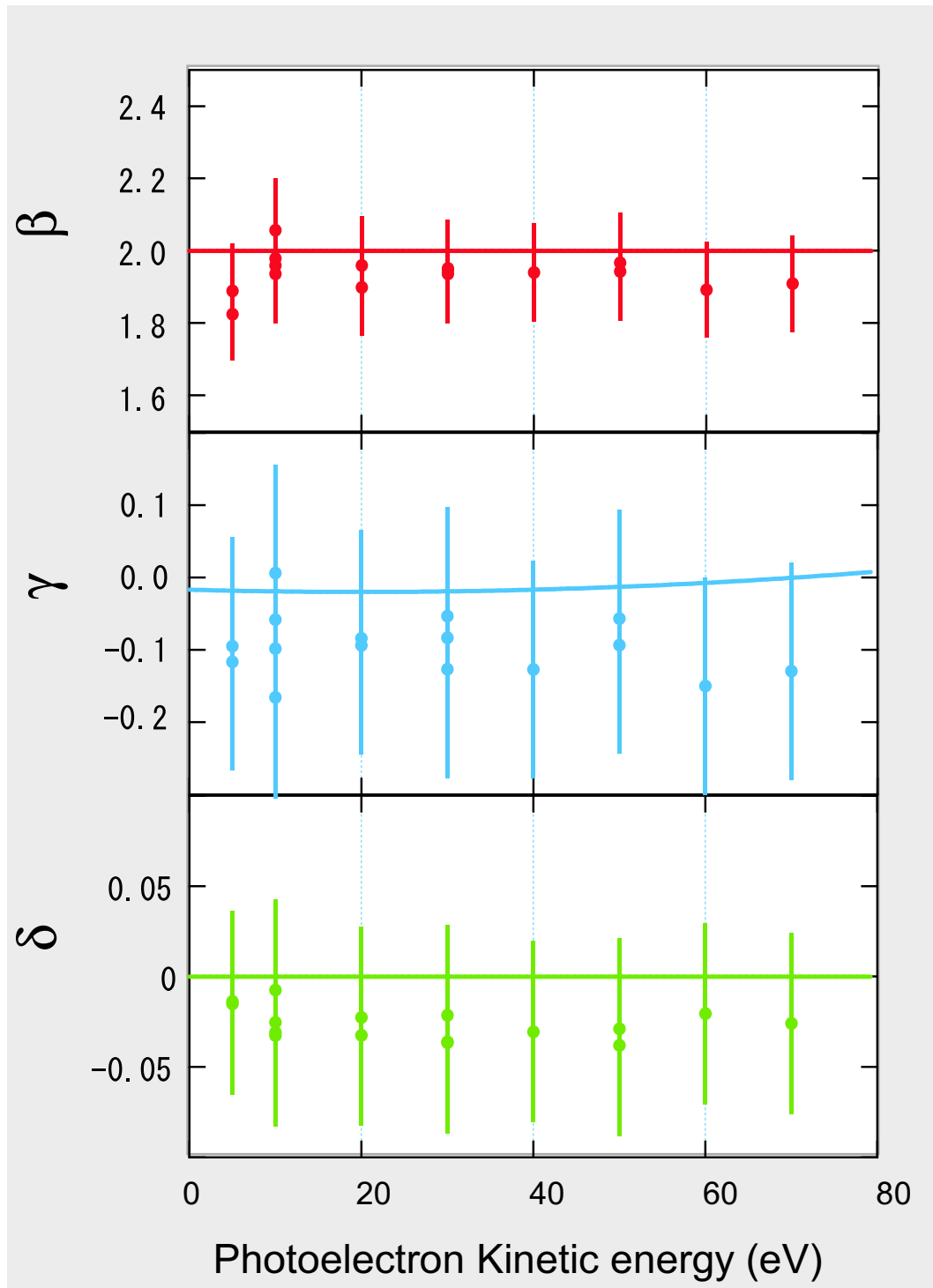


図 4.3 Ne 原子 1s 光電子角度分布の非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$ 。●は実験値で、点線は Bechler と Pratt の非相対論による計算<sup>5</sup>。

表 4.1 Ne 原子 1s 光電子角度分布の非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$ 。計算は Bechler と Pratt の非相対論による計算<sup>5</sup>。

| $KE(eV)$ | $\beta$       | $\beta(\text{計算})$ | $\gamma$         | $\gamma(\text{計算})$ | $\delta$          | $\delta(\text{計算})$ |
|----------|---------------|--------------------|------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 5        | $1.9 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.12 \pm 0.1$  | -0.02               | $-0.015 \pm 0.05$ | 0                   |
| 10       | $2.0 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.059 \pm 0.1$ | -0.03               | $-0.033 \pm 0.05$ | 0                   |
| 20       | $2.0 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.084 \pm 0.1$ | -0.03               | $-0.023 \pm 0.05$ | 0                   |
| 30       | $2.0 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.054 \pm 0.1$ |                     | $-0.037 \pm 0.05$ | 0                   |
| 40       | $1.9 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.1 \pm 0.1$   |                     | $-0.031 \pm 0.05$ | 0                   |
| 50       | $2.0 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.06 \pm 0.1$  | -0.03               | $-0.038 \pm 0.05$ | 0                   |
| 60       | $1.9 \pm 0.1$ | 2                  | $-0.1 \pm 0.2$   |                     | $-0.021 \pm 0.05$ | 0                   |
| 70       | $1.9 \pm 0.2$ | 2                  | $-0.1 \pm 0.2$   |                     | $-0.026 \pm 0.05$ | 0                   |

オン ( $N_2^{2+}$  イオン) と同時計測された光電子は全光電子の角度分布と同じ角度分布を持つ。また、全ての方向に放出されたイオン対と同時計測された光電子も全光電子の角度分布と同じ角度分布を持つ。

$N_2^{2+}$  イオンと同時計測された光電子の 3 次元運動量ベクトルの xy 平面への射影像を図 4.4(a) に示す。この二次元射影像から Ne の場合と同じ手順で作成した光電子角度分布を極座標表示したものが図 4.4(b) である。

解離イオン対と三重同時計測された光電子の 3 次元運動量ベクトルの xy 平面への射影像を図 4.4(c) に示す。第 3 章で示したように、2 つの解離イオンの運動量の和が運動量保存則を満足する条件を課して、解離イオン対を選別した。この光電子の運動量射影像から Ne1s 光電子の場合と同じ手順で作成した光電子の角度分布を極座標表示したものが図 4.4(d) である。

式 (4.7) を用い決定した非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  を表 4.2 に、そのエネルギー依存性を図 4.5 に示す。 $N_2^{2+}$  と同時計測した光電子から決定した非対称パラメータ  $\beta$ ・非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  と、 $N^+ \cdot N^+$  と三重同時計測した光電子からのそれは全て誤差の範囲で一致している。電気双極子 (E1) と電気四重極子 (E2) を考慮した N<sub>2</sub> 分子の HF 計算値<sup>15</sup>にも誤差の範囲で一致している。

Hemmers らは実験の制限より  $\gamma$  と  $\delta$  を分離できず、 $\xi = \gamma + 3\delta$  から双極子近似の破れを議論している<sup>12</sup>。比較のために本研究で決定した  $\xi = \gamma + 3\delta$  の光子エネルギー依存性を図 4.6 に示す。光電子と親分子イオンの同時計測から決定した非双極子パラメータと、光電子と解離イオンの同時計測から決定した非双極子パラメータ

表 4.2  $N_2$  1s 光電子角度分布の非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$ 。計算は E1 と E2 を考慮した  $N_2$  分子の Haetree-Fock 計算<sup>15</sup>。

| $KE$ | $\beta(N_2^{2+})$ | $\beta(N^+ + N^+)$ | $\gamma(N_2^{2+})$ | $\gamma(N^+ + N^+)$ | $\gamma(\text{計算})$ |
|------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 5    | $0.5 \pm 0.2$     | $0.6 \pm 0.2$      | $0.0 \pm 0.1$      | $0.0 \pm 0.1$       | -0.004              |
| 10   | $0.7 \pm 0.1$     | $0.9 \pm 0.1$      | $0.06 \pm 0.06$    | $0.02 \pm 0.06$     | -0.002              |
| 20   | $1.4 \pm 0.1$     | $1.5 \pm 0.1$      | $-0.06 \pm 0.09$   | $-0.01 \pm 0.09$    | 0.0004              |
| 20   | $1.4 \pm 0.1$     | $1.5 \pm 0.1$      | $-0.06 \pm 0.09$   | $-0.01 \pm 0.09$    | 0.0004              |
| 30   | $1.6 \pm 0.1$     | $1.7 \pm 0.1$      | $-0.01 \pm 0.05$   | $-0.04 \pm 0.05$    | 0.004               |
| 30   | $1.6 \pm 0.1$     | $1.6 \pm 0.1$      | $-0.05 \pm 0.08$   | $-0.05 \pm 0.08$    | 0.004               |
| 40   | $1.7 \pm 0.1$     | $1.6 \pm 0.1$      | $-0.1 \pm 0.1$     | $0.0 \pm 0.1$       | 0.009               |
| 50   | $1.8 \pm 0.1$     | $1.8 \pm 0.1$      | $-0.06 \pm 0.06$   | $-0.01 \pm 0.06$    | 0.02                |
| 50   | $1.7 \pm 0.1$     | $1.7 \pm 0.1$      | $-0.10 \pm 0.09$   | $-0.01 \pm 0.09$    | 0.02                |
| 60   | $1.7 \pm 0.1$     | $1.6 \pm 0.1$      | $0.0 \pm 0.2$      | $0.0 \pm 0.2$       | 0.02                |
| 70   | $1.7 \pm 0.2$     | $1.6 \pm 0.2$      | $0.0 \pm 0.1$      | $0.0 \pm 0.1$       | 0.03                |
| 80   | $1.6 \pm 0.3$     | $1.6 \pm 0.3$      | $-0.1 \pm 0.6$     | $0.0 \pm 0.6$       | 0.03                |

| $KE$ | $\delta(N_2^{2+})$ | $\delta(N^+ + N^+)$ | $\delta(\text{計算})$ |
|------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 5    | $-0.03 \pm 0.02$   | $-0.02 \pm 0.02$    | -0.001              |
| 10   | $-0.03 \pm 0.03$   | $-0.03 \pm 0.03$    | 0.002               |
| 20   | $-0.03 \pm 0.03$   | $-0.03 \pm 0.03$    | 0.016               |
| 20   | $-0.03 \pm 0.03$   | $-0.04 \pm 0.03$    | 0.016               |
| 30   | $-0.03 \pm 0.04$   | $-0.01 \pm 0.04$    | 0.01                |
| 30   | $-0.03 \pm 0.04$   | $-0.01 \pm 0.04$    | 0.01                |
| 40   | $-0.02 \pm 0.03$   | $-0.02 \pm 0.03$    | 0.008               |
| 50   | $-0.03 \pm 0.04$   | $-0.02 \pm 0.04$    | 0.005               |
| 50   | $-0.03 \pm 0.03$   | $-0.03 \pm 0.03$    | 0.005               |
| 60   | $-0.02 \pm 0.02$   | $-0.02 \pm 0.02$    | 0.002               |
| 70   | $-0.03 \pm 0.03$   | $-0.03 \pm 0.03$    | 0.0005              |
| 80   | $-0.02 \pm 0.03$   | $-0.03 \pm 0.03$    | 0.0002              |

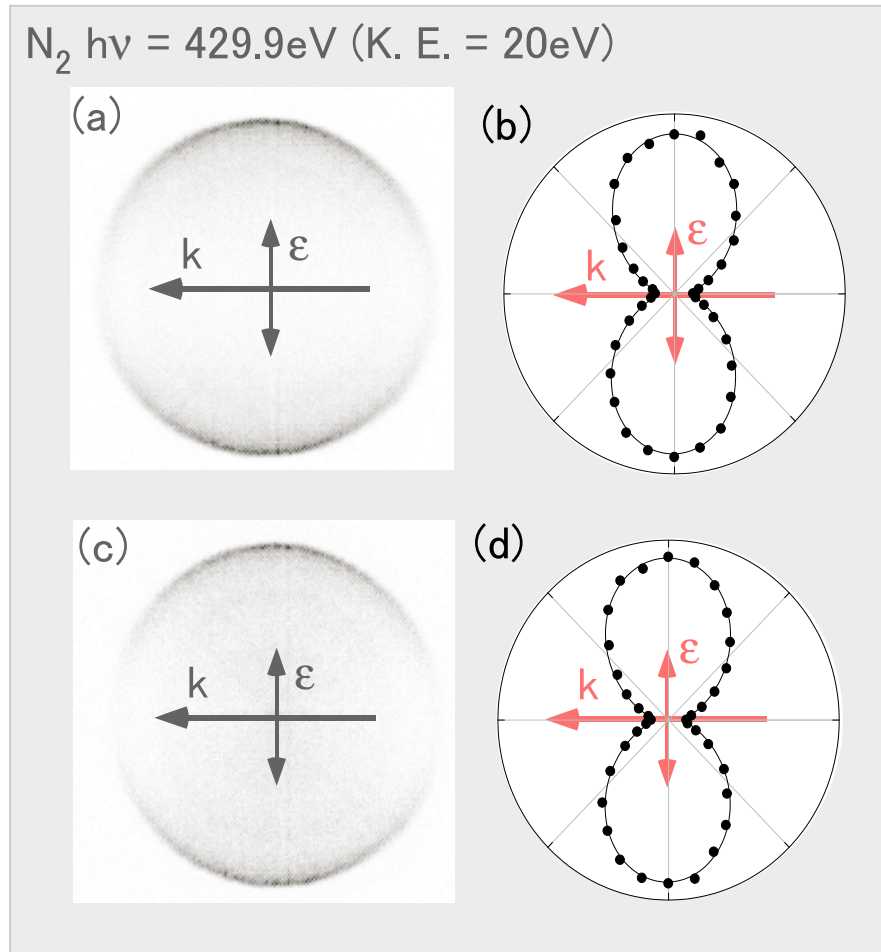


図 4.4 ランダムに配向した  $N_2$  分子の 1s 光電子の (a)(c) 運動量射影像と (b)(d) 角度分布の極座標表示。(a)(b)  $N_2^{2+}$  イオンとの同時計測された光電子から作成。(c)(d) はイオン対との同時計測された光電子から作成。光子エネルギーは  $h\nu = 429.9\text{eV}$ 。矢印は光の進行方向  $k$  と偏光ベクトル  $\epsilon$ 。

には有意な差がないため、図 4.6 では区別せず図示している。今回の実験結果では非双極子パラメータ  $\xi$  は誤差の範囲で 0 であり、Hemmers らの観測した共鳴的な増大は観測されなかった。この実験結果は、窒素原子に対する計算<sup>5</sup>や電気双極子 (E1) と電気四重極子 (E2) を考慮した  $N_2$  分子の HF 計算<sup>15</sup>の値に近く、分子の内殻光電離では、Hemmers らが報告した分子的な効果は観測されなかった。

Hemmers らの実験結果と私達の実験結果が大きく異なっている原因としては、実験方法の違いが考えられる。Hemmers らは偏光ベクトルに対する極角  $\theta$  を  $\beta$  依存性のないマジックアングル ( $54.7^\circ$ ) に固定し、方位角が  $\phi$  が  $0^\circ$  と  $90^\circ$  の 2 点で光電子の収量を測定している。一方、私達は図 4.1 の座標において  $y$  軸からの極角  $\theta$  を  $90^\circ$  に固定し、方位角  $\phi$  の分布を測定している。Hemmers らの配置は角度  $\phi$  の変化に伴う強度変化のコントラストが私達の配置の半分以下である。また偏

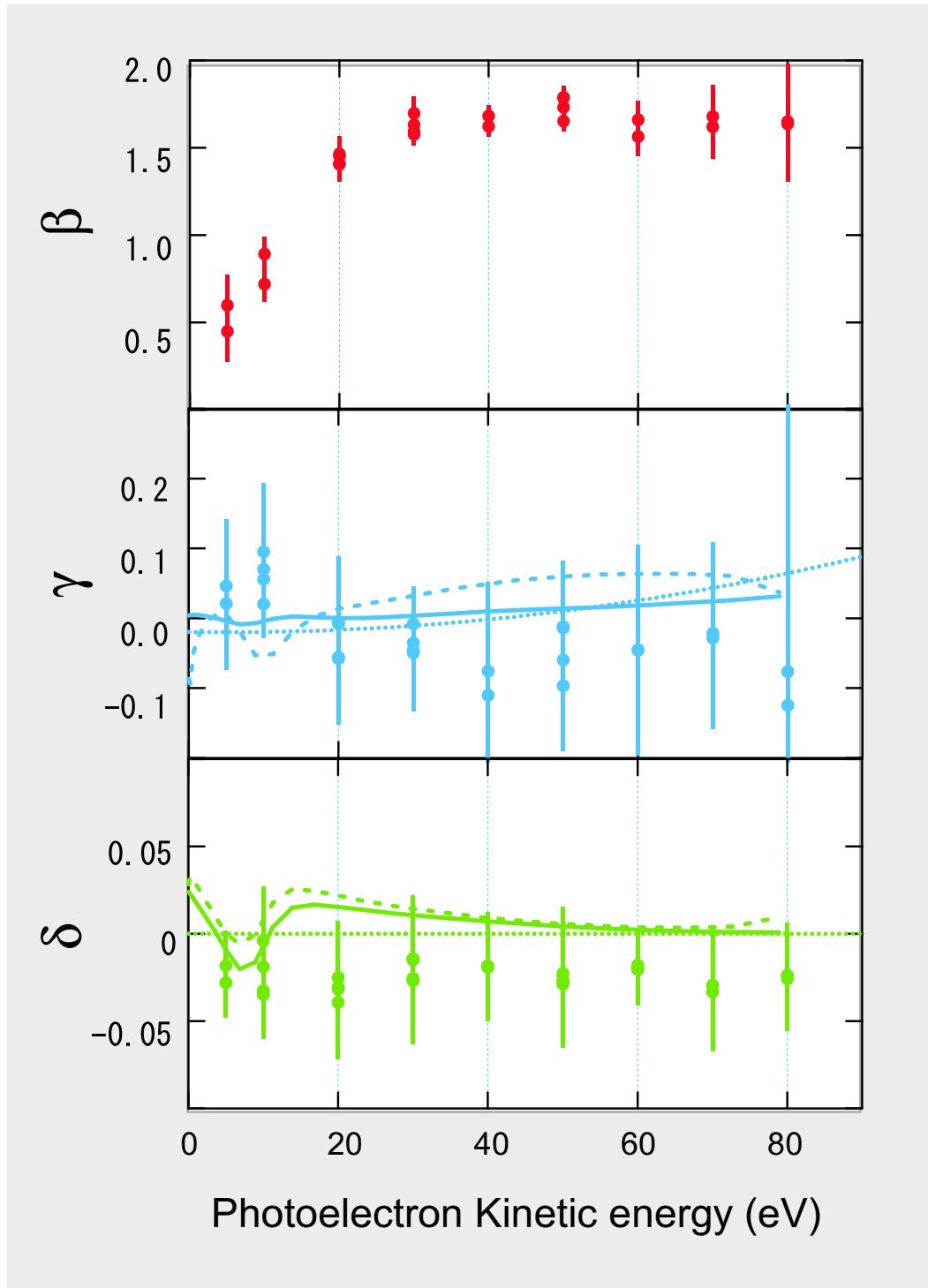


図 4.5  $N_2$  分子 1s 光電子角度分布の非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$ 。●は実験値で、実線と粗い点線はそれぞれ E1 と E2 を考慮した  $N_2$  分子の Haetree-Fock 計算と RPA 計算<sup>15</sup>。細かい点線は Bechler と Pratt の非相対論による N 原子の計算<sup>5</sup>。

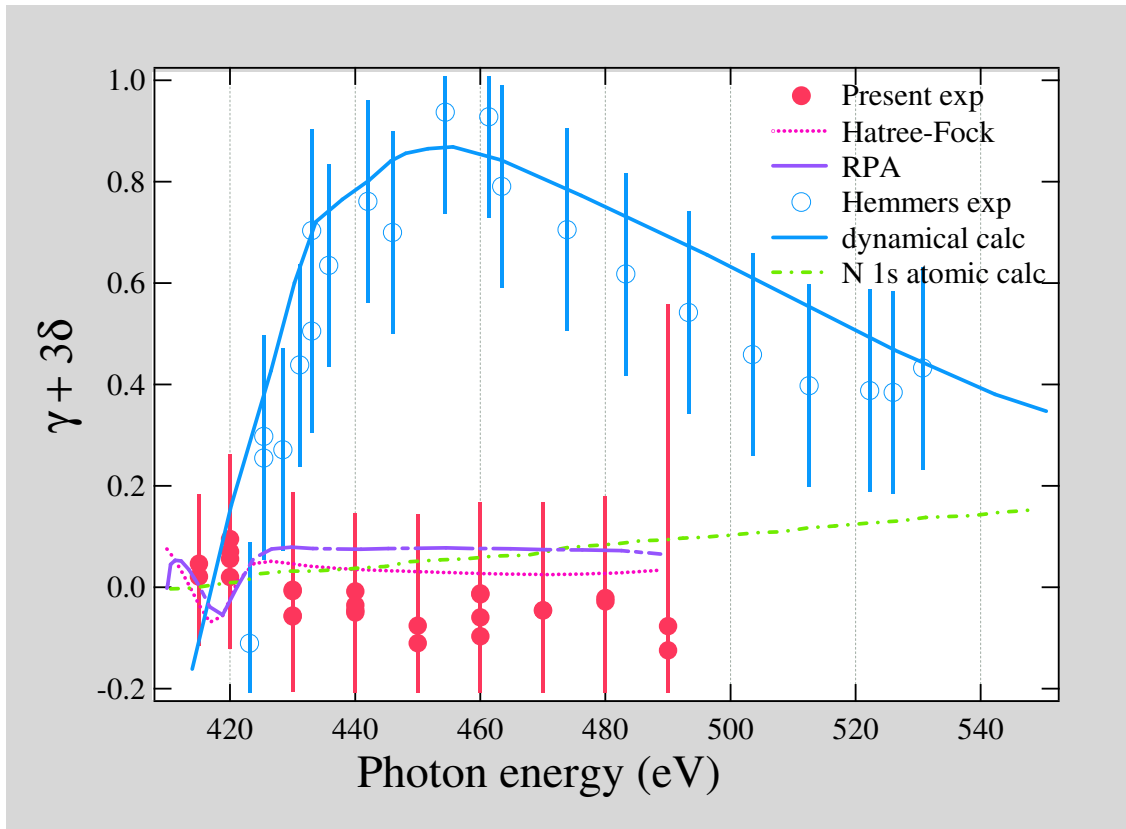


図 4.6 N<sub>2</sub> 分子 1s 光電離角度分布における非対称パラメータ  $\xi = \gamma + 3\delta$  の光子エネルギー依存性。●は私達の実験値で、点線と粗い一点鎖線はそれぞれ、Cherepkov による Hatree-Fock 計算と RPA 計算<sup>15</sup>。○は Hemmers らの実験値<sup>12</sup>で、実線は Langhoff らによる動的効果を考慮した計算<sup>14</sup>。細かい一点鎖線は、窒素原子の計算<sup>5</sup>。

光ベクトルと検出器の相対角が 1° ずれると、 $\gamma$  は最大で 0.17 変化する<sup>16</sup>。アライメントの精度が重要な配置であるにもかかわらず 2 点でしか測定していないため、Hemmers らの実験結果は大きな誤差を持つはずである。

Hemmers らが光電子のみを観測しているのに対し、私達はイオンとの同時計測を行っていることも実験結果が両者で異なる原因の 1 つとして考慮しなければならない。私達の実験では解離イオンの検出感度に不均一性がある場合には、イオン対と同時計測した光電子はランダム配向分子から光電子にならない可能性がある。しかし、親分子イオンと同時計測した光電子は、ランダムに配向した分子からの光電子と異なる結果を出す理由はない。2 通りの方法で測定した角度分布が誤差の範囲で一致したことから、ランダムに配向した分子から光電子の角度分布が測定できていることが確認できる。

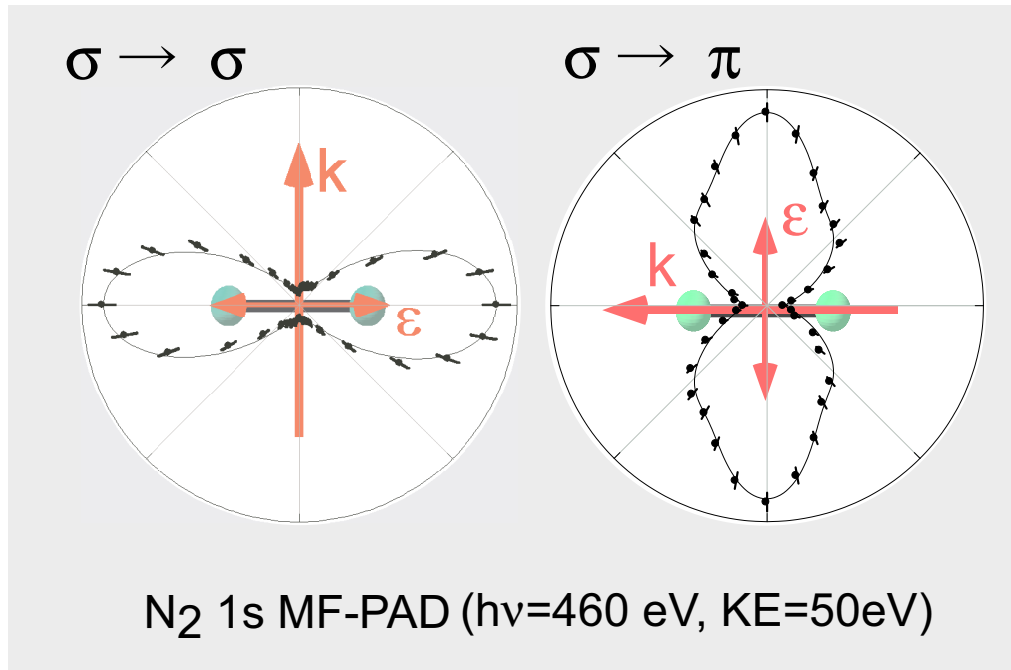


図 4.7 配向  $\text{N}_2$  分子からの光電子の角度分布。(光子エネルギー  $h\nu = 459.9\text{eV}$ )。分子軸と偏光ベクトルの関係は図に示す。●は実験値で、線は 10 次までの Legendre 関数  $P_L$  によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の進行方向と偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{N}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

#### 分子座標系における光電子の角度分布

$\text{N}^+$  イオン・ $\text{N}^+$  イオン・光電子の三重同時計測によって分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) を得た。光子エネルギー  $459.9\text{eV}$  で測定された配向  $\text{N}_2$  分子からの  $\text{N}1\text{s}$  光電子の MF-PAD の極座標表示を図 4.7 に示す。左が分子軸と偏光ベクトルが平行な場合 (平行遷移  $\Delta\Lambda = 0$ )、右が分子軸と偏光ベクトルが垂直な場合 (垂直遷移  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) の光電子の MF-PAD である。どちらの MF-PAD においても光の進行方向に関して有意な非対称性は観測されなかった。図 4.7 に示した MF-PAD は、Hemmers らの結果で最も双極子近似の破れが大きくなる光子エネルギーにおける MF-PAD である。415eV から 480eV の測定した全ての MF-PAD で双極子近似の破れは観測されなかった。

表 4.3 CO 分子 C1s 光電子角度分布の非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$ 

| $KE(eV)$ | $\beta(CO^{2+})$ | $\beta(C^+ + O^+)$ | $\gamma(CO^{2+})$ | $\gamma(C^+ + O^+)$ |
|----------|------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| 5        | $0.4 \pm 0.1$    | $0.3 \pm 0.1$      | $0.0 \pm 0.1$     | $-0.0 \pm 0.1$      |
| 10       | $1.1 \pm 0.1$    | $1.0 \pm 0.1$      | $-0.1 \pm 0.1$    | $-0.0 \pm 0.1$      |
| 10       | $1.0 \pm 0.1$    | $1.0 \pm 0.1$      | $-0.05 \pm 0.06$  | $-0.04 \pm 0.06$    |
| 20       | $1.6 \pm 0.1$    | $1.4 \pm 0.1$      | $-0.06 \pm 0.08$  | $-0.04 \pm 0.08$    |
| 30       | $1.8 \pm 0.1$    | $1.6 \pm 0.1$      | $-0.10 \pm 0.05$  | $-0.03 \pm 0.05$    |
| 50       | $1.7 \pm 0.1$    | $1.6 \pm 0.1$      | $-0.10 \pm 0.06$  | $-0.06 \pm 0.06$    |
| 50       | $1.7 \pm 0.1$    | $1.5 \pm 0.1$      | $-0.10 \pm 0.09$  | $-0.06 \pm 0.09$    |
| 70       | $1.7 \pm 0.2$    | $1.5 \pm 0.2$      | $0.0 \pm 0.1$     | $0.1 \pm 0.1$       |

| $KE(eV)$ | $\delta(CO^{2+})$ | $\delta(C^+ + O^+)$ |
|----------|-------------------|---------------------|
| 5        | $-0.08 \pm 0.01$  | $-0.00 \pm 0.01$    |
| 10       | $-0.00 \pm 0.03$  | $-0.02 \pm 0.03$    |
| 10       | $-0.05 \pm 0.03$  | $-0.01 \pm 0.03$    |
| 20       | $-0.03 \pm 0.02$  | $-0.00 \pm 0.02$    |
| 30       | $-0.03 \pm 0.04$  | $-0.01 \pm 0.04$    |
| 50       | $-0.02 \pm 0.04$  | $-0.02 \pm 0.04$    |
| 50       | $-0.01 \pm 0.03$  | $-0.01 \pm 0.03$    |
| 70       | $-0.05 \pm 0.03$  | $-0.02 \pm 0.03$    |

## 4.6 CO 分子の C1s 光電子の角度分布

### ランダムに配向した CO 分子からの光電子の角度分布

CO 分子の C1 s 光電子の角度分布を  $N_2$  分子 1s 光電離の場合と同様な手続きで測定した。光電子の 3 次元運動量ベクトルの xy 平面への射影像を図 4.8(a)(c) に、角度分布の極座標表示を図 4.8(b)(d) に示す。この角度分布パターンを式 (4.7) でフィッティングして求めた非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  を表 4.3 に、そのエネルギー依存性を図 4.9 に示す。非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  は誤差の範囲で 0 であり、炭素原子に計算とも一致している<sup>5</sup>。CO<sup>2+</sup> と同時計測した光電子から決定した非対称パラメータ  $\beta$ ・非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$  と、C<sup>+</sup>・O<sup>+</sup> と三重同時計測した光電子からのそれは全て誤差の範囲で一致している。

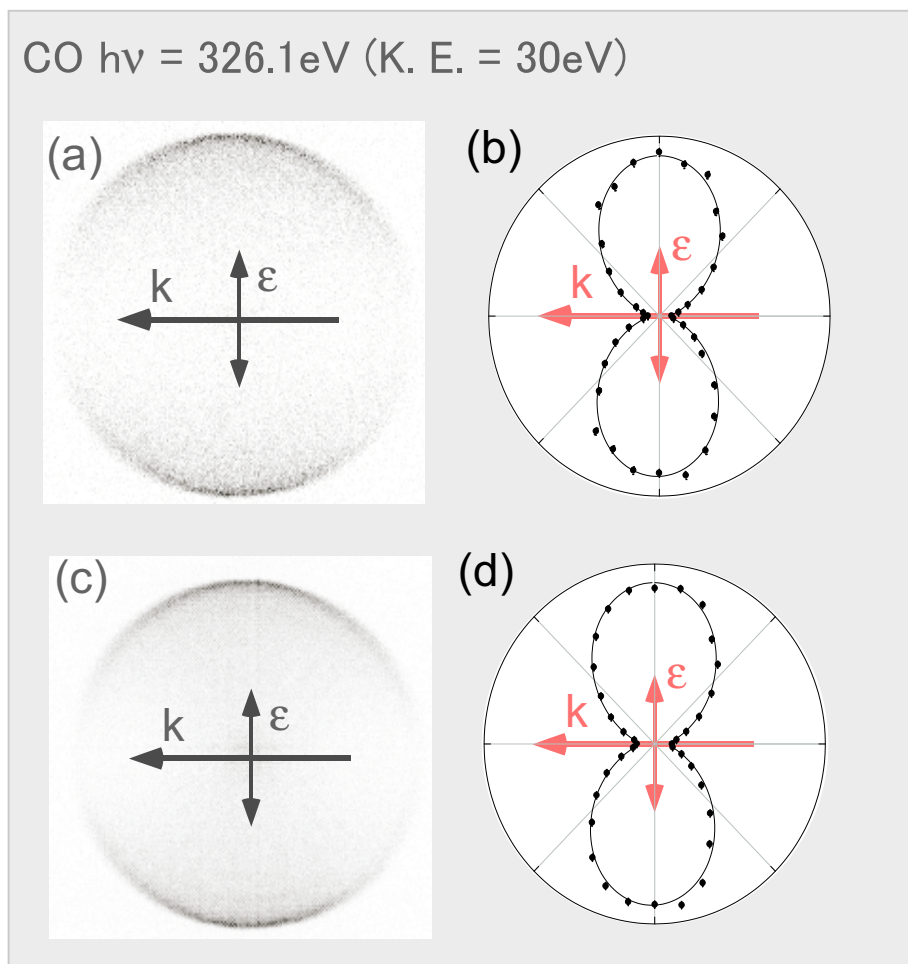


図 4.8 ランダムに配向した CO 分子の C1s 光電子の (a)(c) 運動量射影像と (b)(d) 角度分布の極座標表示。(a)(b)CO イオンとの同時計測された光電子から作成。(c)(d) はイオン対との同時計測された光電子から作成。光子エネルギーは  $h\nu = 326.1\text{eV}$ 。矢印は光の進行方向  $k$  と偏光ベクトル  $\epsilon$ 。

また Lindle らの測定と比較するために、 $\xi = \gamma + 3\delta$  の光子エネルギー依存性を図 4.10 に示す。光電子と  $\text{CO}^{2+}$  の同時計測から決定した非双極子パラメータと、光電子・ $\text{C}^+$ ・ $\text{O}^+$  の三重同時計測から決定した非双極子パラメータには有意な差がないため、図 4.10 では区別せず図示している。今回の実験結果では非双極子パラメータ  $\xi$  は誤差の範囲で 0 であり、Lindle らによって報告されていたイオン化閾値近傍での  $\xi$  の増大は観測されなかった。

#### 分子座標系における光電子の角度分布

光電子・ $\text{C}^+$ ・ $\text{O}^+$  の三重同時計測から分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) を得た。光子エネルギー  $346.1\text{eV}$  で測定された配向 CO 分子からの C1s 光電

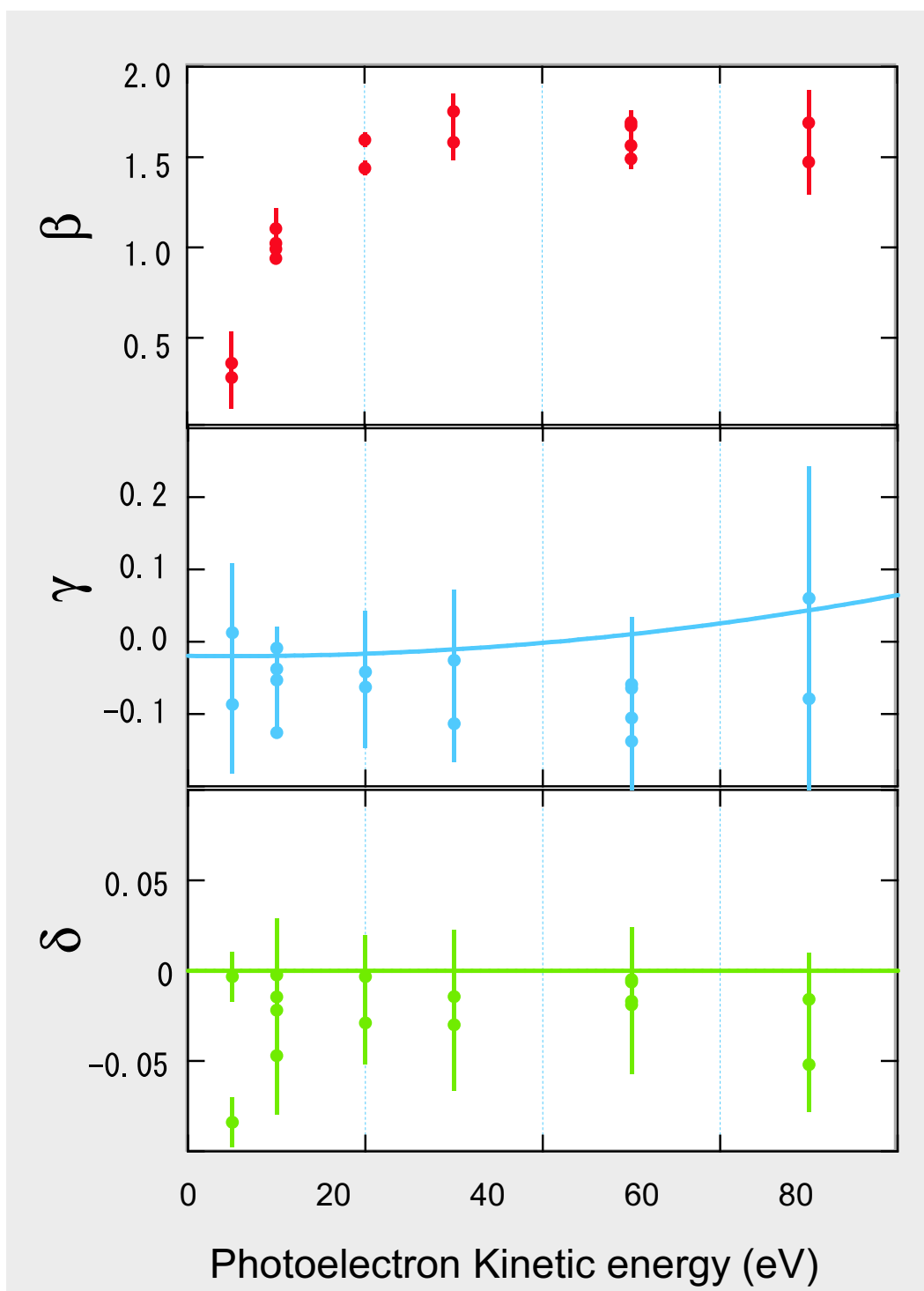


図 4.9 CO 分子 C1s 光電子角度分布の非対称パラメータ  $\beta$ 、非双極子パラメータ  $\gamma, \delta$ 。実線は Bechler と Pratt の非相対論による C 原子の計算<sup>5</sup>。

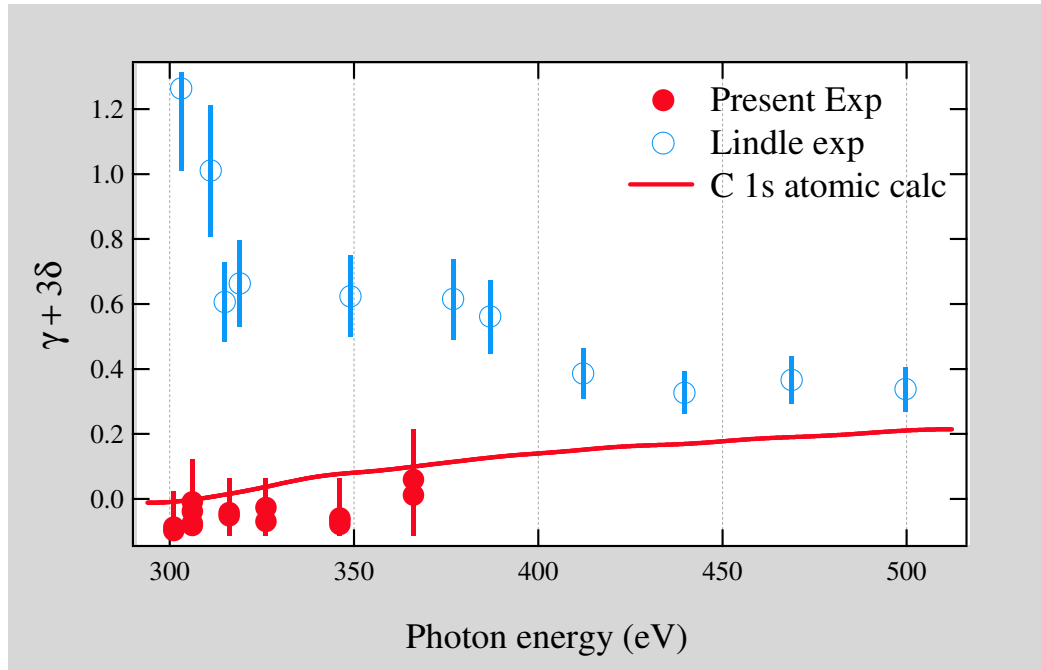


図 4.10 CO 分子 C1s 光電離角度分布における非対称パラメータ  $\xi = \gamma + 3\delta$  の光子エネルギー依存性。●は私達の実験値で、○は Lindle らの実験値<sup>13</sup>。実線は C 原子の計算<sup>5</sup>。

子の MF-PAD の極座標表示を図 4.11 に示す。左の (a)(b) が分子軸と偏光ベクトルが平行な場合 (平行遷移  $\Delta\Lambda = 0$ )、右の (c)(d) が分子軸と偏光ベクトルが直交した場合 (直交遷移  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) の光電子の MF-PAD である。(a) と (b)、(c) と (d) はそれぞれ光の進行方向が反対になっている。図 4.11 の (a)(b) に示した分子軸と偏光ベクトルが平行な場合の MF-PAD は光の進行方向に関して対称である。図 4.11 の (c)(d) に示した分子軸と偏光ベクトルが垂直な場合の MF-PAD は光の進行方向に関する非対称性を持っている。光の進行方向が反対である (c) と (d) でパターンに変化がないことから、観測された非対称性は CO 分子の非対称性によるものであることが分かる。測定した全ての MF-PAD で双極子近似の破れは観測されなかった。

## 4.7 まとめ

N<sub>2</sub> 分子 N1s 光電子及び CO 分子 C1s 光電子の角度分布で報告されていた双極子近似の破れの共鳴的な増大を検証するために、光の進行方向と偏光ベクトルを含む平面内での実験室系、及び分子座標系の光電子の角度分布を観測した。Ne 原子 1s 光電子の角度分布は計算値とよく一致し、私達の測定が誤差の範囲で双極子近似の破れのを検証できることを確認した。光電子の運動エネルギーが Ne 原子 1s 光電

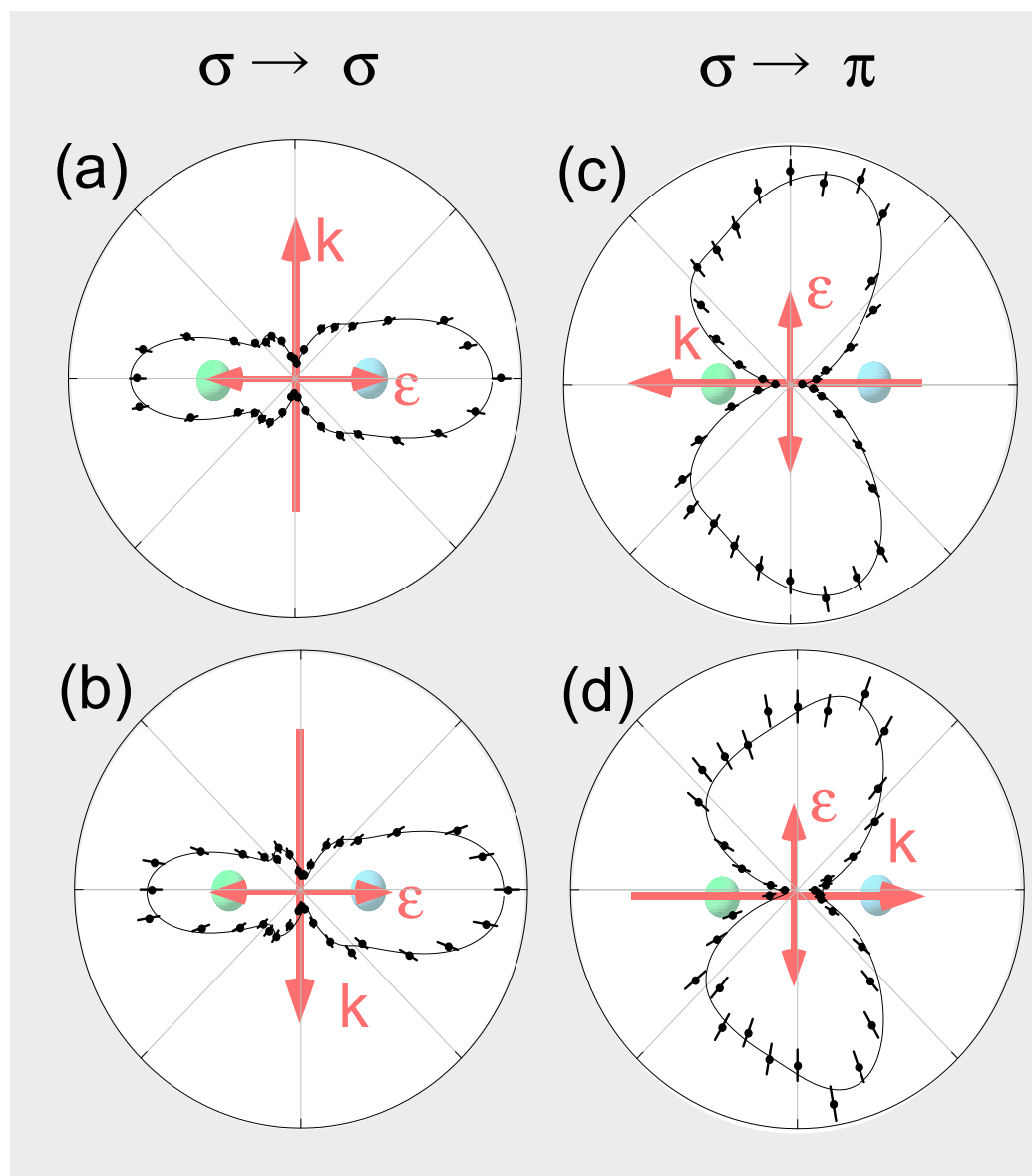


図 4.11 配向 CO 分子からの C1s 光電子の角度分布。(光子エネルギー  $h\nu = 316.1\text{eV}$ )。分子軸は右側に  $\text{C}^+$ 、左側に  $\text{O}^+$ 。●は実験値で、線は 10 次までの Legendre 関数  $P_L$  によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の進行方向と偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある CO 分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

子と同じになる光子エネルギーで測定した  $\text{N}_2$  分子  $\text{N}1s$  光電子と  $\text{CO}$  分子  $\text{C}1s$  光電子の角度分布は双極子近似でよく表現された。この測定によって、 $\text{N}_2$  分子と  $\text{CO}$  分子のイオン化閾値から  $70\text{eV}$  程度の範囲では、双極子近似がよく成り立つことが明確になった。

## 参考文献

- [1] M. O. Krause, Phys. Rev. **177**, 151 (1969).
- [2] F. J. Wuilleumier, and M. O. Krause, Phys. Rev. A **10**, 242 (1974).
- [3] J. W. Cooper, Phys. Rev. A **42**, 6942 (1990).
- [4] J. W. Cooper, Phys. Rev. A **47**, 1841 (1993).
- [5] A. Bechler and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **39**, 1774 (1989).
- [6] A. Bechler and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **42**, 6400 (1990).
- [7] J. H. Scofield, Phys. Rev. A **40**, 3054 (1989).
- [8] B. Krässig, M. Jung, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young, Phys. Rev. Lett. **75**, 4736 (1995).
- [9] M. Jung, B. Krässig, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young, Phys. Rev. A **54**, 2127 (1996).
- [10] A. Derevianko, O. Hemmers, S. Oblad, P. Glans, H. Wang, S. B. Whitfield, R. Wehlitz, I. A. Sellin, W. R. Johnson, and D. W. Lindle, Phys. Rev. Lett. **84**, 2116 (2000).
- [11] B. Krässig, J. -C. Bilheux, R. W. Dunford, D. S. Gemmell, S. Hasegawa, E. P. Kanter, S. H. Southworth, L. Young, L. A. LaJohn, and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **67**, 022707 (2003).
- [12] O. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, D. W. Lindle, J. C. Arce, J. A. Sheehy, and P. W. Langhoff, Phys. Rev. Lett. **87**, 273003 (2001).
- [13] D. W. Lindle, O. A. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, J. D. Mills, J. A. Sheehy, and P. W. Langhoff, AIP Conf. Proc. **500**, 156 (2000).
- [14] P. Langhoff, J. C. Arce, J. A. Sheehy, O. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, and D. W. Lindle, J. Electron Spectrosc. **114-116**, 23 (2001).
- [15] N. A. Chepekov and S. K. Semenov, in private communication.
- [16] P. S. Shaw, U. Arp, and S. H. Southworth, Phys. Rev. A **54**, 1463 (1996).
- [17] R. Guillemin, O. Hemmers, D. W. Lindle, E. Shigemasa, K. Le Guen, D. Ceolin,

- C. Miron, N. Leclercq, P. Morin, M. Simon, and P. W. Langhoff, Phys. Rev. Lett. **89**, 033002 (2002).
- [18] D. W. Lindle and O. Hemmers, J. Electron Spectrosc. **100**, 297 (1999).
- [19] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, Phys. Rev. A **40**, 6737 (1989).
- [20] J. H. Scofield, Phys. Scr. **41**, 59 (1990).
- [21] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, Phys. Rev. Lett. **74**, 359 (1995).

## 第 5 章

# NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果:光電離部分断面積の測定

### 5.1 序論

2 原子分子や他の小さな分子に対する多くの実験や計算によって、内殻光電離における形状共鳴の性質は理解されてきている<sup>1</sup>。しかし、まだ幾つかの未解決の問題が残っている。開殻分子の場合に最も興味深い問題は、形状共鳴における光電子と束縛電子の間の交換相互作用の大きさである。形状共鳴において光電子は遠心力バリアによって分子領域に一時的に捕獲されるため、光電子と束縛軌道との交換相互作用が一定の大きさを持つことが予測される。 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^2(5\sigma)^2(2\pi)^1$   $^2\Pi$  の開殻構造をもつ NO 分子の N1s 形状共鳴は、光電子と束縛電子の間の交換相互作用を検証する理想的な対象である。NO 分子の N1s 電子をイオン化すると、 $2\sigma$  軌道と  $2\pi$  軌道の交換相互作用によって 1.5eV エネルギーの分裂した  $^3\Pi$  と  $^1\Pi$  状態が生成する<sup>2</sup>。光電子と束縛電子の間の交換相互作用を無視すれば、 $^3\Pi$  状態への光電離と  $^1\Pi$  状態への光電離では、光電子の運動エネルギーが同じになる光子エネルギーで形状共鳴が現れることが予想される。実際このような仮定に基づいて、Wallace らは NO 分子のイオン化断面積を多重散乱モデルで計算している<sup>3</sup>。そこでは  $^3\Pi$  状態への光電離と  $^1\Pi$  状態への光電離は統計的な 3:1 の割合で起こる。最近、全ての交換相互作用を考慮に入れた計算が Lin と Lucchese<sup>4</sup>によって行われた。その結果によると、 $^3\Pi$  状態への光電離と  $^1\Pi$  状態への光電離の断面積の比は統計的な 3:1 の割合からずれる。また、 $^1\Pi$  状態が  $^3\Pi$  状態よりも 1.5eV 高いエネルギーを持つイオン化状態とはエネルギーの順序

が逆転し、 $^1\Pi$  状態への形状共鳴は  $^3\Pi$  状態への形状共鳴よりも 1eV 低い。Lin と Lucchese の計算は、形状共鳴の記述には光電子と束縛電子の間の交換相互作用が重要な役割を果たす事を示している。

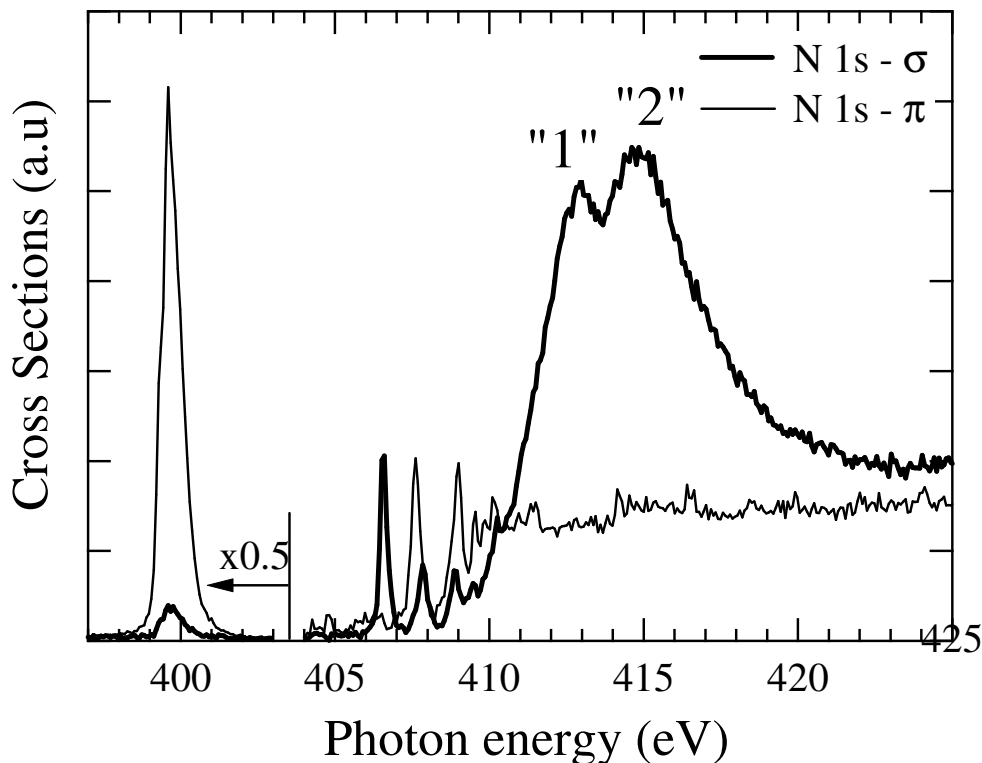


図 5.1 本研究で測定した NO 分子 N1s 対称性分離吸収スペクトル<sup>9</sup>。太線は  $\sigma \rightarrow \sigma$  断面積、細線は  $\sigma \rightarrow \pi$  断面積。

これまでに行われている NO 分子 N1s 形状共鳴における実験は多重度を分離しない光電子測定を除けば<sup>8</sup>、電子エネルギー損失分光<sup>5</sup>、イオン収量測定<sup>6</sup>、対称性分離イオン収量測定<sup>7</sup>による全断面積測定に限られている。図 5.1 に示すように吸収スペクトルには 413eV と 415eV に 2 つのピークを持つ。この 2 つのピークに対しては解釈が分かれている。Wight と Brion は、このピークを N1s 光電離に伴う価電子軌道の shake-up, shake-off 過程であるとしている<sup>5</sup>。Remmers らは、Wallace ら<sup>3</sup> 同様に  $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への形状共鳴と帰属している<sup>6</sup>。Kosugi らは、内角励起状態における全体の対称性が  $^2\Pi$  となるような 3 つの開殻軌道  $(2\sigma)^1(2\pi)^1(6\sigma^*)^1$  の間の交換相互作用によるエネルギー分裂であるという帰属を提案している<sup>7</sup>。

長い間議論されてきたこのピークの帰属を決定し、光電子と束縛電子の間の交換相互作用の大きさに関する定量的な情報を得るために、スピン多重度の異なる状態への NO 分子の N1s 光電離断面積を形状共鳴領域で測定した。本研究では  $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への電離断面積の実験結果を基に、簡単なモデルを用いて、吸収スペ

クトルにおける 2 つのピークの強度比、それぞれのピークにおける  $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への断面積の分岐比から、2 つのピークを帰属し、交換相互作用の相対的な強さを決定する。

## 5.2 理論的背景

NO 分子の基底状態には、2 重に縮退した開殻軌道  $\pi_x^*(\phi_x \text{ or } x)$ 、 $\pi_y^*(\phi_y \text{ or } y)$  がある (ここでは、実関数を用いた)。内殻軌道  $\phi_c$ 、開殻軌道  $\phi_x$  を用いると、光電子の配置は  $(\phi_c)^2(\pi_x)^1$  と表すことができる。今後の議論ではこの式で代表させ、縮退したもう 1 つの状態  $(\phi_c)^2(\pi_y)^1$  は用いない。基底状態の波動関数は以下のように構築される。

$$^2\Psi_G(^2\Pi) = \|\phi_c \uparrow (1)\phi_c \downarrow (2)\phi_x \uparrow (3)\| = ccx[\alpha\beta\alpha] \quad (5.1)$$

ここで中央の表示は標準的なスレーター行列式であり、右の表示は波動関数の空間部分とスピン部分を分離した簡略表示である<sup>10</sup>。今後はこの簡略化した表示を用いる。

内殻電子が  $\sigma^*(\phi_v \text{ or } V)$  軌道に励起されると、同じ電子配置  $(\phi_c)^1(\phi_x)^1(\phi_v)^1$  を持つ 2 つの  $^2\Pi$  状態ができる。その固有値は交換相互作用によって分裂している。この  $^2\Pi$  状態を表すスレーター行列式を  $Vcx[\beta\alpha\alpha]$ ,  $Vcx[\alpha\alpha\beta]$ ,  $Vcx[\alpha\beta\alpha]$  とすると、この 3 つのスレーター行列式に対するハミルトニアン行列は以下のように表される。

$$H_{Vcx} = - \begin{bmatrix} K_{cx} & K_{xv} & K_{cv} \\ K_{xv} & K_{cv} & K_{cx} \\ K_{cv} & K_{cx} & K_{xv} \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

ここで  $K_{ij}$  は  $i$  軌道と  $j$  軌道の交換積分である。この行列の対角項は、他の閉殻軌道との交換積分や、 $V$  軌道と  $c$  軌道、及び  $x$  軌道の間のクーロン積分でシフトしている。このハミルトニアン行列式を対角化すると、固有状態は  $^4\Psi(^4\Pi)$ 、 $^2\Psi_L(^2\Pi)$ 、 $^2\Psi_H(^2\Pi)$  となる (appendix 参照)。 $^4\Psi(^4\Pi)$  は光学禁制な四重項状態であり、 $^2\Psi_L(^2\Pi)$ 、 $^2\Psi_H(^2\Pi)$  は光学許容な二重項状態である；

$$\begin{aligned} ^4\Psi &= Vcx[\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha] / \sqrt{3} \\ ^2\Psi_L &= Vcx[a_1\beta\alpha\alpha + b_1\alpha\alpha\beta + c_1\alpha\beta\alpha] \\ ^2\Psi_H &= Vcx[a_2\beta\alpha\alpha + b_2\alpha\alpha\beta + c_2\alpha\beta\alpha] \end{aligned} \quad (5.3)$$

ここで係数  $(a_1, b_1, c_1)$  と  $(a_2, b_2, c_2)$  は appendix に示すように  $K_{cx}$ 、 $K_{cv}$ 、 $K_{xv}$  で表現される。同様にこれらの状態のエネルギー固有値も交換積分で表される。

式 (5.3) で表される波動関数を用いると、分光データを交換積分を用いて評価することができる。

- (i) 基底状態から励起状態  ${}^2\Psi_L({}^2\Pi)$ 、 ${}^2\Psi_H({}^2\Pi)$  への双極子遷移の確率の比  $I(L/H)$  は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} I(L/H) &= I({}^2\Psi_L \leftarrow {}^2\Psi_G)/I({}^2\Psi_H \leftarrow {}^2\Psi_G) \\ &= |\langle {}^2\Psi_L | r | {}^2\Psi_G \rangle|^2 / |\langle {}^2\Psi_H | r | {}^2\Psi_G \rangle|^2 \\ &= |\langle V | r | c \rangle|^2 (a_1 - c_1)^2 / |\langle V | r | c \rangle|^2 (a_2 - c_2)^2 \\ &= (a_1 - c_1)^2 / (a_2 - c_2)^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

- (ii)  ${}^2\Psi_L({}^2\Pi)$  状態と  ${}^2\Psi_H({}^2\Pi)$  状態の交換相互作用によるエネルギー分裂は以下のように与えられる (appendix 参照)

$$\Delta E = E({}^2\Psi_H) - E({}^2\Psi_L) = 2D \quad (5.5)$$

- (iii)  ${}^2\Psi_L({}^2\Pi)$  状態から  ${}^3\Pi$  状態、 ${}^1\Pi$  状態になる分岐比  $I^L(T/S)$  も以下のような議論によって交換積分で表現することができる。Frozen core 近似と一電子近似の範囲内では、 ${}^3\Pi$  状態、 ${}^1\Pi$  状態と相関のある  ${}^2\Pi$  状態は光電子の波動関数と開殻軌道の積として以下のように表せる;

$$\begin{aligned} {}^2\Psi_T &= V' \text{cx}[2\beta\alpha\alpha - \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)] / \sqrt{6} \\ {}^2\Psi_S &= V'' \text{cx}[\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)] / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (5.6)$$

ここで  $V'$  と  $V''$  は  ${}^3\Pi$ 、 ${}^1\Pi$  イオン状態と相関のある光電子の波動関数である。 ${}^2\Psi_L$  から  ${}^2\Psi_T({}^2\Psi_S)$  状態に移る確率はその配置間相互作用の大きさに比例すると考えられるため、分岐比  $I^L(T/S)$  は以下のように近似できる。

$$\begin{aligned} I^L(T/S) &= I({}^2\Psi_T \leftarrow {}^2\Psi_L) / I({}^2\Psi_S \leftarrow {}^2\Psi_L) \\ &= |\langle {}^2\Psi_T | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{\text{HF}}(r_i) | {}^2\Psi_L \rangle|^2 \\ &\quad \times \{ |\langle {}^2\Psi_T | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{\text{HF}}(r_i) | {}^2\Psi_L \rangle|^2 \}^{-1} \\ &\approx (2a_1 - b_1 - c_1)^2 / 3(b_1 - c_1)^2 \end{aligned} \quad (5.7)$$

ここで  $Z_{A(B)}$  は核 A(B) の電荷、 $r_{A(B)i}$  は電子  $i$  と核 A(B) の距離、 $r_{ij}$  は電子  $i$  と  $j$  の距離である。 $V_{\text{HF}}$  は Hartree-Fock ポテンシャルで  $r_i$  は電子  $i$  と分子

AB の重心の距離。(5.7) 式の導出において以下の近似を用いた。

$$\begin{aligned} & |\langle V' cx | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{\text{HF}}(r_i) | V cx \rangle| \\ & \approx |\langle V'' cx | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{\text{HF}}(r_i) | V cx \rangle| \end{aligned}$$

これらの表現では閉殻軌道の電子は省略している。 $^2\Psi_{\text{H}}(^2\Pi)$  状態から  $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態になる分岐比  $I^{\text{H}}(\text{T/S})$  も同じやり方で求めることができる。

$$\begin{aligned} I^{\text{H}}(\text{T/S}) &= I(^2\Psi_{\text{T}} \leftarrow ^2\Psi_{\text{H}}) / I(^2\Psi_{\text{S}} \leftarrow ^2\Psi_{\text{H}}) \\ &= |\langle ^2\Psi_{\text{T}} | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{\text{HF}}(r_i) | ^2\Psi_{\text{H}} \rangle|^2 \\ &\quad \times \{ |\langle ^2\Psi_{\text{T}} | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{\text{HF}}(r_i) | ^2\Psi_{\text{H}} \rangle|^2 \}^{-1} \\ &\approx (2a_2 - b_2 - c_2)^2 / 3(b_2 - c_2)^2 \end{aligned} \tag{5.8}$$

### 5.3 実験

実験は PF の 2.5GeV ストレージリングに設置された軟 X 線直線偏光アンジュレータビームライン BL-2C で行った。アンジュレータ放射光は不等間隔回折格子分光器で単色化した<sup>11</sup>。実験ステーションでの偏光度は 0.98 である。実験装置の詳細は文献に詳しい<sup>12</sup>。本研究では、運動エネルギーの小さい光電子を効率的に検出するために幾つかの装置の改良を行った。その要点を以下にまとめる。平行平板型の電子エネルギー分析器に用いられていた 3 要素の静電レンズを 5 要素の静電レンズに交換した。またエネルギー分析器の出口スリットを取り除き、代わりに二次元位置敏感検出器を用いた。この新しいシステムでは、分析器の通過エネルギー  $E_0$  に対し、 $(E_0 \pm 0.1E_0)$  の範囲の光電子スペクトルを一度に測定できる。図 5.2 は双極子面のマジックアングルで測定した典型的な NO 分子の N1s 光電子スペクトルである。 $2\sigma$  軌道と  $2\pi$  軌道の交換相互作用による三重項状態と一重項状態はほぼ分離されている。それぞれの状態への断面積を評価するために PCI 効果を考慮した関数を用いフィッティングを行った<sup>14</sup>。図 5.2 に示すフィッティングカーブでは装置関数に対応したガウス関数でコンボリューションしている。マジックアングルで測定した全てのスペクトルは最小 2 乗法で解析した。光子エネルギーの校正は NO 分子  $\text{N} \rightarrow \pi^*(^2\Sigma^-)$ ,  $\nu' = 0$  が 399.7eV である事を用いた<sup>7</sup>。NO 分子 N1s 電子のイオン化閾値は、 $^3\Pi$  状態が 410.3eV、 $^1\Pi$  状態が 411.8eV である<sup>2</sup>。

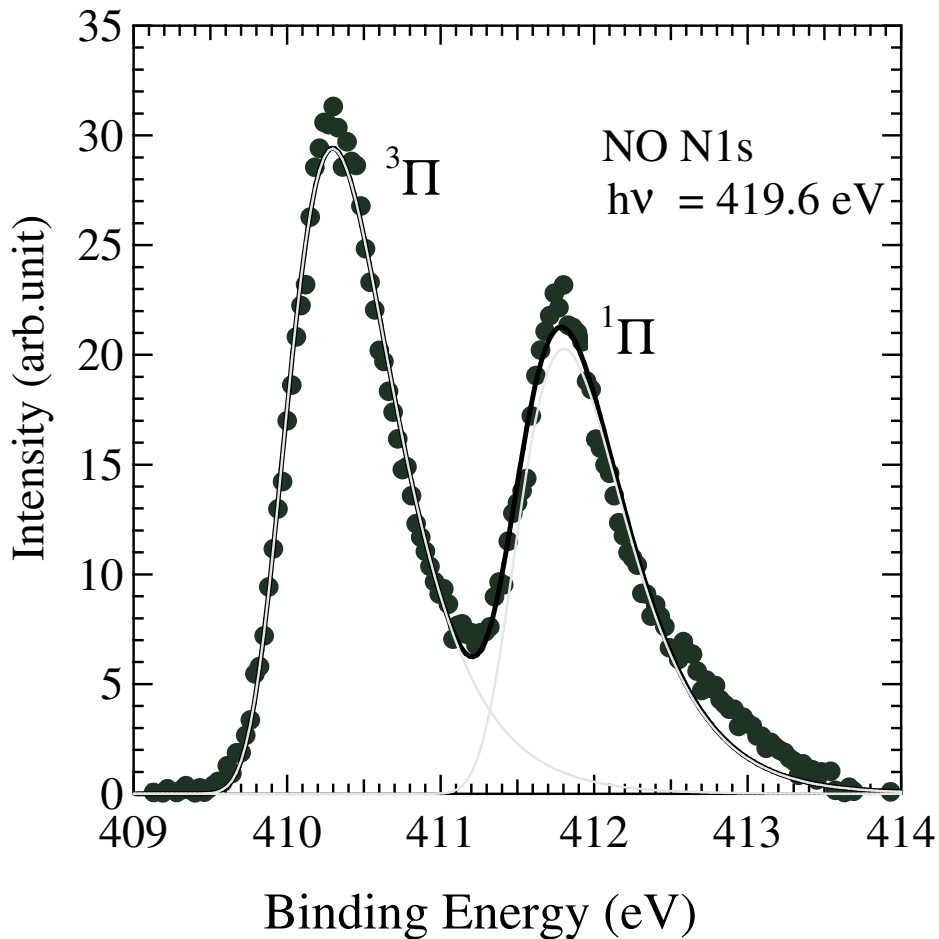


図 5.2 419.6eV で測定した NO 分子 N1s 光電子スペクトル。定常的なバックグラウンドは差し引いている。 $^3\Pi$ ,  $^1\Pi$  状態への部分断面積をそれぞれ、ピークが検出器の中心に来るように別々に測定した。

スペクトルは全てエネルギー分析器の通過エネルギーが一定の条件で測定した。光量はシリコンフォトダイオードで、試料の密度は真空チェンバーの真空計でモニターした。エネルギー分析器の通過効率も電子のエネルギーによって異なるため、Kempgens らによって測定された  $N_2$  分子 1s 電子の光電離断面積<sup>15</sup>を同じ条件で測定し、通過効率を校正した。

## 5.4 結果

### 光電離部分断面積

$NO^+$   $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への光電離部分断面積を Lin と Lucchese の計算結果<sup>4</sup>とともに図 5.3 に以下に示す。実験結果と計算の値は 420-425eV の領域で規格化した。 $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への光電離部分断面積の和と、全イオン収量スペクトルも図

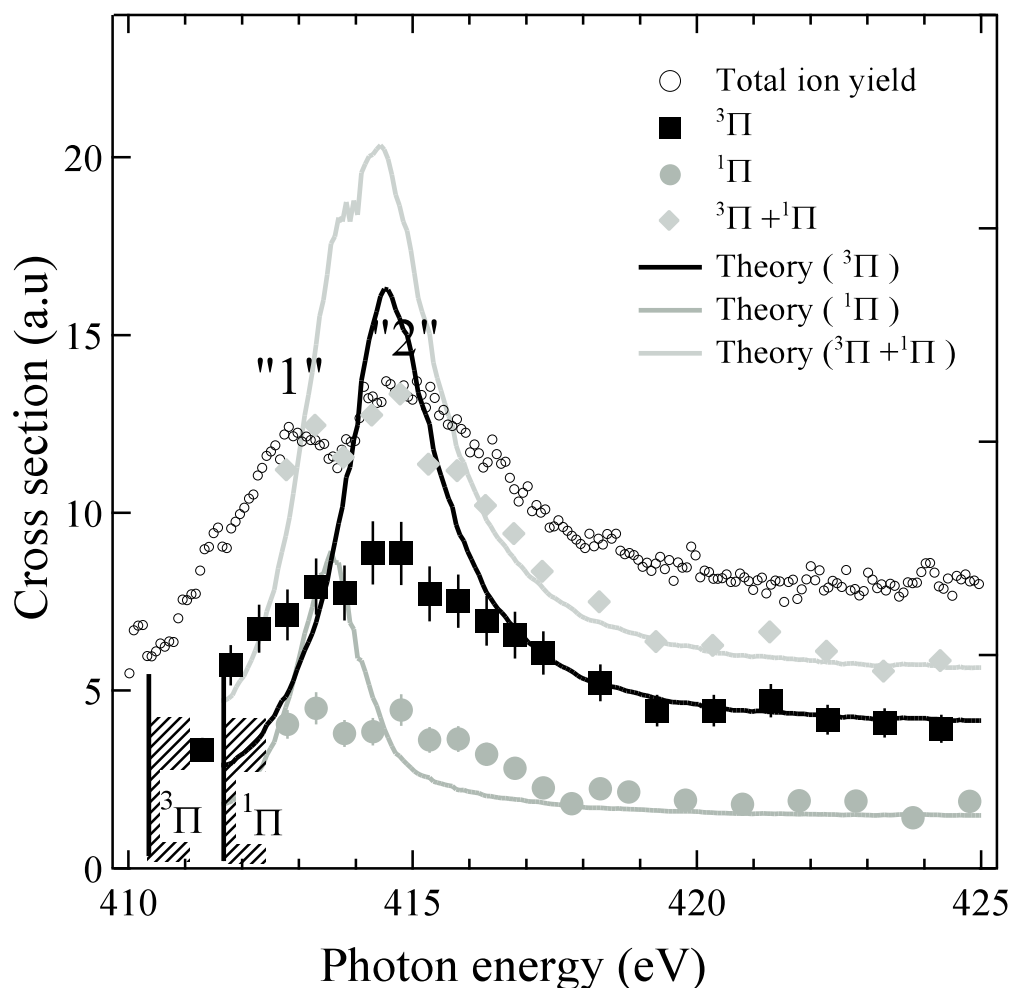


図 5.3 NO 分子 N1s 全イオン収量 (○)、 $^3\Pi$  状態への部分断面積 (■)、 $^1\Pi$  状態への部分断面積 (●)、 $^3\Pi + ^1\Pi$  状態への部分断面積 (◆)。線は Lin と Lucchese による計算値<sup>4</sup>。

5.3 に示した。全イオン収量スペクトルは図 5.1 の  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の断面積と  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移の断面積を足して作成した。光電離部分断面積の和と全イオン収量スペクトルは 415eV で規格化した。N<sub>2</sub> 分子や CO 分子で報告されているように、高エネルギーに裾を引いたこの 2 つのスペクトルの差は shake-off 過程に起因する<sup>15, 16</sup>。つまり光電離部分断面積の和は shake-off 過程を含まないが、全イオン収量スペクトルは shake-off 過程を含む。図 5.3 に見られるように光電離部分断面積の和は吸収スペクトルに見られる 2 つのピークが再現されている。計算値も 2 つのピークの構造を再現しているが、そのピーク間隔は 1.0eV であり、実験値 (2.0eV) よりも小さい。実験と計算には決定的な違いがある。実験では吸収スペクトルに現れる 2 つのピークのどちらともが、 $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態の両方に電離している。しかし、計算に

よれば、エネルギーの高いピークは  $^3\Pi$  状態へのみ、エネルギーの低いピークは  $^1\Pi$  状態へのみ電離している。以上の議論から Lin と Lucchese の計算は光電離部分断面積の傾向を再現できていないことは明らかである。次に第 5.2 節で導入したモデルを用いて、このような実験結果が起こる機構を解明する。

### 分光データの画像表示

Kosugi が最近議論しているように第 5.2 節のやり方で、分光データは交換積分の比  $K_{xv}/K_{cx}$ 、 $K_{cv}/K_{cx}$  の関数として等高線表示できる。図 5.4 (a) は二状態のエネルギー差  $\Delta E$ 、図 5.4 (b) は吸収スペクトルに現れる 2 つのピークの強度比  $I(L/H)$ 、図 5.5 (a)(b) はそれぞれのピークから  $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への分岐比  $I^L(T/S)$ 、 $I^H(T/S)$  である。ここで図 5.1、図 5.3 に現れたエネルギーの低いピーク 1 を  $^2\Psi_L$ 、エネルギーの高いピーク 2 を  $^2\Psi_H$  と仮に帰属すると、実験結果を再現する領域は図 5.4, 5.5 において白く表示した部分となる。 $\Delta E$  と  $I(L/H)$  は図 5.1 の対称性分離吸収スペクトルから、 $I^L(T/S)$ 、 $I^H(T/S)$  は図 5.3 の光電離部分断面積から決定した。

分光データの特徴が図 5.4, 5.5 の等高線表示に表現されている。3 つの交換積分の値が等しい場合、つまり  $K_{xv}/K_{cx} \approx K_{cv}/K_{cx} \approx 1$  の時、2 つの状態  $^2\Psi_L$ 、 $^2\Psi_H$  のエネルギー差  $\Delta E$  は 0 になる (図 5.4 a 参照)。吸収スペクトルに現れる 2 つのピークの強度比  $I(L/H)$  は図 5.4 の (b) に示されている。 $K_{xv}/K_{cx} \approx 1$ 、かつ  $K_{cv}/K_{cx} < 1$  の場合、ピーク 1 は  $^2\Psi_L$  であり値を持つが、 $^2\Psi_H$  であるピーク 2 は値を持たない。逆に、 $K_{xv}/K_{cx} \approx 1$ 、かつ  $K_{cv}/K_{cx} > 1$  の場合、ピーク 2 は値を持つが、ピーク 1 は値を持たない。図 5.4 (b) に 1.0 と示した限られた領域でのみ、2 つのピークは同じ強度を持つことができる。イオン状態への分岐比  $I^L(T/S)$ 、 $I^H(T/S)$  の特徴は図 5.5 (a)(b) に見ることができる。図 5.5 (a) によれば、 $K_{xv}/K_{cx} \approx K_{cv}/K_{cx} < 1$  の領域では  $^2\Psi_L$  状態は主に  $^3\Pi$  状態に電離し、 $K_{xv}/K_{cx} \approx K_{cv}/K_{cx} > 1$  の領域では  $^1\Pi$  状態に電離する。 $^2\Psi_H$  状態は  $K_{xv}/K_{cx} \approx K_{cv}/K_{cx} < 1$  の時に  $^1\Pi$  状態に電離し、 $K_{xv}/K_{cx} \approx K_{cv}/K_{cx} > 1$  の時には  $^3\Pi$  状態に電離する。図 5.5 (a)(b) において  $K_{xv}/K_{cx} \approx K_{cv}/K_{cx}$  でない時には、 $^2\Psi_L$ 、 $^2\Psi_H$  の両方が 2 つの解離チャンネルに分配される。

### 実験結果の解釈

この章では以上に述べた簡単なモデルを用いて、図 5.1 の吸収スペクトルや図 5.3 の光電離部分断面積に現れた 2 つのピークの帰属を行う。

まず最初に図 5.1、図 5.3 に現れたエネルギーの低いピーク 1 を  $^2\Psi_L$ 、エネルギーの高いピーク 2 を  $^2\Psi_H$  と仮に帰属する。この帰属異に従うと実験結果から、 $\Delta E = 1.8 \pm 0.2$  eV、 $I(L/H) = 0.90 \pm 0.05$ 、 $I^L(T/S) = 1.8 \pm 0.2$ 、 $I^H(T/S) = 2.0 \pm 0.2$

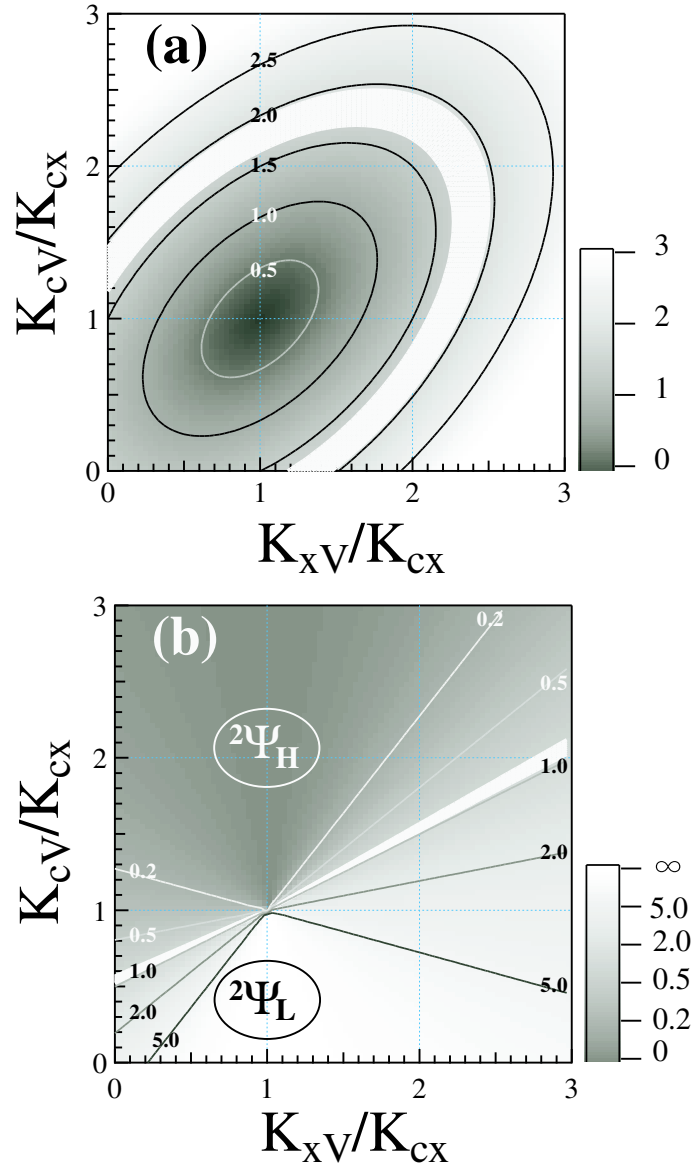


図 5.4 等高線図 (a) $^2\Psi_L$  状態と  $^2\Psi_H$  のエネルギー分裂  $\Delta E$ 、(b) $^2\Psi_G$  基底状態から  $^2\Psi_L$ 、 $^2\Psi_H$  状態への遷移強度の比  $I(L/H)$ 。(a) における白い楕円の領域は実験結果  $1.65 \leq \Delta E \leq 1.95$  を満たす領域。(b) における白い三角の領域は、ピーク 1 を  $^2\Psi_L$ 、ピーク 2 を  $^2\Psi_H$  と帰属した場合に実験結果  $0.85 \leq I(L/H) \leq 0.95$  を満たす領域。

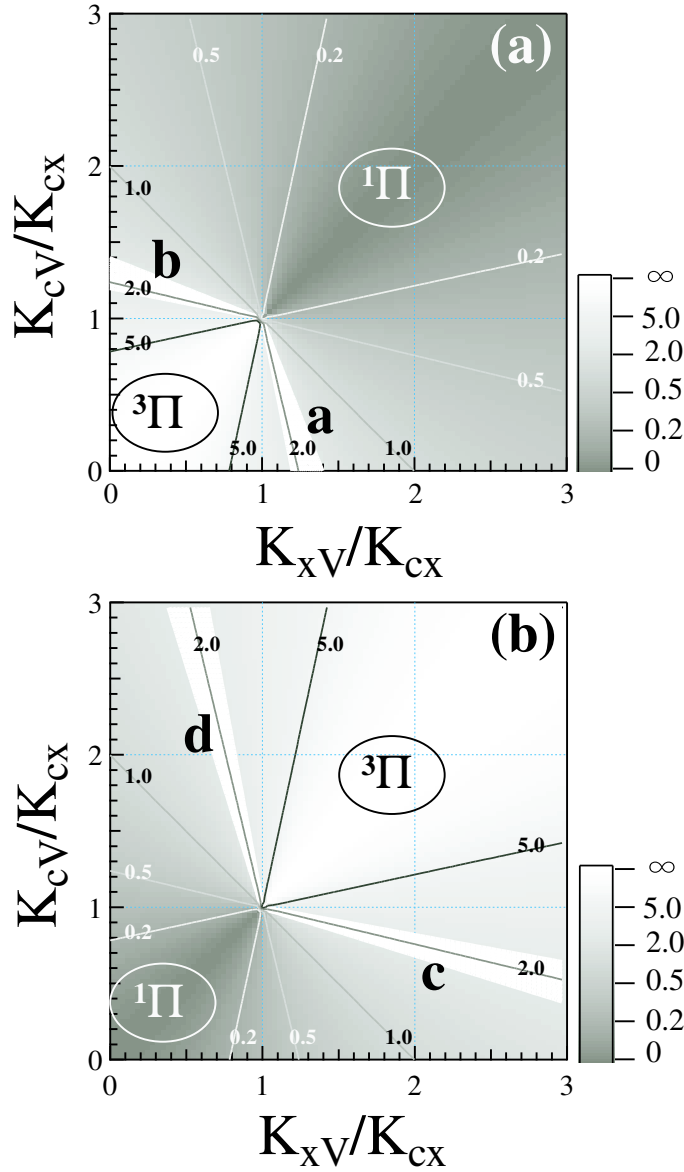


図 5.5 等高線図 (a)  $^2\Psi_L$  状態から  $^3\Pi$ 、 $^1\Pi$  状態へ電離する分岐比  $I^L(T/S)$ 、  
(b)  $^2\Psi_H$  状態から  $^3\Pi$ 、 $^1\Pi$  状態へ電離する分岐比  $I^H(T/S)$ 。(a) における白い  
三角の領域は、 $^2\Psi_L$  状態はピーク 1 と帰属した場合の実験結果  $1.8 \pm 0.2$  と、  
ピーク 2 と帰属した場合の実験結果  $2.0 \pm 0.2$  のどちらかを満たす領域。(b)  
における白い三角の領域は、 $^2\Psi_H$  状態はピーク 2 と帰属した場合の実験結果  
 $2.0 \pm 0.2$  を満たす領域。

である。前の章で述べたようにこの実験結果を満たす領域は図 5.4、5.5 で白く示されている。ピークが重なり形状が分からないため、 $I(L/H) = 0.90 \pm 0.05$  はピーク高から求めた。もし両者の重なりを考慮すると  $I(L/H) = 0.90 \pm 0.05$  は 50 % 程度まで減少する。この場合にはより広い領域を考慮しなければならない。例えば広い範囲を考慮したとしてもこれ以降の議論は変化しない。なぜならば、 $I^L(T/S)$ 、 $I^H(T/S)$  はこの重なりにより影響されないからである。図 5.4(a) の白い領域と図 5.4(b) の白い領域は、 $K_{xV}/K_{cx} \approx 2.3$ 、 $K_{cV}/K_{cx} \approx 1.7$  の領域で重なる。しかし、この領域は  $I^L(T/S) = 1.8 \pm 0.2$  の条件を満たす図 5.5(a) の領域 a、領域 b とともに  $I^H(T/S) = 2.0 \pm 0.2$  の条件を満たす図 5.5(b) の領域 c、領域 d ととも一致しない。図 5.4(a)(b) の重なる領域が実験結果と一致しないため、エネルギーの低いピーク 1 を  ${}^2\Psi_L$ 、エネルギーの高いピーク 2 を  ${}^2\Psi_H$  とした仮の帰属は間違っていることが分かる。言い換えると、2 つのピークは 2 つのピークは 1 つの形状共鳴が交換相互作用によって分裂したとすると説明できない。つまり、内殻励起された 2 重項状態は  ${}^2\Psi_L$ 、 ${}^2\Psi_H$  のどちらかもしくは両方に対応した 1 つのピークである。形状共鳴が分裂しないとすると、もう 1 つのピークの帰属が問題となる。 $N_2$ 、 $CO$  分子の内殻吸収スペクトルには、幅の広い形状共鳴の低エネルギー側の裾に多くの二電子励起状態のピークが現れる<sup>17, 18</sup>。これらのスペクトルから類推すると、ピーク 1 は二電子励起状態、ピーク 2 は形状共鳴と帰属される。Köppe らが  $CO$  分子の場合に指摘している様に、一電子過程と二電子過程を光電子分光で区別することはできない<sup>16</sup>。二電子励起状態の一部は共鳴 Auger 過程を起こすが、同時に一電子連続状態とカップルして自動イオン化が起こるからである。 $NO$  分子の二電子励起状態であるピーク 1 も、 $N1s$  連続状態への自動イオン化によって  $1s$  光電離の部分断面積に現れたと考えられる。

次に  $\sigma^*$  形状共鳴と帰属されたピーク 2 の特徴を明らかにする。帰属としては次の 3 通りが考えられる。

- (i)  ${}^2\Psi_L$  の強度が弱く観測されない場合、ピーク 2 は  ${}^2\Psi_H$  である。この状態は図 5.4(b) では  $K_{cV}/K_{cx} > 1$ 、 $K_{xV}/K_{cx} \approx 1 \pm 0.5$  に表現されている。
- (ii)  ${}^2\Psi_H$  の強度が弱く観測されない場合、ピーク 2 は  ${}^2\Psi_L$  である。この状態は図 5.4(b) では  $K_{cV}/K_{cx} < 1$ 、 $K_{xV}/K_{cx} \approx 1 \pm 0.5$  に表現されている。
- (iii)  ${}^2\Psi_L$  と  ${}^2\Psi_H$  が偶然同じエネルギーに観測される場合。つまり  $\Delta E \approx 0$  eV。この状態は図 5.4(b) では  $K_{xV}/K_{cx} \approx K_{cV}/K_{cx} \approx 1$  に表現されている。

次に上の 3 つの場合のそれぞれについて、図 5.5(a)(b) に示した分岐比の条件から検討する。

- (i) 形状共鳴が  $^2\Psi_H$  である場合には図 5.5(b) の領域 c、領域 d が分岐比の条件を満たす。このうち上の条件  $K_{cV}/K_{cX} > 1$ 、 $K_{xV}/K_{cX} \approx 1 \pm 0.5$  を満たすのは、領域 d である。
- (ii) 形状共鳴が  $^2\Psi_L$  である場合には図 5.5(a) の領域 a、領域 b が分岐比の条件を満たす。このうち上の条件  $K_{cV}/K_{cX} < 1$ 、 $K_{xV}/K_{cX} \approx 1 \pm 0.5$  を満たすのは、領域 a である。
- (iii)  $I(L/H)$ 、 $I^L(T/S)$ 、 $I^H(T/S)$  を考慮すると、実験の分岐比を再現する領域は図 5.4(a) に 0.5 と示した楕円の中に条件を満たす領域が 2 つある。図 5.4(b) で 0.45 と 0.5 の線にはさまれた領域と、1.9 と 2.3 の線にはさまれた領域である。

ここにあげた 3 つの候補はどの領域も信頼性が等しく、式の上からはどの範囲にあるかは決定できない。しかし、分子軌道の大きさを考えると、価電子間の交換相互作用は  $K_{xV}$  は価電子と内殻電子の交換相互作用  $K_{cV}$ 、 $K_{cX}$  と比べ大きいことが期待される。このように考えると領域 a が最も確率が高い。領域 a を採用すると形状共鳴は  $^2\Psi_L$  ということになる。また交換積分の相対関係は  $K_{cV}/K_{cX} < 1$ 、 $K_{xV}/K_{cX} \approx 1$  となる。

最後にまとめると、私達の帰属ではピーク 1 は二電子励起状態に、ピーク 2 は形状共鳴に対応し  $^2\Psi_L$  である可能性が高い。本研究では状態の分岐比を式 (5.7)(5.8) の中の粗い近似

$$\begin{aligned} & | \langle V'_{cx} | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{HF}(r_i) | V_{cx} \rangle | \\ & \approx | \langle V''_{cx} | \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{1}{r_{ij}} - V_{HF}(r_i) | V_{cx} \rangle | \end{aligned}$$

で評価したが、この値の比が 5 倍程度まで変化したとしても同じ解釈で説明できる。

## 5.5 Appendix

代数的計算によって式 (5.2) のハミルトニアン行列の固有値は以下のように表せる。

$$E(^4\Psi) = -(K_{cX} + K_{cV} + K_{Vx}), \quad E(^2\Psi_L) = -D, \quad E(^2\Psi_H) = D$$

ここで D は以下のように交換積分の積で記述される。

$$D = [\frac{1}{2}\{(K_{cX} - K_{xV})^2 + (K_{xV} - K_{cV})^2 - (K_{cV} - K_{cX})^2\}]^{1/2}$$

式 (5.2) のハミルトニアン行列の固有関数 (5.3) の係数は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} a_1 &= \left[ -\frac{K_{xV} - D}{K_{cV}} + \frac{K_{cx}(K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} - D))}{K_{cV}(-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} - D))} \right] / N_1 \\ b_1 &= \frac{K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} - D)}{-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} - D)} / N_1 \\ c_1 &= 1/N_1 \end{aligned}$$

及び

$$\begin{aligned} a_2 &= \left[ -\frac{K_{xV} + D}{K_{cV}} + \frac{K_{cx}(K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} + D))}{K_{cV}(-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} + D))} \right] / N_2 \\ b_2 &= \frac{K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} + D)}{-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} + D)} / N_2 \\ c_2 &= 1/N_2 \end{aligned}$$

ここで  $N_1, N_2$  は固有関数を規格化する係数である。

$$\begin{aligned} N_1 &= \left[ \left[ -\frac{K_{xV} - D}{K_{cV}} + \frac{K_{cx}(K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} - D))}{K_{cV}(-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} - D))} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} - D)}{-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} - D)} \right] + 1 \right]^{1/2} \\ N_2 &= \left[ \left[ -\frac{K_{xV} + D}{K_{cV}} + \frac{K_{cx}(K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} + D))}{K_{cV}(-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} + D))} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{K_{cx}K_{cV} - K_{xV}(K_{xV} + D)}{-K_{cx}K_{xV} + K_{cV}(K_{cV} + D)} \right] + 1 \right]^{1/2} \end{aligned}$$



## 参考文献

- [1] M. N. Piancastelli, *J. Electron. Spectrosc.* **100**, 167(1999).
- [2] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedin, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, O. L. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969) p 316.
- [3] S. Wallace, D. Dill, and J.L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76** 1217(1982).
- [4] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 150(2001).
- [5] G. R. Wight, and C. E. Brion, *J. Electron. Spectrosc.* **4**, 313(1974).
- [6] G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, G. Kaindl, E. Hudson, and D. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 241(1993).
- [7] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842(1992).
- [8] D. W. Lindle, C. M. Truesdale, P. H. Kobrin, T. A. Ferrett, P. A. Heimann, U. Becker, H. G. Kerkhoff, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **81**, 5375(1984).
- [9] The method of the symmetry-resolved photoion-yield spectroscopy is described in the reference of A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi, and N. Kosugi, *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics* (Proceedings of the 10th VUV conference) ed F. J. Willeumier, Y. Petroff and I. Nenner (World Scientific: Singapore, 1993) p 201.
- [10] N. Kosugi, *Chem. Phys.* **289**, 117(2003).
- [11] M. Watanabe, A. Toyoshima, J. Adachi, and A. Yagishita, *Nucl. Instrum. Meth. A* **467-468**, 512(2001); M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, T. Hayaishi, Y. Yan, and A. Yagishita, *SPIE* **3150**, 58(1997).
- [12] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B* **33**, 4193(2000).
- [13] D. W. O. Heddle, *J. Phys. E.* **4** 981(1971); D. W. O. Heddle, *Electrostatic lens systems* (IoP publishing Ltd., Bristol, 2000).

- [14] M. Yu. Kuchiev, and S. A. Sheinerman, Sov. Phys. JETP, **63** 986(1986); G. B. Armen, J. Tuikki, T. Aberg, and B. Crasemann, Phys. Rev. A. **36**, 5606(1987).
- [15] B. Kempgens, A. Kimvimaki, M. Neeb, H. M. Koppe, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, J. Phys. B. **29**, 5389(1996).
- [16] H. M. Köppe, B. Kempgens, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus and A. M. Bradshaw, Chem. Phys. Lett. **260**, 223(1996).
- [17] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, Phys. Rev. A **40**, 6737(1989).
- [18] M. Domke, C. Xue, A. Pushmann, T. Mandel, E. Hudson, D. A. Shirley and G. Kaindl, Chem. Phys. Lett. **173**, 122(1990).
- [19] P. Morin, M. Y. Adam, P. Lablanquie, Nenner, M. J. Hubin-Franskin, and J. Delwiche, Ann. Isr. Phys. Soc. **6**, 613(1984).
- [20] R. E. Stratmann, R. R. Zuraes and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **104**, 8989(1996).

## 第 6 章

# NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果:光電子角度分布の測定

### 6.1 序論

多くの分子の光電離過程で、形状共鳴は重要な役割を果たす<sup>1,2</sup>。しかし、これまでの研究は閉殻分子に限定されてきた。開殻分子の占有された軌道をイオン化すると、束縛電子間の交換相互作用によって、スピン多重度の異なるイオン状態間のエネルギー準位は分裂する。光電子の感じる分子イオンのポテンシャルはスピン多重度ごとに異なっており、連続の状態の波動関数はスピン多重度毎に固有である。スピン多重度を平均化したポテンシャルは共鳴のないチャンネルに対しては有用であるが、形状共鳴のピーク位置などの重要な特徴は再現できない<sup>3</sup>。実際、NO 分子の  $5\sigma$  イオン化を多重度を平均化したポテンシャルで計算すると、 $b^3\Pi$  状態と  $A^1\Pi$  状態の断面積は、光電子の運動エネルギースケールで見ればちょうど同じエネルギーに統計重率 (3 : 1) の強度比で現れる。しかし、多重度を分離した計算<sup>4</sup>では、共鳴する運動エネルギーは明らかに異なっている。Stratmann らによって多重度分離に加えチャンネルカップリングも考慮した計算が行われ、共鳴の新しい解釈が示された<sup>5</sup>。 $(5\sigma)^{-1}b^1\Pi$  状態の形状共鳴と  $(5\sigma)^{-1}A^3\Pi$  状態の形状共鳴の形状共鳴は、2 つのイオン状態の線形結合で表される 1 つの共鳴状態であり、その状態からは  $b^3\Pi$ 、 $A^1\Pi$  の両方の状態にイオン化する。私達が最近研究した NO 分子の  $2\sigma$  イオン化でも同様の結論が得られた<sup>6</sup>。

図 1 に示すように、 $(2\sigma)^{-1}{}^3\Pi$  状態と  $(2\sigma)^{-1}{}^1\Pi$  状態への部分断面積は同じ 415eV で、 $2\sigma \rightarrow \sigma^*$  による共鳴増大を示している。この同じ光子エネルギーでの共鳴増大

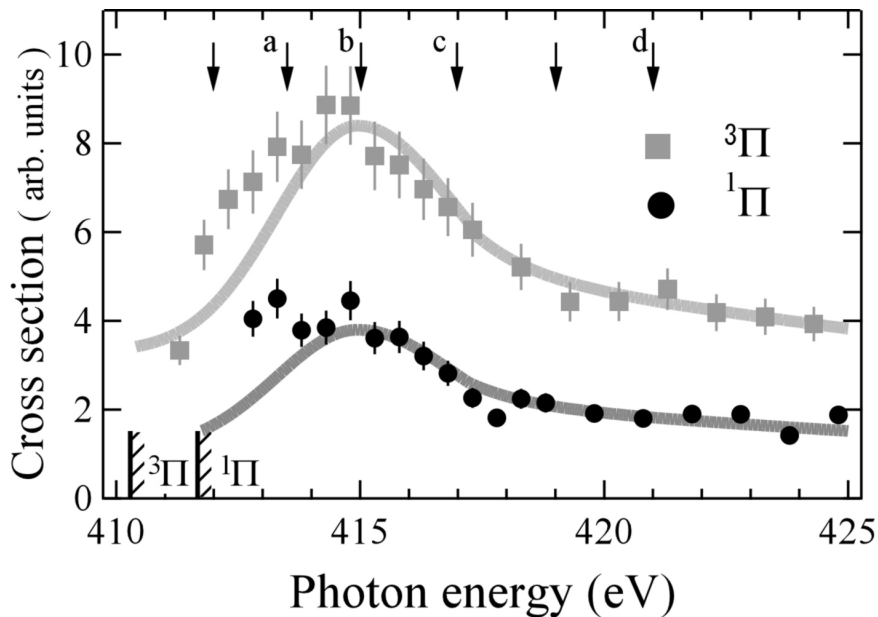


図 6.1  $^3\Pi$ ,  $^1\Pi$  状態への NO 分子 N1s 光電離部分断面積<sup>6</sup>。直線は 2 電子励起を除き 1 電子励起を示すために描いた補助線。↓は角度分布を測定した光子エネルギー。

は開殻分子の形状共鳴は閉殻分子の形状共鳴よりも複雑な事示している。本研究ではスピン多重度を分離した MF-PAD 測定によって、この複雑な NO 分子  $2\sigma$  形状共鳴を明らかにする。形状共鳴のおこる平行遷移チャンネルにおいて、MF-PAD パターンの解析から光電離ダイナミクスを記述する双極子遷移行列要素を決定した。この解析結果を用いて、形状共鳴ダイナミクスの詳細を明らかにする。

## 6.2 実験

実験は PF の 2.5GeV ストレージリングに設置された直線偏光軟 X 線ビームライン BL2C を用いて行った。アンジュレーター放射光は、不等間隔回折格子分光器で単色化される<sup>7</sup>。実験装置の詳細は別に示し<sup>8</sup>、重要な改良点についてのみ述べる。平行平板型の電子エネルギー分析器に用いられていた 3 要素の静電レンズを 5 要素の静電レンズに交換した。またエネルギー分析器の出口スリットを取り除き、代わりに二次元位置敏感検出器を用いた<sup>9</sup>。この新しいシステムでは、 $^3\Pi$  状態へのイオン化と  $^1\Pi$  状態へのイオン化の光電子スペクトルを一度に記録できる。また同時に、光電子と  $N^+$ ,  $O^+$  解離イオンの時間相関を記録した。解離イオンは偏光ベクトルに対して、平行及び垂直に配置した平行平板イオンエネルギー分析器で測定した。真のコインシデンス信号と偶発的なコインシデンス信号を含む光電子スペクト

ルから、偶発的なコインシデンス信号を含む光電子スペクトルを差し引くことで、真のコインシデンスに対応した光電子スペクトルを得た。2つの状態の光電子強度を評価するために、PCI 効果を再現する解析関数<sup>10</sup>をガウス関数でコンボリュートして使用した。それぞれの角度で真に同時計測された光電子スペクトルを最小2乗フィッティングした。

## 6.3 計算

多チャンネル schwinger-CI 法 (MCSCI)<sup>11</sup>を用いて遷移行列要素を計算した。この計算では、始状態と終状態を CI で表示している。CI 計算で用いた軌道は、内殻を含む全ての軌道を活性化にした基底状態の  $\text{NO}^+$  イオンの CASSCF 計算で得た。つまり、6つの  $\sigma$  軌道と2つの  $\pi$  軌道である。1電子の基底は、Dunning ら<sup>12</sup>による aug-cc-pVTZ である。全ての計算は、NO の平衡核間距離  $R_e=1.15077\text{\AA}$ <sup>13</sup>で行った。1中心展開で  $\ell = 60$  までの  $\ell$  を考慮した計算では、イオン化エネルギーの計算値は、 $^3\Pi$  状態が 409.6eV、 $^1\Pi$  状態が 410.4eV であった。実験値は  $^3\Pi$  状態が 410.3eV、 $^1\Pi$  状態が 411.8eV である<sup>14</sup>。連続状態の波動関数は、この2つのイオン状態を含む。

## 6.4 実験結果

図 6.2 に  $\sigma^*$  形状共鳴における  $^3\Pi$  状態、 $^1\Pi$  状態への光電子の角度分布の実験結果と MCSCI 計算の結果を示す。 $^3\Pi$  状態の計算は実験結果をよく再現しているが、 $^1\Pi$  状態の計算はあまり良くあっていない。原因として考えられるのは、計算では考慮されていない2電子励起状態の影響である。光子エネルギーの小さい領域には、2電子励起状態があり、それらは自動イオン化によって1電子励起状態に移行し、光電子分光では区別できない。また、NO 分子の N1s 形状共鳴のような比較的エネルギー幅の狭い形状共鳴は核間距離に敏感であり<sup>15</sup>、核間距離を固定した計算では精度に限界がある。NO 分子 N1s 光電子の  $^3\Pi$  状態への MF-PAD と CO 分子<sup>816</sup>の C1s 光電子の MF-PAD の比較は興味深い。 $\sigma^*$  形状共鳴における角度パターンの変化はよく似ている。唯一の違いは NO 分子は酸素原子から見て  $120^\circ$  のローブの強度が大きいことである。CO に関しては、 $\sigma^*$  形状共鳴では f 部分波の寄与が大きい<sup>17</sup>。角度分布の変化が似ているから NO 分子 N1s 光電子の  $^3\Pi$  状態への光電離においても、f 部分波の寄与が大きい事が予測される。

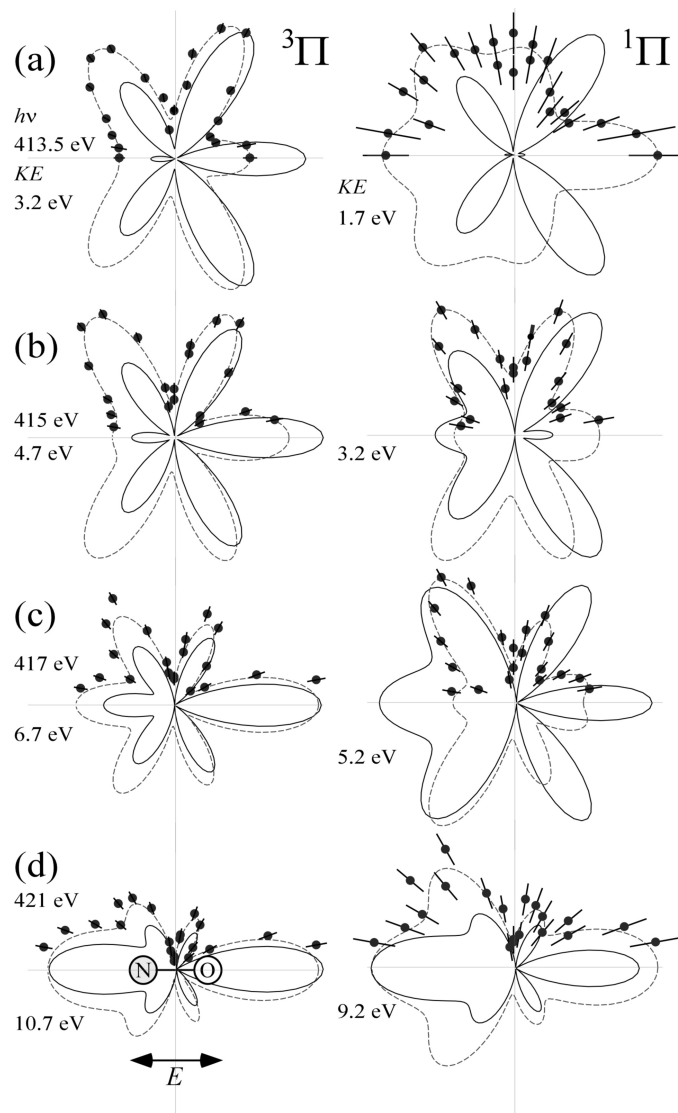


図 6.2 分子軸に平行な直線偏光で測定した NO 分子 N1s 光電子の角度分布の極座標表示。図 6.1 の (a)-(d) で示す光子エネルギーで測定した。黒点は実験値に統計エラーを添えたもの。点線は式 (6.1) によるフィットカーブ。実線は計算値。光子エネルギーと光電子の運動エネルギーが書き込まれている。強度の強い点が 1 になるように規格化して表示している。

## 6.5 遷移行列要素の決定

$\sigma^*$  形状共鳴をより定量的に理解するために、Dill によって定式化された分子座標系における角度分布の式を用いて実験データを解析した<sup>18</sup>。分子軸と偏光ベクトルが平行な場合、円筒対称性を持つ分子からの光電子の角度分布は以下のように

Legendre 関数で展開される。

$$\frac{d\sigma}{d\theta} \propto \sum_{L=0}^{L_{\max}} A_L P_L(\cos \theta) \quad (6.1)$$

ここで  $\theta$  は分子座標における光電子の運動量ベクトルの極角である。分子と双極子オペレーターの対称性の制限から方位角依存性は消える。相対強度の測定なので、 $A_0 = 1$  になるように規格化した。パラメーター  $A_L$  は双極子遷移行列要素の振幅と位相の関数として表現される<sup>17</sup>。実際には、光電子波動関数の部分波展開は最大角運動量  $\ell_{\max} = L_{\max}/2$  で打ち切られる。その結果、異核 2 原子ではパラメーター  $A_L$  の数は行列要素の振幅と位相の数と等しくなり、測定した角度分布から決定することができる。式 (6.1) の収束性を確認した結果、 $L_{\max} = 8$  で展開を打ち切ることとした。以下に示す 2 段階の手続きで、 $N1s\sigma \rightarrow \epsilon\ell\sigma$  のダイナミカルパラメータを決定した。まず最初に、実験データを  $A_0 = 1$  の条件でフィッティングし、 $A_L$  を決定した。次に 8 つの  $A_L$  に関する独立した方程式より、8 つのダイナミカルパラメータ、つまり、 $0 \leq \ell \leq 4$  の  $\ell$  に対する、4 つの振幅の比  $d_{\ell\sigma}/d_{0\sigma}$  (この値は実数、かつ正) と、4 つの位相差  $\delta_{\ell\sigma} - \delta_{0\sigma}$  を求めた。この場合には、全ての測定エネルギーで 4 組の解のセットを得た。物理的に意味のある解を選ぶために、全ての振幅の比が光子エネルギーの変化に対してなだらかに変化するという基準を採用した。つまり、それぞれの解のセットに対して、以下のような近接した光子エネルギーの解との各振幅の差、の 2 乗和を定義した。

$$I[j(1), \dots, j(n)] = \sum_{i=1}^n \sum_{\ell=1}^4 \left\{ \frac{d_{\ell\sigma}}{d_{0\sigma}}[i, j(i)] - \frac{d_{\ell\sigma}}{d_{0\sigma}}[i+1, j(i+1)] \right\}^2 \quad (6.2)$$

ここで、 $i$  は測定点でエネルギーの低いほうから並べた。 $j(i)$  は  $i$  番目の測定点で得られる 4 つの解のセットを区別するためのラベルである。式 (6.2) が極小値を取る事を基準として、全ての測定点における解のセットを同時に決定した。実際、 $(2\sigma)^{-1} {}^3\Pi$  状態への光電離では、解が 1 つに決定できた。この解においては、 $d_{1\sigma}/d_{0\sigma}$  と  $d_{3\sigma}/d_{0\sigma}$  が優勢であった。これらの結果は理論計算とは一致していない。光子エネルギーの変化に伴うそれぞれの部分波の  $\sigma^*$  形状共鳴への寄与の変化を見るためには、相対比という表現は直接的ではない。そこで  $A_0 (= d_{0\sigma}^2 + d_{1\sigma}^2 + d_{2\sigma}^2 + d_{3\sigma}^2 + d_{4\sigma}^2)$  が  $N1s\sigma \rightarrow \epsilon\ell\sigma$  の部分断面積に一致するように再度規格化を行った。この対称性を分離した部分断面積は、図 6.1 に示した対称性を分離しない  ${}^3\Pi, {}^1\Pi$  状態への部分断面積と、対称性を分離したイオン化断面積から決定した<sup>6</sup>。図 6.3 の (a),(b) はそれぞれ  ${}^3\Pi$  状態、 ${}^1\Pi$  状態への形状共鳴における各部分波の  $d_{\ell\sigma}^2$  の寄与である。図 6.3 (a) には予想どおり、f 部分波の寄与、 $d_{3\sigma}^2$  の強い増大が表れている。p 部分波の

寄与、 $d_{1\sigma}^2$  も強く増幅されているが、CO の場合とは異なり<sup>16, 17</sup>、d 部分波の寄与、 $d_{2\sigma}^2$  は p 波、f 波の寄与と比べると小さい。図 6.3 (b) に示すように、 $^1\Pi$  状態への光電離ダイナミクスは、 $^3\Pi$  状態への光電離とは異なっている。 $d_{1\sigma}^2$  が最も強く、 $d_{3\sigma}^2$  はそれほど強くない。形状共鳴の状態と、 $^3\Pi$  イオン状態、 $^1\Pi$  イオン状態のカップリングの違いが光電離ダイナミクスに影響を与えている。

図 6.1 にあるように共鳴の位置は 2 つのチャンネルで共通であり、擬束縛状態  $\sigma^*$  では 2 つのイオン状態の線形結合で表される状態が生成している。 $\sigma^*$  は  $f\sigma$  原子軌道に似た形状の  $6\sigma$  空軌道とも説明され、まずは  $\ell = 3$  の角運動量を持った光電子がポテンシャル障壁によって捕捉されると推測できる。 $\sigma^*$  形状共鳴のこのような解釈は Dehmer と Dill<sup>20</sup>によって行われ、第二周期の閉殻二原子分子で実験的に確認されている<sup>16, 17, 21, 22</sup>。そこで、このモデルを現在の NO に適用してみる。時間依存の描像で考えると、 $^3\Pi$ 、 $^1\Pi$ 、のそれぞれのチャンネルで、最初にトラップされた f 部分波は、ポテンシャル障壁をすり抜け無限遠にいたる。 $\ell = 3$  の角運動量によるポテンシャル障壁をすり抜ける方法は 2 つある。1 つは  $\ell = 3$  のままト

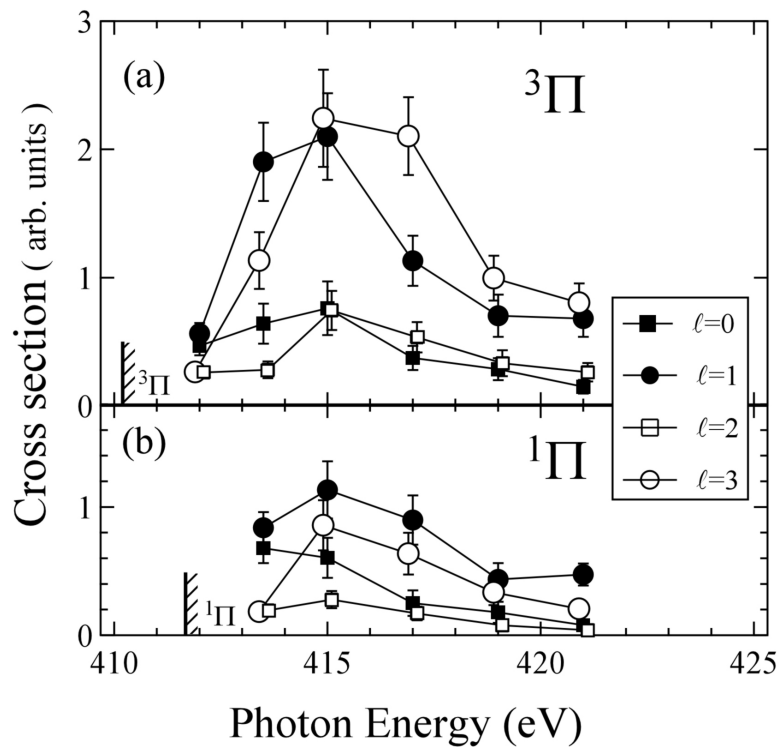


図 6.3  $\sigma^*$  に及ぼす核部分波の寄与  $d_{\ell\sigma}^2$ 。(a)(b) はそれぞれ  $^3\Pi$ 、 $^1\Pi$  に対応。 $A_0(= d_{0\sigma}^2 + d_{1\sigma}^2 + d_{2\sigma}^2 + d_{3\sigma}^2 + d_{4\sigma}^2)$  が  $N1s\sigma \rightarrow \ell\ell\sigma$  の部分断面積に一致するように規格化している。 $d_{4\sigma}^2$  は  $^3\Pi$  で 0.04、 $^1\Pi$  で 0.02 と小さいので表示していない。

ンネル効果で通過する方法であり、もう 1 つは  $\ell = 1$  の部分波に散乱され多結果、障壁を感じなくなつて通過する方法である。今回の実験結果からは  $^3\Pi$  チャンネルでは前者、 $^1\Pi$  チャンネルでは後者である事が示唆される。つまり、 $^3\Pi$  と比べ、 $^1\Pi$  チャンネルでは光電子が  $\ell = 3$  の障壁をトンネル効果で通過する事が難しく、相対的に  $\ell = 1$  部分波が多い。この事は、図 6.3 の (a) と (b) を比較に現れている。つまり、 $^3\Pi$  と比べ、 $^1\Pi$  では  $d_{3\sigma}^2$  が顕著に抑制されている。 $\sigma^*$  の各部分波への分配は、非等方的な分子ポテンシャルによる  $\ell$  の混合に支配される。N1s 電子のイオン化した NO 分子は反転対称を持つ  $O_2$  分子と等価内殻構造を持つため、even パリティを持つ部分波と odd パリティを持つ部分波のカップリングは弱い事が推測される。実際、even パリティの部分波  $d_{0\sigma}^2$ 、 $d_{2\sigma}^2$  及び  $d_{4\sigma}^2$  の形状共鳴への寄与は、奇パリティの部分波  $d_{1\sigma}^2$ 、 $d_{3\sigma}^2$  と比べ小さい。この選択的な部分波への形状共鳴の分配は、CO の形状共鳴の分配とは対照的である。CO 分子では  $d_{1\sigma}^2$ 、 $d_{2\sigma}^2$ 、 $d_{3\sigma}^2$  に全て分配される。

## 6.6 まとめ

開殻分子である NO 分子の複雑な形状共鳴ダイナミクスがはじめて解明された。 $^3\Pi$  チャンネルの形状共鳴では、f 部分波の寄与と p 部分波の寄与が同等に増大しているが、 $^1\Pi$  チャンネルの形状共鳴では、p 部分波の寄与が増大しており、どちらのチャンネルでも even パリティの部分波の寄与は小さかった。



## 参考文献

- [1] J. L. Dehmer, D. Dittman, and A. C. Parr, Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet ed. S. P. McGlinn, G. Findley, and R. Huebner (D. Reidel, Dordrecht, 1985), p. 314.
- [2] M. N. Piancastelli, J. Electron. Spectrosc. **100**, 167 (1999).
- [3] S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer J. Chem. Phys. **76**, 1217 (1982).
- [4] M. E. Smith, V. McKoy, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **82**, 4147 (1985).
- [5] R. E. Stratmann, R. R. Zureski and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **104**, 8989(1996).
- [6] K. Hosaka, J. Adachi, M. Takahashi and A. Yagishita, J. Phys. B **36**, 4617(2003).
- [7] M. Watanabe, A. Toyoshima, J. Adachi, and A. Yagishita, Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 512(2001); M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, T. Hayaishi, Y. Yan, and A. Yagishita, SPIE **3150**, 58(1997).
- [8] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov J. Phys. B **33**, 4193(2000).
- [9] D. W. O. Heddle, J. Phys. E. **4** 981(1971); D. W. O. Heddle, Electrostatic lens systems (IoP publishing Ltd., Bristol, 2000).
- [10] M. Yu. Kuchiev, and S. A. Sheinerman, Sov. Phys. JETP **63**, 986 (1986); G. B. Armen, J. Tuikki, T. Aberg, and B. Crasemann, Phys. Rev. A. **36**, 5606 (1987).
- [11] R. E. Stratmann and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **102**, 8493(1995); R. E. Stratmann, R. W. Zureski, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **104**, 8989 (1996); R. R. Lucchese, K. Takatsuka, and V. McKoy, Phys. Rep. **131**, 147 (1986).
- [12] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989). R. A. Kendall, and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
- [13] K. P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure IV.

- Constants of Diatomic Molecules. (Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979).
- [14] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedin, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, O. L. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969) p 316.
- [15] A. Rüdel, U. Hergenhahn, K. Mier E. Rennie, O. Kugeler, J. Viefhaus, P. Lin, R. R. Lucchese and A. M. Bradshaw, submitted for publication.
- [16] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622 (1998).
- [17] N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 4213 (2000).
- [18] D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130(1976).
- [19] K. Hosaka et al., to be published.
- [20] J. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 213 (1975); *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).
- [21] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [22] K. Ito, J. Adachi, Y. Hikosaka, S. Motoki, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 46 (2000); K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 527 (2000).

## 第 7 章

# 配向 CO<sub>2</sub> 分子からの O1s 光電子 の角度分布:対称性低下の直接 観測

### 7.1 序論

対称性の高い分子は、複数の等価な原子から構成されている。等価な原子の内殻を励起すると、対称性の低下が観測される。この現象は、ほとんど縮退した電子状態が全対称ではない振動モードとカップルする振電相互作用により縮退を解く、擬 Jahn-Teller 効果として理解されている<sup>1,2</sup>。

この擬 Jahn-Teller 効果の大きさと 2 状態のエネルギー差  $\Delta E$  の相関は、CC 結合を持つ一連の分子、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> における共鳴発光分光実験から議論されている<sup>3</sup>。そこでは、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> と CC 結合の伸長につれて小さくなる  $\Delta E$  と禁制状態への発光の増加が関連付けられている。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の C1s 励起による  $1\sigma_g^{-1}$  と  $1\sigma_u^{-1}$  状態のエネルギー差  $\Delta E$  が 105 mV と実測されているのに対し<sup>4</sup>、CO<sub>2</sub> 分子の O1s 励起による  $1\sigma_g^{-1}$  と  $1\sigma_u^{-1}$  状態のエネルギー差  $\Delta E$  は 1.5meV である<sup>1</sup>。エネルギー差  $\Delta E$  の小さい CO<sub>2</sub> 分子の O1s 励起では電子状態  $1\sigma_{g/u}$  と反対称伸縮振動  $\nu_3$  との結合が強く、 $[1\sigma_g^{-1}2\pi_u] {}^1\Pi_u$  状態への共鳴励起においては、禁制状態  $[1\pi_g^{-1}2\pi_u] {}^1\Pi_u$  への発光の方が許容状態  $[1\pi_u^{-1}2\pi_u] {}^1\Pi_g$  への発光よりも強い<sup>5,6</sup>。

2 状態のエネルギー差  $\Delta E$  が小さいほど分子構造の対称性が低下し、光電子スペクトルに現れる全対称でない振動が強く現われる。 $\Delta E$  の最も大きい C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の C1s では全対称の CC 伸縮振動のみが励起されるのに対し<sup>4</sup>、 $\Delta E$  が中程度の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子では全対称な CH 伸縮振動と全対称でない HCH 屈曲振動が同時に励起されている<sup>7</sup>。 $\Delta E$  が 1.5meV と小さい CO<sub>2</sub> 分子の O1s 光電離では<sup>1</sup>、光電子スペクトルに

は反対称伸縮振動の励起のみが観測されている<sup>8</sup>。

振電相互作用により対称性の低下した分子では、配向分子からの光電子の角度分布 (MF-PAD) に対称性の低下が現れることが予想される。何故ならば、CO<sub>2</sub> 分子の O1s 光電離では、ホールの有無によって CO 結合の長さが変化し、2つの CO 結合の解離確率に差が生じることにより、ホール位置を特定できることが予想されるからである。つまり、ホールが生成した酸素原子が O<sup>+</sup> イオンになる確率と CO<sup>+</sup> イオンになる確率の差によって、O<sup>+</sup> イオンと CO<sup>+</sup> イオンの同時計測では、内殻にホールの生成した CO<sub>2</sub> 分子の”方向”だけではなく”向き”までを区別できることになる

CO<sub>2</sub> 分子 O1s 光電離の MF-PAD は Watanabe らによってはじめて観測され<sup>9</sup>、Adachi らにより反対称振動の振動状態を分離した観測が行われている<sup>10</sup>。しかし、それらの測定では、解離イオン対の同時計測を行っていないので、内殻光電離における対称性の低下を議論する事はできない。本研究では O1s 光電離による CO<sub>2</sub> 分子の対称性の低下を調べるために、光電子・O<sup>+</sup> イオン・CO<sup>+</sup> イオンの三重同時計測によって、分子の”方向”と”向き”指定した CO<sub>2</sub> 分子の O1s 光電子の MF-PAD を測定した。

## 7.2 実験方法

実験は高エネルギー加速器研究機構 (KEK)・物質構造科学研究所 (IMSS)・放射光科学研究施設 (Photon Factory) の 2.5GeV 電子ストレージリングに設置されたアンジュレータビームライン BL-2C で、同時計測運動量画像分光実験装置 (CO-VIS) を用いてマルチバンチ運転時におこなった (第3章 図 3.8 参照)。超音速分子線に、不等間隔回折格子分光器で単色化された直線偏光のアンジュレータ放射光を照射した。光電離で生成する光電子と解離イオンを、均一静電場でそれぞれ反対方向に引き出し、位置敏感検出器で検出時刻と検出位置を記録した。第3章で示したように、2つの解離イオンの運動量の和が運動量保存則を満足する条件を課して、解離イオン対を選別した。そして、O<sup>+</sup> イオン、CO<sup>+</sup> イオン、光電子の三重同時計測により MF-PAD を測定した。

CO<sub>2</sub> 分子の O1s 吸収端には図 7.1 に示すように、 $5\sigma_g^*$  と  $4\sigma_u^*$  の2つの形状共鳴がある<sup>11</sup>。図 7.1 の矢印に示す7点、及びイオン化閾値より十分に高い光子エネルギー (591.2eV) で、分子座標系における光電子の角度分布 (MF-PAD) を測定した。CO<sub>2</sub> 分子の O1s 光電離による擬 Jahn-Teller 効果を議論するために、擬 Jahn-Teller 効果が生じない CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離における C1s 光電子の MF-PAD も測定した。CO<sub>2</sub> 分子の C1s 軌道は縮退していないため、振電相互作用による対称性の

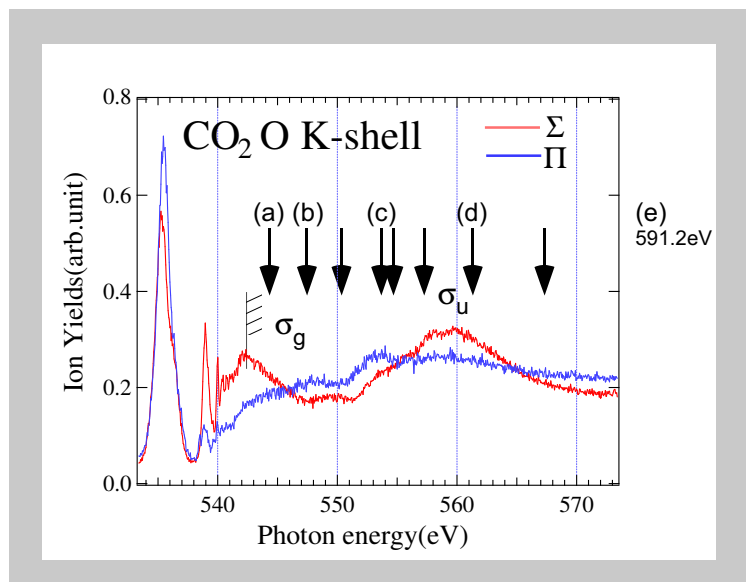


図 7.1  $\text{CO}_2$  分子  $\text{O}1s$  吸収端の対称性を分離した吸収スペクトル。赤線が  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移、青線が  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移。 $\downarrow$  が MF-PAD を測定したエネルギー。(a)-(e) は図 7.7 に結果を示したエネルギー。

低下はおこらない。運動量画像分光器の検出位置ごとの検出効率の影響も評価するために、 $\text{CO}_2$  分子の  $\text{C}1s$  光電離の MF-PAD 測定では、光電子の運動エネルギーが  $\text{CO}_2$  分子の  $\text{O}1s$  光電離で測定した光電子の運動エネルギーと同じになる条件で、MF-PAD 測定を行った。

### 7.3 実験結果と議論

図 7.2 に  $\text{O}^+$  イオン・ $\text{CO}^+$  イオン・光電子の三重同時計測によって測定した配向  $\text{CO}_2$  分子からの  $\text{O}1s$  光電子の運動量画像を示す。左から、それぞれ、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合 ( $\Delta\Lambda = 0$ )、分子軸と偏光ベクトルのなす角が  $45^\circ$  の場合 ( $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ )、及び分子軸と偏光ベクトルが直交した場合 ( $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) の光電子の運動量画像である。

この画像は光電子の 3 次元運動量分布を、光の進行方向と偏光ベクトルで張られる平面に射影した像である (分子軸も同じ平面内にある)。分子軸と偏光ベクトルのなす角が  $45^\circ$  の場合の光電子の運動量画像は興味深い。すなわち、右下に放出される光電子が左上に放出された光電子よりも多いことが顕著に分かる。電気双極子オペレータは反転対称性を持つため、始状態の反転対称性が終状態で失われる原因はない。従って、光電子の角度分布が反転対称性を失っている原因は、分子が反転対称性を失ったことによる。

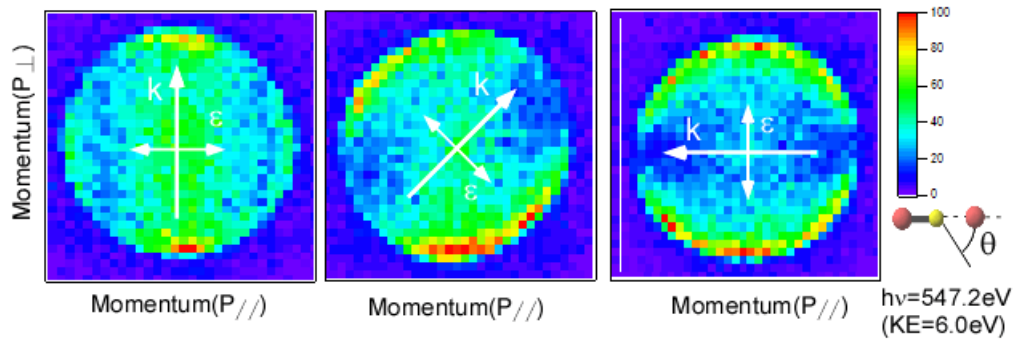


図 7.2 配向  $\text{CO}_2$  分子からの O1s 光電子の運動量射影像 (光子エネルギー  $h\nu = 547.2\text{eV}$ )。横軸は分子軸に平行な運動量  $P_{\parallel}$ , 縦軸は分子軸に直交した運動量  $P_{\perp}$  [ $(P_{\parallel}^2 + P_{\perp}^2)/2me \leq 6\text{eV}$ ]。分子軸は右図に示すように左側に  $\text{CO}^+$ , 右側に  $\text{O}^+$ 。矢印は光の進行方向  $\mathbf{k}$  と偏光ベクトル  $\boldsymbol{\epsilon}$  を表し、偏光ベクトルと分子軸のなす角は左からそれぞれ、 $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 。分子軸は光の運動量ベクトルと偏光ベクトルで張られる平面内にある。面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{CO}_2$  分子に関して、光電子の信号を積分している。

光電子の運動量射影像から作成した分子座標系における O1s 光電子の角度分布 (MF-PAD) の極座標表示を図 7.3 の上図に示す。左から、それぞれ、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合 (平行遷移  $\Delta\Lambda = 0$ )、分子軸と偏光ベクトルのなす角が  $45^\circ$  の場合 ( $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ )、及び分子軸と偏光ベクトルが直交した場合 ( $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) の光電子の MF-PAD である。中央の、分子軸と偏光ベクトルのなす角が  $45^\circ$  の配置で測定した MF-PAD では明らかに対称性が低下している。図 7.3 の中図に上図とは反対向きの分子配向 (左側に  $\text{O}^+$ , 右側に  $\text{CO}^+$ ) で測定した MF-PAD を示す。中図の MF-PAD は、上図のそれを  $180^\circ$  回転したものと実験精度の範囲内で一致している。したがって、MF-PAD の対称性が低下したことが検出効率の不均一性によるものではないことは明らかである。図 7.3 の下図に C1s 光電子の運動エネルギーが、O1s 光電子と運動エネルギーが同じになる光子エネルギーで測定した配向  $\text{CO}_2$  分子からの C1s 光電子の MF-PAD を示す。分子の対称性が低下しない C1s 光電離では、O1s 光電離に見られた MF-PAD の対称性の低下は見られない。この結果は、O1s 光電離の MF-PAD の対称性の低下が分子の対称性の低下を反映していることの確固たる実証である。

#### MF-PAD の反転対称性の低下

光の進行方向と偏光ベクトルを含む面内に分子軸がある場合は、その平面内の分子座標系における光電子の角度分布は第 2 章の式 (2.15) から、以下のようになる<sup>12, 13</sup>。

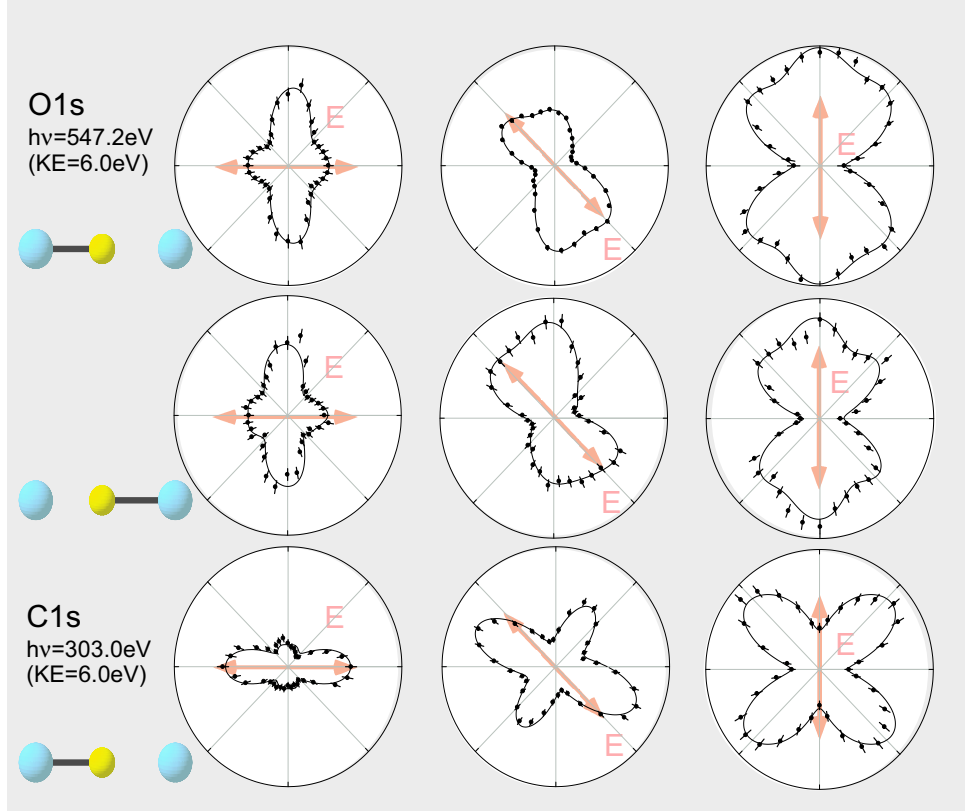


図 7.3 配向  $\text{CO}_2$  分子からの O1s 及び C1s 光電子の角度分布 (光電子の運動エネルギー 6 eV)。分子軸は光の進行方向と偏光ベクトルに張られる平面内にあり、分子軸と偏光ベクトルの関係は模型に示した。●は実験値で、線は 10 次までの Legendre 関数  $P_L$  (分子軸と偏光ベクトルが  $45^\circ$  の場合は  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$ ) によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルで張られる平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{CO}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma(\theta_M)}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \left\{ \sqrt{2L+1} \left( (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) - 3 \frac{\sqrt{2}}{2} \sin^2 \theta_M A_{L0}^2 \right. \right. \\
 \left. \left. + \cos^2 \theta_M (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) \cos 2\phi_e \right) P_L(\cos \theta_e) \right. \\
 \left. + \sin 2\theta_M A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi_e P_L^1(\cos \theta_e) \right\} \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

$\hat{k}_e$  は分子座標系における光電子の運動量ベクトルである。 $\sigma$  は全断面積、 $P_L(\cos \theta_e)$  は Legendre 関数、 $P_L^1(\cos \theta_e)$  は Legendre 陪関数である。係数  $A_{L_e M_e}^{L_\gamma}$  は光電子の波動関数を 1 中心で部分波展開した場合の、軌道角運動量  $\ell$  をもつ部

分波への遷移行列要素  $d_{\ell\ell'}$  及びその位相差  $\delta_{\ell\ell'}$  のダイナミカルパラメータを含んでいる (第 2 章 式 (2.11))。角運動量の合成において Clebsh-Goldan 係数  $(\ell 0, \ell' 0 | L 0)$  が 0 にならない条件は  $\ell + \ell' + L = \text{even}$  である。式 (7.1) の偶数次の項 (L:偶数) は反転対称性をもつため、式 (7.1) の奇数次の項 (L:奇数) が MF-PAD の反転対称性を低下させていることになる。奇数次の項の係数に含まれる  $A_{L0}^0, A_{L0}^2, A_{L1}^2$  は Clebsh-Goldan 係数が 0 にならない条件により、 $(\ell + \ell')$  が奇数の時のみ値を持つ。O1s 光電離において、もし分子の対称性が保持されているのであれば、 $1\sigma_g$  分子軌道の光電離からは ungerade 対称性の部分波 ( $\ell = 1, 3, 5, \dots$ ) のみが、 $1\sigma_u$  分子軌道の光電離からは gerade 対称性の部分波 ( $\ell = 0, 2, 4, \dots$ ) のみが生成する。この両者はカップルできず、 $(\ell + \ell')$  は常に偶数となる。その結果、式 (7.1) の奇数次の項は値を持たない。しかし、反転対称性が失われると、光電子の波動関数には偶数と奇数の  $\ell$  がカップルする項が含まれる。その結果、軌道角運動量  $\ell$  の合成である L が奇数となる項も係数を持つ。つまり、MF-PAD は反転対称性を失う。ところが、C1s の光電離は  $2\sigma_g$  分子軌道の光電離なので、光学遷移の選択則より、ungerade 対称性をもった部分波 ( $\ell = 1, 3, 5, \dots$ ) のみが許容となる。従って、軌道角運動量  $\ell$  の合成である L は偶数だけとなる。その結果、MF-PAD は反転対称性を持つ。

第 2 章の式 (2.16) (2.17) から分かるように、分子軸が偏光ベクトルに平行及び直交した場合、MF-PAD を表す式に Legendre 陪関数は含まれない。Legendre 関数は円筒対称性を持つ関数なので、図 7.3 に示す分子軸が偏光ベクトルに平行及び直交した場合の MF-PAD は、分子軸に対する円筒対称性を示す。分子軸と偏光ベクトルが 45° の場合の MF-PAD は Legendre 関数の項と Legendre 陪関数の項で表現される。Legendre 陪関数は  $\Delta\Lambda = 0$  の遷移と  $\Delta\Lambda = \pm 1$  の遷移の干渉項からなる。よって角度分布パターン of 円筒対称性からのズレは、 $\Delta\Lambda = 0$  の遷移と  $\Delta\Lambda = \pm 1$  の遷移の干渉によるものである。

### CO<sub>2</sub> 分子の O1s 光電離後の解離過程と MF-PAD の反転対称性の低下

分子の対称性の低下が、何故光電子と解離イオンの同時計測による MF-PAD で観測されたのであろうか? 対称性の低下が MF-PAD として観測されるためには、局在した内殻ホールが右側の酸素原子にあるか、左側の酸素原子にあるか、両者を識別できる測定でなければならない。光電子・O<sup>+</sup> イオン・CO<sup>+</sup> イオンの三重同時計測は、以下のような理由で内殻ホールの位置を識別した測定になっている。

CO<sub>2</sub> 分子の基底状態とイオン化状態のポテンシャルを図 7.4(b) に示す。内殻ホールの位置が区別できない場合には図 7.4(a) の断熱ポテンシャルをとるが、 $1\sigma_g$  状態と  $1\sigma_u$  状態のエネルギーが小さい CO<sub>2</sub> 分子の O1s 光電離では図 7.4(b) の透熱ポテンシャルが良い近似となる<sup>1</sup>。O1s 電子が電離した CO<sub>2</sub> 分子は、透熱ポテン

シャルに従って  $\sim 2$  フェムト秒の周期で反対称伸縮振動をし、 $\sim 4$  フェムト秒の寿命で Auger 崩壊によって二価イオンとなる。内殻ホールの局在した酸素原子を含む CO 結合は伸長しており、Auger 終状態のポテンシャル曲面からは、主として  $O^+$  イオンと  $CO^+$  イオンへ解離する (図 7.4(b))。

この解離過程を図 7.5 のように場合分けする。O1s 光電離過程において、右の酸素がイオン化される確率  $P(R)$  と左の酸素がイオン化される確率  $P(L)$  は等しい。伸長した CO 結合が解離してホールの生成した酸素が  $O^+$  イオンとして解離される事象は、図 7.5 の R1 と L2 である。ここで、R から R1 となる確率は、L から L2 となる確率と等しい。この確率を  $P(O^+)$  とする。逆に、縮短した CO 結合が解離しホールの生成した酸素が  $CO^+$  イオンとして解離される事象は、図 7.5 の R2 と L1 である。R から R2 となる確率は、L から L1 となる確率は等しい。この確率を  $P(CO^+)$  をする。この両者には  $P(O^+) + P(CO^+) = 1$  の関係がある。右に  $O^+$  イオンが検出される状況は図 7.5 の R1 と L1 の 2 通りある。その場合に、右の酸素の電離である事象は R1 であり、左の酸素の電離である事象は L1 である。R1 と L1 を実験的に区別する事はできず、両者は次式の確率で起こる。

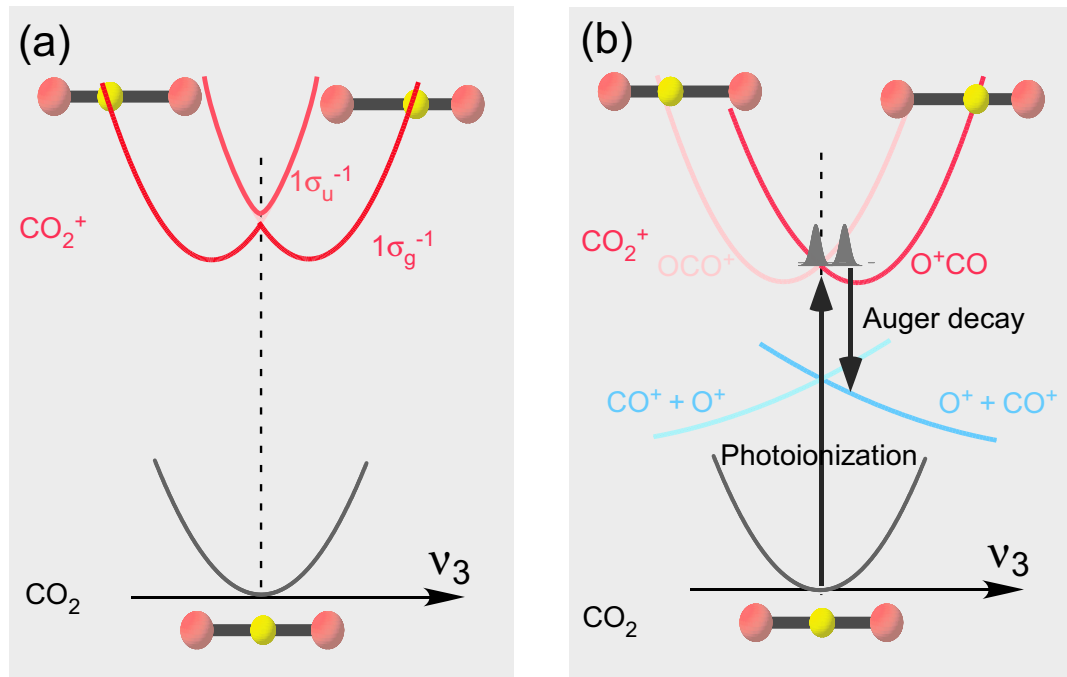
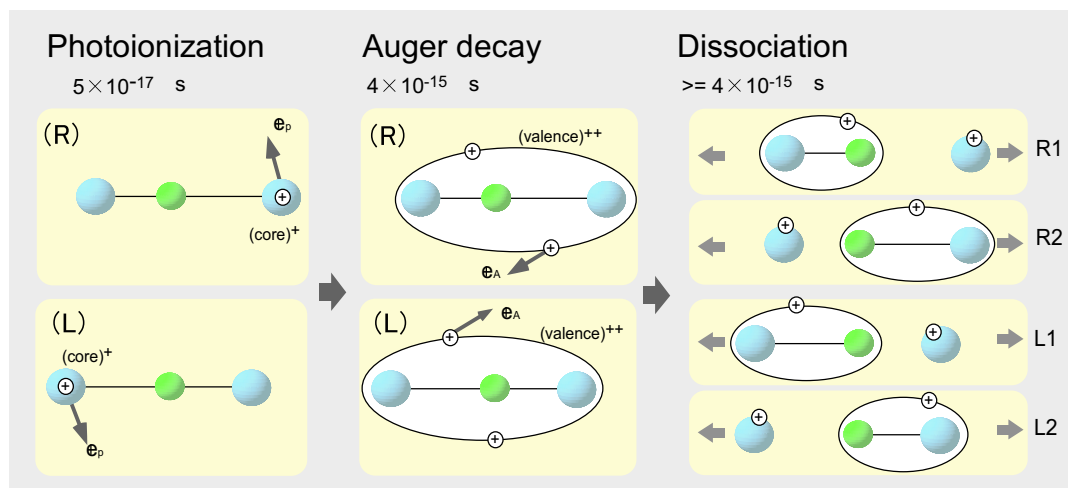


図 7.4  $CO_2$  分子の基底状態およびイオン化状態  $v_3$  方向の (a) 断熱ポテンシャルと (b) 透熱ポテンシャル。右の透熱ポテンシャルは右の酸素に内殻ホールが、左の透熱ポテンシャルは左の酸素に内殻ホールが局在している。

図 7.5  $\text{CO}_2$  分子の解離過程

$$\begin{aligned}
 (R1 \text{ の確率}) : (L1 \text{ の確率}) &= P(R)P(\text{O}^+) : P(L)P(\text{CO}^+) \\
 &= P(\text{O}^+) : P(\text{CO}^+) \\
 &= P(\text{O}^+) : 1 - P(\text{O}^+)
 \end{aligned}$$

結合の長短が解離に影響を与えず  $P(\text{O}^+)$  が 0.5 であるならば、右に  $\text{O}^+$  イオンを検出する事象は右の酸素の光電離と左の酸素の光電離の 1:1 の重ねあわせとなり、光電子の角度分布は反転対称性を持つことになる。従って、MF-PAD に対称性の低下が観測されたという実験事実は、 $P(\text{O}^+)$  が 0.5 ではなく、 $\text{O}^+$  イオンと  $\text{CO}^+$  イオンへの解離の分岐比に差異があることを意味している。

$\text{CO}_2$  分子の O1s 電子を  $\pi^*$  軌道に励起した後の Auger 崩壊に関して、CO、OCS 分子の KVV Auger スペクトルとの類似に基づいて、Carroll と Thomas によって議論がなされている<sup>14</sup>。彼らは、 $\text{CO}_2$ 、CO、OCS 分子の O1s 励起状態からの KVV Auger スペクトルが分子の他の部分 (CO 分子の C、 $\text{CO}_2$  分子の CO、OCS 分子の CS) の影響をあまり受けず、非常に良く似た Auger スペクトルを持つという実験結果は、分子の他の部分にある分子軌道が Auger 崩壊に関与していないためだとしている。Auger 崩壊がホール生成した原子近傍で起こるならば、その近傍の CO 結合に二価の正電荷が集中し解離が起こりやすいと考えられる。

$\text{CO}_2$  分子の O1s 光電離では、局在した内殻ホールのメモリーが解離チャンネルに残されているために、光電子・ $\text{O}^+$  イオン・ $\text{CO}^+$  イオンの三重同時計測による MF-PAD に反転対称性が失われた。したがって、この実験は自発的な Probe 過程 (Auger 崩壊 → 解離イオン) を利用した Pump-Probe 測定をおこなっていると言ってもよい。

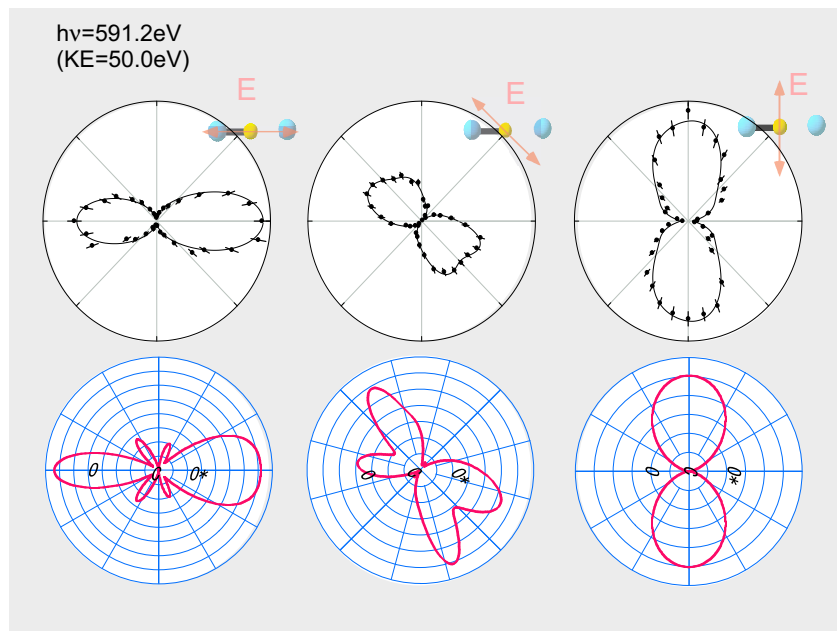


図 7.6 配向  $\text{CO}_2$  分子からの O1s 光電子の角度分布の (a) 実験値と (b) 計算値。光子エネルギーは  $h\nu = 591.2\text{eV}$ 。分子軸は光の進行方向と偏光ベクトルに張られる平面内にあり、分子軸と偏光ベクトルの関係は模型に示した。●は実験値で、線は 10 次までの Legendre 関数  $P_L$  (分子軸と偏光ベクトルが  $45^\circ$  の場合は  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$ ) によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルで張られる平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{CO}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。計算では片側の酸素原子のみから放出された 50eV の運動エネルギーをもつ光電子が、光学ポテンシャルによって多重散乱されている。

#### 内殻ホールと解離経路の相関の程度

MF-PAD パターンの対称性低下によって、内殻ホールと解離経路に相関があることが明らかになった。その程度を決定するために、 $\text{CO}_2$  分子の O1s 光電子の MF-PAD パターンの実験値と多重散乱計算による計算値を比較した (図 7.6)。計算では片側の酸素原子のみから放出された 50eV の運動エネルギーをもつ光電子が、光学ポテンシャルによって多重散乱されている。実験値と計算値は良く一致しており、内殻ホールと解離経路の相関がほぼ 100% であることがわかる。

#### 光電子角度分布の光エネルギー依存性

MF-PAD の光エネルギー依存性を図 7.7 に示す。測定した光子エネルギーは図 7.1 の矢印位置に対応する。左列が分子軸と偏光ベクトルが平行な配置 ( $\sigma \rightarrow \sigma$  遷

移のみ含む)の MF-PAD である。低い光子エネルギー (図 7.7(a)) の時に分子軸と直交方向に電子が放出され、光子エネルギーが高くなるにつれて分子軸方向の放出強度が強くなっている。図 7.7(d) に示した  $4\sigma_u^*$  形状共鳴以外の MF-PAD はすべて対称性が低下しており、対称性低下の程度と光子エネルギーには明確な相関はない。また図 7.7(a) に示した  $5\sigma_g^*$  形状共鳴の MF-PAD は対称性低下の程度が小さい。2 つの形状共鳴における MF-PAD パターンから、形状共鳴では反転対称性の低下が観測されにくいことが分かる。この実験結果は、形状共鳴では光電子が分子領域に長く滞在するために、内殻ホールの位置に関する記憶を失ったと解釈される。形状共鳴を空軌道への遷移とする分子軌道論の立場によれば、反転対称性を持った空軌道を経由することにより、光電子の波動関数が反転対称性を持ったと解釈できる。

中央の列は分子軸と偏光ベクトルが  $45^\circ$  の場合 (平行遷移  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ ) の光電子の MF-PAD である。光電子は光子エネルギーによらず、偏光ベクトルの方向に放出されている。反転対称の低下の程度には顕著な光子エネルギー依存性があり、光子エネルギーが小さいほど左上よりも右下の信号強度が大きい。分子軸に対する上下方向の非対称性は  $\Delta\Lambda = 0$  の遷移と  $\Delta\Lambda = \pm 1$  の遷移の干渉項による。このことから、この配置における MF-PAD の対称性の低下のエネルギー依存性は  $\Delta\Lambda = 0$  の遷移と  $\Delta\Lambda = \pm 1$  の遷移の干渉項に起因していることになる。

右列は分子軸と偏光ベクトルが直交した配置 ( $\sigma \rightarrow \pi$  遷移のみ含む) の MF-PAD である。最も光子エネルギーの小さい図 7.7(a) の MF-PAD はわずかに反転対称性が低下しているが、それ以外のパターンは反転対称性を保持している。分子軸が偏光ベクトルに直交した配置の MF-PAD で対称性の程度が小さい原因としては、分子軸方向に光電子の波動関数の節があり、分子のポテンシャルの影響が少ないためと考えられる。

光電子の運動エネルギーが図 7.7 と同じになるように測定した配向  $\text{CO}_2$  分子からの  $\text{C}1s$  光電子の角度分布を図 7.8 に示す。 $\text{C}1s$  光電離の MF-PAD は全て反転対称性を保持している。

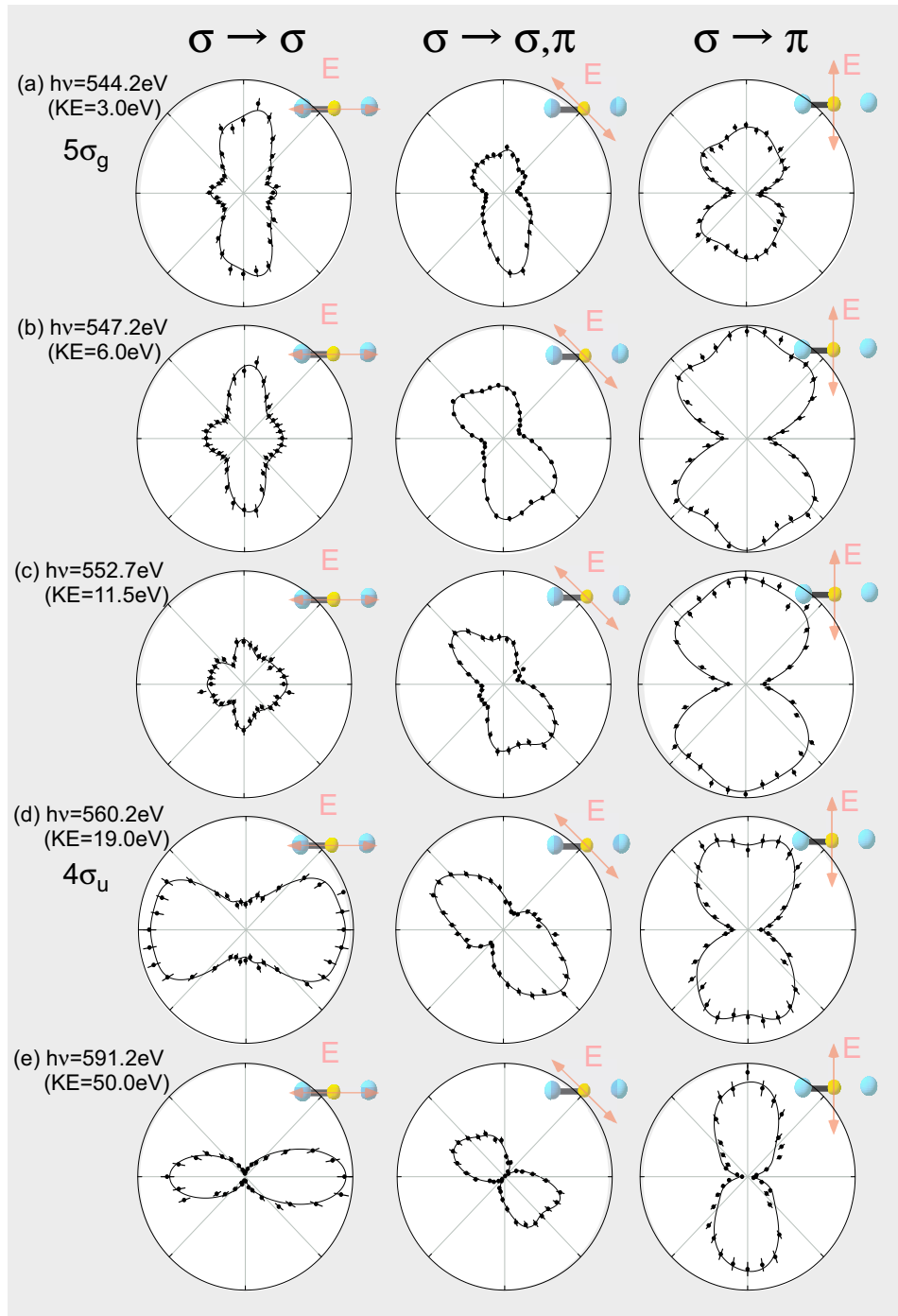


図 7.7 配向  $\text{CO}_2$  分子からの O1s 光電子の角度分布。光子エネルギーは図 7.1 の (a)-(e)。分子軸は光の進行方向と偏光ベクトルに張られる平面内にあり、分子軸の向きをそろえて示している。分子軸と偏光ベクトルの関係は模型に示した。●は実験値で、線は 10 次までの Legendre 関数  $P_L$  (分子軸と偏光ベクトルが  $45^\circ$  の場合は  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$ ) によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルで張られる平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{CO}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

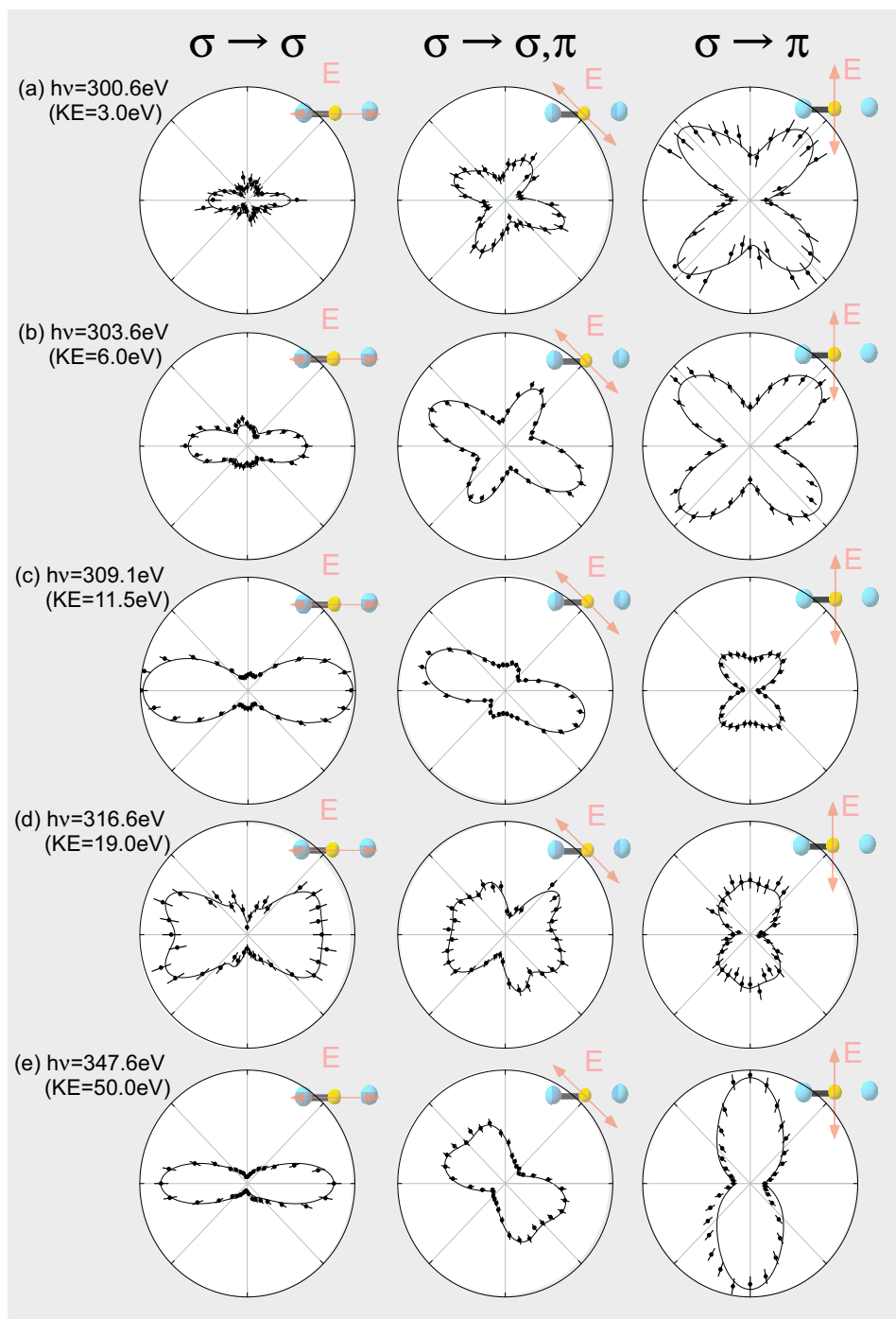


図 7.8 配向  $\text{CO}_2$  分子からの  $\text{C}1s$  光電子の角度分布。光子エネルギーは図 7.1 の (a)-(e)。分子軸は光の進行方向と偏光ベクトルに張られる平面内にあり、分子軸の向きをそろえて示している。分子軸と偏光ベクトルの関係は模型に示した。●は実験値で、線は 10 次までの Legendre 関数  $P_L$  (分子軸と偏光ベクトルが  $45^\circ$  の場合は  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$ ) によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルで張られる平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{CO}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

## 参考文献

- [1] W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Chem. Phys. **25**, 189 (1977).
- [2] F. Gel'mukhanov, and H. Ågren, Phys. Rep. **312**, 87 (1999).
- [3] K. Gunnelin, P. Glans, J.-E. Rubensson, C. Sâthe, J. Nordgren, Y. Li, F. Gel'mukhanov, and H. Ågren, Phys. Rev. Lett. **83**, 1315 (1999).
- [4] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **79**, 3617 (1997).
- [5] P. Skytt, P. Glans, J.-H. Guo, K. Gunnelin, C. Sâthe, J. Nordgren, F. Kh. Gel'mukhanov, A. Cesar, and H. Ågren, Phys. Rev. Lett. **77**, 5035 (1996).
- [6] J. Nordgren, L. Selander, L. Pettersson, C. Nordling, and K. Siegbahn, J. Chem. Phys. **76**, 3928 (1982).
- [7] J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, L. J. Sæthre, J. True, and T. D. Thomas, Phys. Rev. A **57**, 157 (1998).
- [8] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **79**, 998 (1997).
- [9] N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, A. Yagishita, N. G. Fominykh, and A. A. Pavlychev, Phys. Rev. Lett. **78**, 4910 (1997).
- [10] J. Adachi, et. al. in preparation.
- [11] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, J. Phys. Chem. **100**, 19783(1996).
- [12] D. Dill, J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [13] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, J. Electron. Spectrosc. **142**, 295 (2005).
- [14] T. X. Carroll, and T. D. Thomas, J. Chem. Phys. **90**, 3479 (1989).
- [15] J. L. Dehmer, and D. Dill, Phys. Rev. Lett. **35**, 213(1975).
- [16] J. L. Dehmer, and D. Dill, Phys. J. Chem. Phys. **65**, 5327(1976).



## 第 8 章

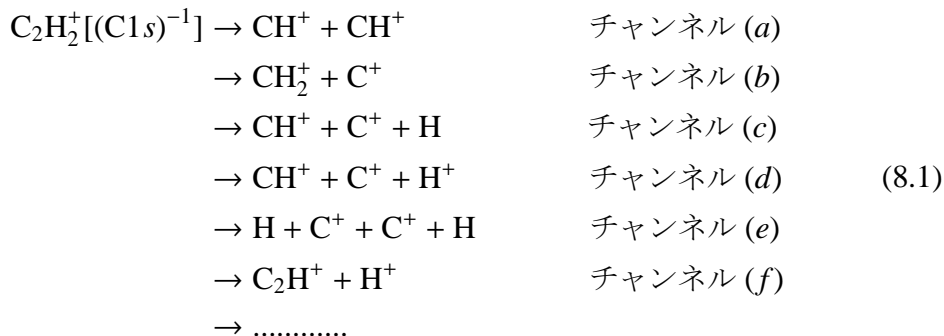
# 解離チャンネルを選別した配向 $C_2H_2$ 分子からの C1s 光電子の角度分布

### 8.1 序論

対称性の高い分子の等価な原子の内殻を励起すると対称性が低下する。そして、対称性の低下に伴い内殻ホールが局在化する、いわゆる”ホールの動的局在化”が誘起される<sup>1,2</sup>。この現象は、ほとんど縮退した電子状態が、全対称でない振動モードとの振電相互作用により縮退を解く、擬 Jahn-Teller 効果として理解されている。

$C_2H_2$  分子の C1s 光励起では、 $\pi^*$  状態<sup>3</sup>、Rydberg 状態<sup>4</sup>の光吸収スペクトルにおいては、屈曲振動の励起が観測され、共鳴発光スペクトルにわずかな禁制遷移への発光が見られる<sup>5</sup>。しかし、光電子スペクトルには、反対称伸縮振動の励起はほとんど見られない<sup>6,7</sup>。この結果は、振電相互作用が小さい事を意味し、従来の振電相互作用に基づいた”動的な”内殻ホールの局在化は起こらないことを意味している。しかし、第 7 章で述べたように、本質的に内殻ホールは局在化しており、その位置を特定できるかどうかの問題である。そのため、 $C_2H_2$  分子の C1s 光電離においても光電子・解離イオン・解離イオンの三重同時計測によって、ホールの生成した炭素と、もう一方の炭素を区別できれば、MF-PAD の反転対称性の低下が観測できる。

$C_2H_2$  分子の C1s 光電離では、以下のように解離チャンネルが分離できる。



解離チャンネル (c) では 3 つの化学結合のうち、CC 結合と一方の CH 結合が切断され、もう一方の CH 結合は切れずに残っている。内殻ホールのある炭素原子を含む CH 結合と、もう一方の CH 結合で解離の起こりやすさに差異があれば、解離生成物の測定によって、内殻ホールの生成した炭素原子を特定できる。つまり、光電子・解離イオン・解離イオンの三重同時計測をすれば、内殻ホールの位置を特定した MF-PAD を得ることができる。解離チャンネル (a)-(f) のうち、チャンネル (a) とチャンネル (e) では、2 つの解離生成物が等価であるため、内殻ホールのある炭素原子を特定できない。その結果、MF-PAD は必然的に反転対称性を持つ。しかし、それ以外の解離チャンネルでは、MF-PAD が反転対称性を持つ必然性はない。(b)-(d), (f) チャンネルの MF-PAD で反転対称性が失われていれば、局在した内殻ホールのメモリーが解離チャンネルに残されていることになる。解離チャンネル (b) の MF-PAD は Opsiv らによって測定されており<sup>8</sup>、誤差の範囲を超える光電子角度分布の反転対称性の低下は観測されていない。解離チャンネル (b) 以外の解離チャンネル (c), (d), (f) の MF-PAD はまだ報告例がない。私達は内殻ホール生成による反転対称性の低下を直接観測するために、解離チャンネル (a)-(f) を選別した  $C_2H_2$  分子の C1s 光電離の MF-PAD を測定した。

## 8.2 実験手法

実験は高エネルギー加速器研究機構 (KEK)・物質構造科学研究所 (IMSS)・放射光科学研究施設 (Photon Factory) の 2.5 GeV 電子ストレージリングに設置されたアンジュレータビームライン BL-2C で、同時計測運動量画像分光実験装置 (CO-VIS) を用いておこなった (第 3 章 図 3.8 参照)。超音速  $C_2H_2$  分子線に、不等間隔回折格子分光器で単色化された直線偏光のアンジュレータ放射光を照射した。生成した光電子と解離イオンを、均一静電場でそれぞれ反対方向に引き出し、位置敏感検出器で同時計測した。第 3 章で示したように、2 つの解離イオンの運動量の和が運動量保存則を満足する条件を課して、解離イオン対を選別した。解離イオン対の放出方

向から分子軸を決定し、特定の分子配向を持った  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子からの分子座標系の光電子の角度分布 (MF-PAD) を得た。光子エネルギーは光電子の運動エネルギーが 20eV となる 311.2eV で測定した。

## 8.3 実験結果

### CC 結合の解離

図 8.1 に式 (8.1) の解離チャンネル (a)  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$ 、解離チャンネル (b)  $\text{CH}_2^+ + \text{C}^+$  に対する配向  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子からの C1s 光電子の角度分布の極座標表示を示す。解離チャンネル (a), (b) では CC 結合だけが切断されている。左から、それぞれ、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合 (平行遷移  $\Delta\Lambda = 0$ )、分子軸と偏光ベクトルが  $45^\circ$  の場合 ( $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ )、分子軸と偏光ベクトルが直交した場合 (直交遷移  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) の C1s 光電子の MF-PAD である。どちらの解離のチャンネルでも、偏光ベクトルの方向に多くの光電子が放出されている。これらの MF-PAD は反転対称性を持ち、実験データは第 2 章 式 (2.15) の L が偶数次の項だけで良くフィッティングできた。

### CC 結合・CH 結合の解離

図 8.2 に式 (8.1) の解離チャンネル (c)  $\text{CH}^+ + \text{C}^+ + \text{H}$ 、解離チャンネル (d)  $\text{CH}^+ + \text{C}^+ + \text{H}^+$  に対する配向  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子からの C1s 光電子の角度分布の極座標表示を示す。解離チャンネル (c), (d) は、CC 結合と CH 結合が切断する 3 体解離チャンネルである。解離チャンネル (c) は H が中性で、解離チャンネル (d) は H が一価イオンで解離している。H が中性の場合には、H 原子を測定できないため、3 つの解離生成物の運動量の和が決定できない。そこで、解離チャンネル (c) では検出された  $\text{CH}^+$  イオンと  $\text{C}^+$  イオンの運動量の和を計算した。この 2 つの解離イオンの運動量の和は図 8.3 に示すように、原点を中心に H の運動量に対応して一定の範囲で分布する。本研究では、2 つの解離イオンの運動量の和が  $\text{CH}^+$  イオンの運動量の 1/5 よりも小さい場合に、一つの分子からの解離イオン対であると判断した。 $\text{CH}^+$  イオンの運動量の 1/5 という値は、運動量の和の分布、すなわち水素原子の運動量分布、の半値幅の 2 倍である。H が  $\text{CH}^+$  イオンと  $\text{C}^+$  イオンと直交方向に放出されていた場合には、最大で  $18^\circ$  の角度決定の不確定性が生じる。

式 (8.1) の解離チャンネル (a), (b) 同様に、解離チャンネル (c), (d) でも偏光ベクトルの方向に多くの光電子が放出されている。しかし、これらの MF-PAD は反転対称性を喪失している。したがって、図 8.2 のフィッティングカーブでは反転対称性を持つ第 2 章 式 (2.15) の L が偶数次の項と、反転対称性を持たない奇数次の項の両方を取り込んでいる。この 2 つの解離チャンネルでは、分子軸と偏光ベクトル

## CC結合の解離

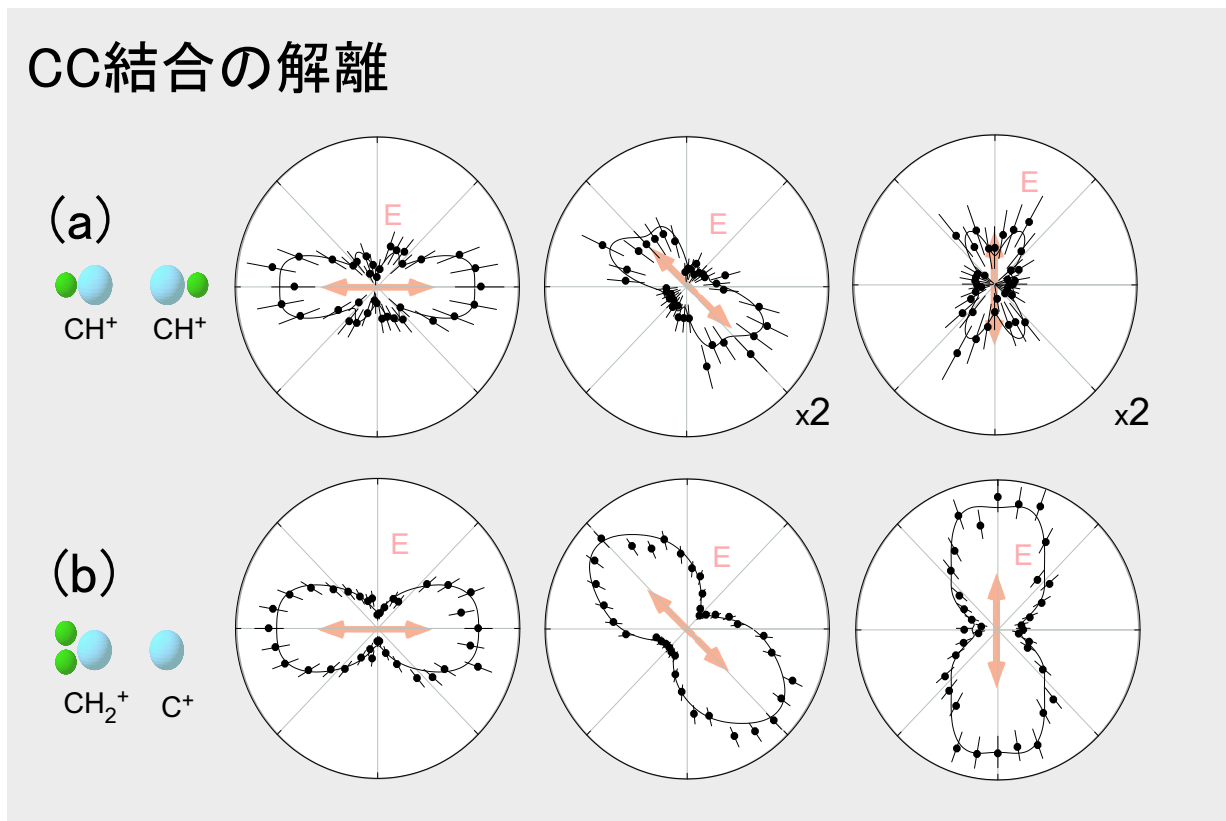


図 8.1 解離チャンネル (a) $CH^+ + CH^+$ 、解離チャンネル (b) $C^+ + CH_2^+$  に対する配向  $C_2H_2$  分子からの  $C1s$  光電子の角度分布。(光子エネルギー  $h\nu = 311.2\text{eV}$ )。分子軸と偏光ベクトルの関係は図に示す。黒点は実験値で、実線は 10 次までの偶数次の Legendre 関数  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$  によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $C_2H_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。2 つの解離イオンが等価である解離チャンネル (a) で信号数が少ない原因は位置敏感検出器の不感時間による (今回の実験では、解離イオンの運動量画像を検出器の狭い範囲で測定したために、同じイオン種に解離する運動量の小さいイオン対の検出効率が低下している。 )。

が平行な場合の MF-PAD パターン (図 8.2 左図の上下) と、また、分子軸と偏光ベクトルが直交した場合の MF-PAD パターン (図 8.2 右図の上下) の両者に類似が見られる。

### 全結合の解離

図 8.4 に、全ての結合が切断する式 (8.1) の解離チャンネル (e)  $H + CH^+ + C^+ + H$  に対する配向  $C_2H_2$  分子からの  $C1s$  光電子の角度分布の極座標表示を示す。解

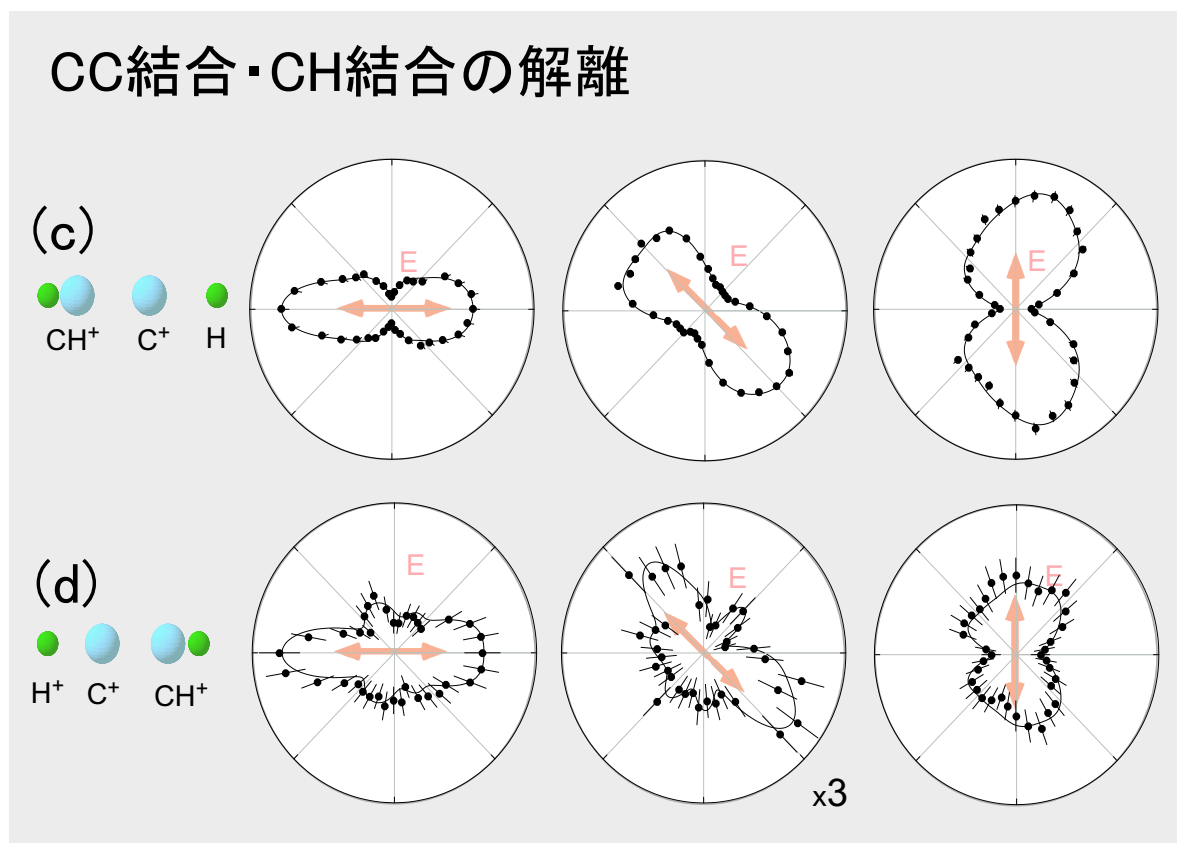


図 8.2 解離チャンネル (c)  $\text{CH}^+ + \text{C}^+ + \text{H}$ 、解離チャンネル (d)  $\text{CH}^+ + \text{C}^+ + \text{H}^+$  に対する配向  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子からの  $\text{C}1\text{s}$  光電子の角度分布。(光子エネルギー  $h\nu = 311.2\text{eV}$ )。分子軸と偏光ベクトルの関係は図に示す。黒点は実験値で、実線は 10 次までの偶数次の Legendre 関数  $P_L$ 、と Legendre 陪関数  $P_L^1$  によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

離チャンネル (e) でも、解離チャンネル (c) 同様に 2 つの水素原子を検出できない。そのため、2 つの  $\text{C}^+$  イオンの運動量の和が一定の範囲内に入るイベントのみを採用している。分子軸の方向は  $\text{C}^+$ 、 $\text{C}^+$  の 2 つのイオンの運動量ベクトルで決定する。2 つの水素原子がトランス型に屈曲している場合には、2 つの  $\text{C}^+$  イオンで決定した分子軸とイオン化時の分子配向の不一致が大きくなる。解離チャンネル (a)-(d) 同様に、チャンネル (e) でも偏光ベクトルの方向に多くの光電子が放出されている。解離チャンネル (e) の MF-PAD は反転対称性を持ち、実験データは第 2 章式 (2.15) の  $L$  が偶数次の項だけで良くフィッティングできた。

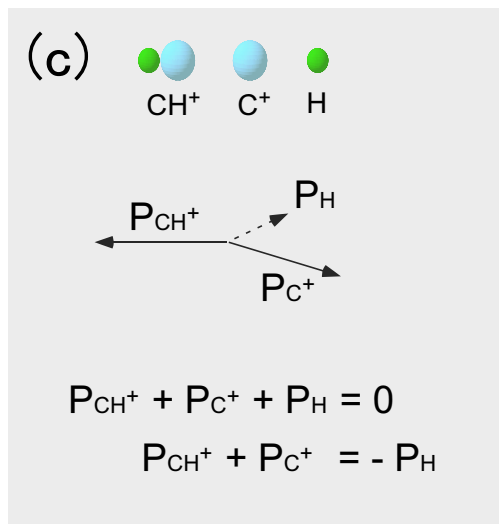


図 8.3 解離チャンネル (c)  $CH^+ + C^+ + H$  における解離イオンの運動量相関。3つの解離生成物の運動量の和が 0 になるため、 $CH^+$  と  $C^+$  の運動量の和は、 $H$  の運動量を  $180^\circ$  回転させたものに一致する。この値が  $CH^+$  運動量よりも小さいイベントを選別している。

## 全結合の解離

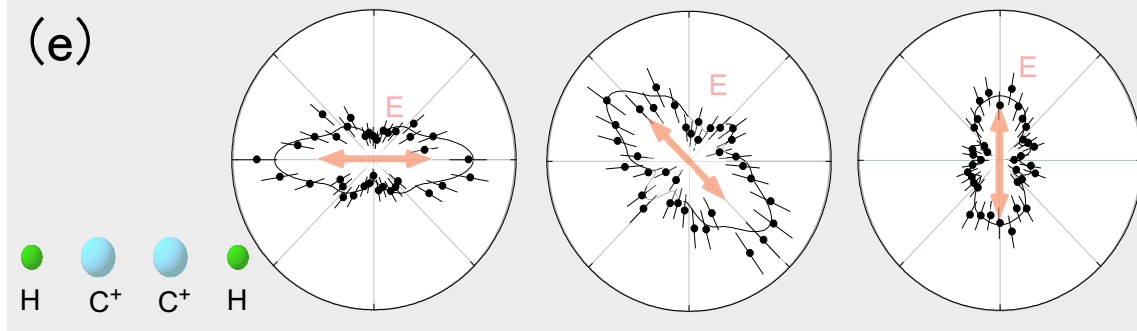


図 8.4 全ての結合が切断する解離チャンネル (e)  $H + C^+ + C^+ + H$  に対する配向  $C_2H_2$  分子からの  $C1s$  光電子の角度分布。(光子エネルギー  $h\nu = 311.2\text{eV}$ )。分子軸と偏光ベクトルの関係は図に示す。黒点は実験値で、実線は 10 次までの偶数次の Legendre 関数  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$  によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $C_2H_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。解離チャンネル (a) 同様に位置敏感検出器の不感時間が原因で検出効率が低下している。中性の  $H$  は検出していない。また、2つの  $C^+$  イオンと  $H^+$  の三重同時計測イベントは観測されていない。

## CH結合の解離

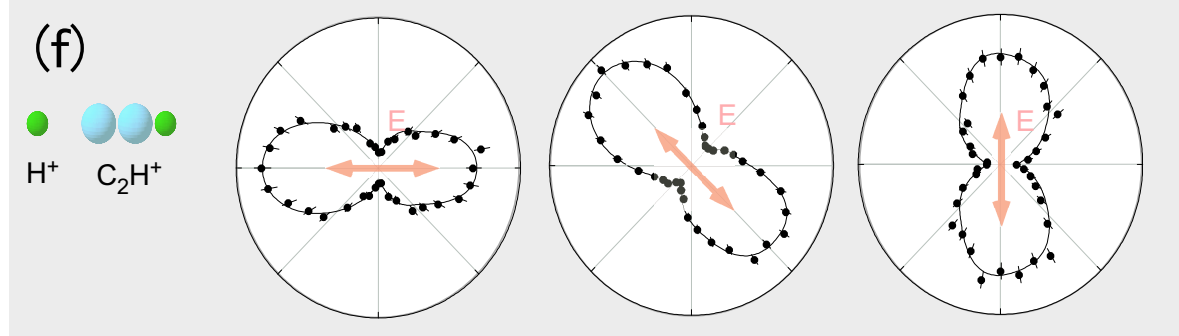


図 8.5 CH 結合だけが切断する解離チャンネル (f)  $\text{C}_2\text{H}^+ + \text{H}^+$  の配向  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子からの C1s 光電子の角度分布。(光子エネルギー  $h\nu = 311.2\text{eV}$ )。分子軸と偏光ベクトルの関係は図に示す。黒点は実験値で、実線は 10 次までの偶数次の Legendre 関数  $P_L$  と Legendre 陪関数  $P_L^1$  によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の運動量ベクトルと偏光ベクトルを含む平面内にある。実験値では、面内に  $\pm 10^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に分子軸のある  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子に関して、面内に  $\pm 5^\circ$ 、面外に  $\pm 20^\circ$  の範囲に放出された光電子の放出強度を積分している。

### CH 結合の解離

図 8.5 に、CH 結合だけが切断する式 (8.1) の解離チャンネル (f)  $\text{C}_2\text{H}^+ + \text{H}^+$  に対する配向  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子からの C1s 光電子の角度分布の極座標表示を示す。この MF-PAD では、CH 結合の方向を分子軸の基準としている。図 8.1 - 8.4 に示した解離チャンネル (a)-(e) の MF-PAD では CC 結合を分子軸としており、両者は座標の基準が異なる。 $\text{C}_2\text{H}_2$  分子が直線構造を保持している場合には、CC 結合で規定した分子軸と CH 結合の方向が等しいが、屈曲した構造の分子では両者は一致しない。解離チャンネル (a)-(e) 同様に、解離チャンネル (f) でも偏光ベクトルの方向に多くの光電子が放出されている。しかし、これらの MF-PAD は反転対称性を喪失している。したがって、図 8.2 のフィッティングカーブでは反転対称性を持つ第 2 章式 (2.15) の  $L$  が偶数次の項と、反転対称性を持たない奇数次の項の両方を取り込んでいる。分子軸と偏光ベクトルが平行な場合の MF-PAD(図 8.5 左図) では、解離チャンネル (c)(d) の MF-PAD(図 8.2 左図の上下) と比べ、左右どちらのローブも分布が広く、 $\text{H}^+$  イオン側に強度が強い。また、分子軸と偏光ベクトルが直交した場合の MF-PAD(図 8.5 右図) では、 $\text{C}_2\text{H}^+$  イオン側に信号強度が強い。

## 8.4 議論

### MF-PAD の反転対称性の低下

光の進行方向と偏光ベクトルを含む面内に分子軸がある場合は、その平面内の分子座標系における光電子の角度分布は第 2 章の式 (2.15) から、以下のようになる<sup>9, 10</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M)}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \left\{ \sqrt{2L+1} \left( A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2 \right) - 3 \frac{\sqrt{2}}{2} \sin^2 \theta_M A_{L0}^2 \right. \\ \left. + \cos^2 \theta_M \left( A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2 \right) \cos 2\phi_e \right\} P_L(\cos \theta_e) \\ + \sin 2\theta_M A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi_e P_L^1(\cos \theta_e) \left. \right\} \quad (8.2) \end{aligned}$$

$\hat{k}_e$  は分子座標系における光電子の運動量ベクトルである。 $\sigma$  は全断面積、 $P_L(\cos \theta_e)$  は Legendre 関数、 $P_L^1(\cos \theta_e)$  は Legendre 陪関数である。係数  $A_{L_e M_e}^{L_y}$  は光電子の波動関数を 1 中心で部分波展開した場合の、軌道角運動量  $\ell$  をもつ部分波への遷移行列要素  $d_{\ell\ell'}$  及びその位相差  $\delta_{\ell\ell'}$  のダイナミカルパラメータを含んでいる (第 2 章 式 (2.11))。角運動量の合成において Clebsh-Goldan 係数  $(\ell 0, \ell' 0 | L 0)$  が 0 にならない条件は  $\ell + \ell' + L = \text{even}$  である。式 (8.2) の偶数次の項 ( $L$ : 偶数) は反転対称性をもつため、式 (8.2) の奇数次の項 ( $L$ : 奇数) が MF-PAD の反転対称性を低下させていることになる。奇数次の項の係数に含まれる  $A_{L0}^0, A_{L0}^2, A_{L1}^2$  は Clebsh-Goldan 係数が 0 にならない条件により、 $(\ell + \ell')$  が奇数の時のみ値を持つ。 $\text{C1s}$  光電離において、もし分子の対称性が保持されているのであれば、 $1\sigma_g$  分子軌道の光電離からは ungerade 対称性の部分波 ( $\ell = 1, 3, 5, \dots$ ) のみが、 $1\sigma_u$  分子軌道の光電離からは gerade 対称性の部分波 ( $\ell = 0, 2, 4, \dots$ ) のみが生成する。この両者はカップルできず、 $(\ell + \ell')$  は常に偶数となる。その結果、式 (8.2) の奇数次の項は値を持たない。しかし、反転対称性が失われると、光電子の波動関数には偶数と奇数の  $\ell$  がカップルする項が含まれる。その結果、軌道角運動量  $\ell$  の合成である  $L$  が奇数となる項も係数を持つ。つまり、MF-PAD は反転対称性を失う。

### $\text{C}_2\text{H}_2$ 分子の $\text{C1s}$ 光電離後の解離過程と MF-PAD の反転対称性の低下

図 8.2 に示した式 (8.1) の解離チャンネル (c)(d) の MF-PAD と図 8.5 に示した解離チャンネル (f) の MF-PAD では、角度分布パターンが反転対称性を持たない。対

称性の低下が **MF-PAD** として観測されるためには、局在した内殻ホールが右側の炭素原子にあるか、左側の炭素原子にあるか、両者を識別できる測定でなければならない。光電子・解離イオン・解離イオンイオンの三重同時計測は、以下のような理由で内殻ホールの位置を識別した測定になっている。

図 8.6(b) に示した左右の透熱ポテンシャルは、左右の炭素に内殻ホールの局在した場合の  $v_3$  方向のポテンシャルである。 $1\sigma_g^{-1}$  状態と  $1\sigma_u^{-1}$  状態が分離して観測されているということは、内殻ホールの位置が区別できないことを意味し、その場合のポテンシャル形状は断熱的な図 8.6(a) になる。しかし、実際には **MF-PAD** に対称性の低下が観測されており、その実験結果は内殻ホールの位置が特定できることを意味している。この矛盾は以下のように内殻ホールの位置が区別できない程度を考えると説明できる。 $1\sigma_g^{-1}$  状態と  $1\sigma_u^{-1}$  状態の重ね合わせで内殻ホールの波束を考えると、その波束は 2 状態のエネルギー差  $\Delta E$  に対して、 $\hbar/\Delta E$  の周期で 2 つの炭素を移動する。この内殻ホールの移動は”hopping”と呼ばれている<sup>11</sup>。 $C_2H_2$  分子の  $C1s$  光電離の場合、この hopping の周期は 6.3fs(105meV) である<sup>6</sup>。つまり 6.3fs よりも長時間の測定では内殻ホール位置は区別できない。光電子・解離イオン・解離イオンの三重同時計測によって、内殻ホールの生成した炭素ともう一方の炭素を区別できたということは、内殻光電離から 6.3fs よりも短い時間で内殻ホールの位

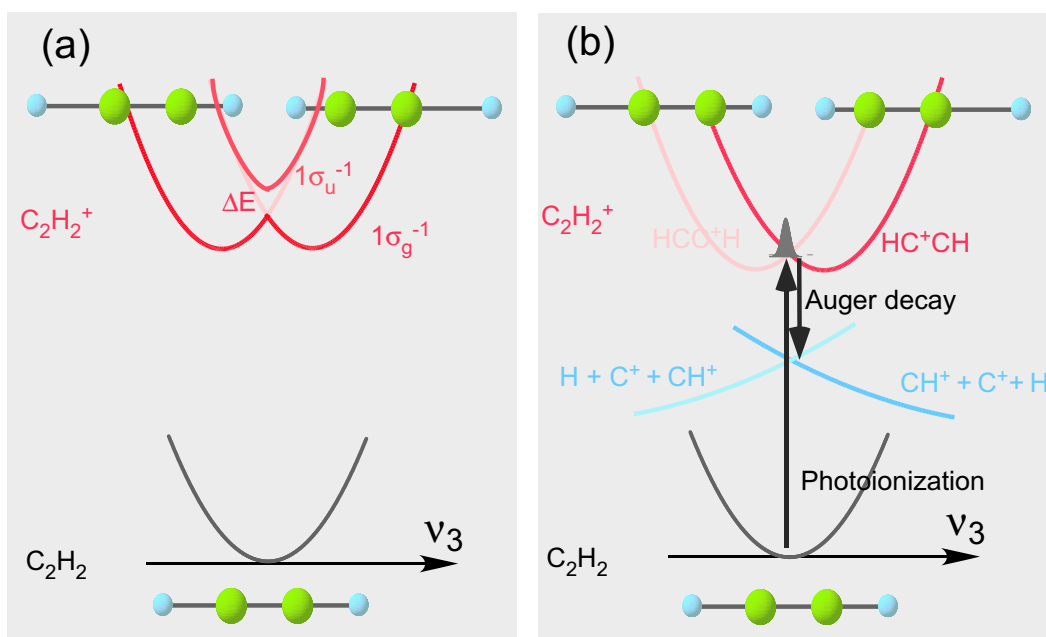


図 8.6  $C_2H_2$  分子の  $C1s$  ホール状態における反対称伸縮座標に関する (a) 断熱ポテンシャルと (b) 透熱ポテンシャル。右の透熱ポテンシャルは左の炭素に内殻ホールが、左の透熱ポテンシャルは右の炭素に内殻ホールが局在している。

置を測定する、自発的な Pump-Probe 測定をおこなっていることになる。この場合の Pump は内殻光電離であり、Probe は内殻ホールを測定した Auger 崩壊である。つまり、局在した内殻ホールのメモリーが解離チャンネルに残されているために、解離イオンから内殻ホールの位置を特定することができた (図 8.6(b))。Auger 崩壊の寿命は  $7.3fs(90meV)$  であり<sup>6</sup>、内殻ホールの生成した炭素を完全には決定できないが、内殻ホールの分布の偏りは測定することができる。したがって、 $C_2H_2$  分子の  $C1s$  光電離では、光電子・解離イオン・解離イオンの三重同時計測によって、内殻ホールの位置が区別でき、反転対称性を持たない MF-PAD が測定できたことになる。

$CO_2$  分子の  $O1s$  ホール状態における  $1\sigma_g^{-1}$  状態と  $1\sigma_u^{-1}$  状態のエネルギー差  $\Delta E$  は  $1.5meV$  であり、hopping の周期は  $440fs$  である<sup>1</sup>。そのため Auger 崩壊の寿命では内殻ホールは完全に局在している。 $CO_2$  分子の  $O1s$  ホール状態では更に振動核波束も誘起され、分子構造の変形も解離経路に影響を与える。

等核二原子分子の光電離でも内殻ホールは局在している。しかし、等核二原子分子の内殻光電離の場合、解離生成物が等価になる二価イオンからの解離チャンネルでは、解離イオン対から内殻ホールの位置を特定することができない。一方、double Auger 過程によって三価イオンが生成する解離チャンネルでは、解離生成物が等価でないため内殻ホールの位置を特定できる可能性がある。しかし、光電子・ $N^+$ ・ $N^{2+}$  の三重同時計測によって測定された  $N_2$  分子の  $N1s$  光電子の MF-PAD パターンには反転対称性が観測された<sup>12</sup>。この解離チャンネルの MF-PAD で対称性の低下が観測されていないという実験結果は、局在した内殻ホールのメモリーが double Auger 後の電荷分布には残されていない、または光電子放出過程自体の非対称性が小さいと解釈できる。

### 対称性低下の見られない解離チャンネル

図 8.1 に示した CC 結合だけが切断される式 (8.1) の解離チャンネル (a)  $CH^+ + CH^+$ 、解離チャンネル (b)  $CH_2^+ + C^+$  に対する MF-PAD は、Opsiv らによっても測定されている<sup>8</sup>。Opsiv らによって測定されたチャンネル (b) の MF-PAD は、反転対称性を保持しており、その形状は解離チャンネル (a) の MF-PAD を太くしたものになっている。この実験結果は、解離チャンネル (b) では、解離イオンの放出方向とイオン化時の分子配向の一致が良くないことを意味する。Opsiv らは解離チャンネル (b) の解離イオン放出方向とイオン化時の分子配向との不一致を以下のように解釈している。この分子軸の回転は 2 つの要素で考えられている。1 つは解離するまでの間に分子がする回転、もう 1 つは、水素移動による角運動量変化を相殺するための CC 結合の回転である。 $C_2H_2$  分子の H が移動する場合、CC 結合上を H が

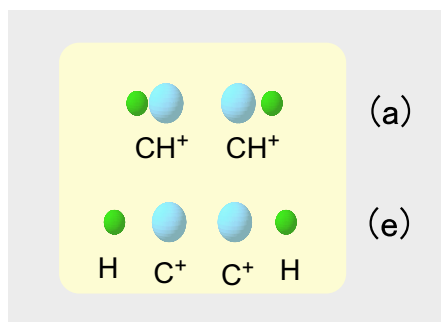


図 8.7 解離イオン種が等価な解離チャンネル。

移動すれば分子は回転しないが、それ以外の経路をとって移動する場合は  $\text{CC}$  結合は回転しなければならない。Duflet らによって  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  イオンのポテンシャル上での  $\text{HCCH}^{2+}$  から  $\text{CCH}_2^+$  への結合の組み換え過程が *ab initio* 計算されている<sup>13</sup>。その計算によると、 $\text{H}$  原子は分子の重心からの距離を変えずにもう一方の炭素に移動する。そのように水素が移動するときには  $\text{CC}$  結合は  $0.38\text{rad}$  回転する。この回転角は実験結果をよく再現しており、分子の回転による分子配向の低下は  $0.2\text{rad}$  以下であると議論している。この回転角と分子回転の周期から水素移動にかかる時間は  $60\text{fs}$  以下であると結論している<sup>8</sup>。

私達の測定した MF-PAD は Opsiv らによって測定された MF-PAD と定性的によく一致している。式 (8.1) の解離チャンネル (b) の MF-PAD は式 (8.1) の解離チャンネル (a) の MF-PAD と比べ、分子軸方向のローブが太く、分子軸から  $45^\circ$  にあるローブが見えない。私達の測定した MF-PAD は Opsiv らによって測定された MF-PAD と比べローブが全般的に太い。その違いは角度分布を作成する時の取り込み立体角の違いによるものである。

図 8.7 に示した式 (8.1) の解離チャンネル (a) と解離チャンネル (e) は 2 つの解離イオン種が等価である。そのため、どちらの炭素原子に内殻ホールが局在していたかは特定できず、MF-PAD は必ず反転対称性を持つことになる。

一方、図 8.8 に示した式 (8.1) の解離チャンネル (b) は 2 つの解離イオンが異なるため、内殻ホールがどちらの炭素原子に局在化していたかを特定できる可能性がある。内殻ホールの位置が特定できれば MF-PAD は反転対称性を持つ必然性はない。解離チャンネル (b) における MF-PAD に、対称性の低下が見られないという実験結果は、内殻ホールの位置を特定できていないことを意味している。この結果を解釈するために、解離チャンネル (b) を図 8.8 のように (b-1) と (b-2) に細分化して考える。(b-1) では、水素の移動が、一価イオン状態で始まっており、内殻ホールの位置が解離チャンネルに影響を及ぼす。(b-2) では、水素の移動がオーグメント終状態の

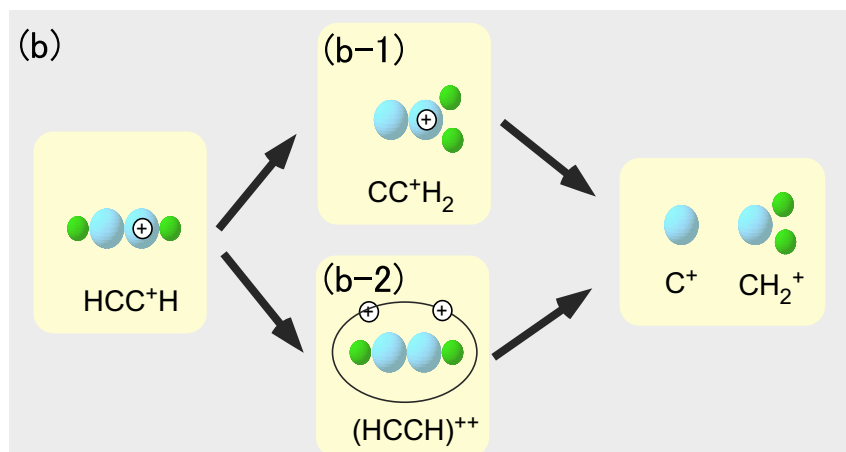


図 8.8 水素移動を伴う解離チャンネル。(b-1) では、水素の移動がオージェ崩壊と競争的に起こっており、内殻ホールの位置が解離チャンネルに影響を及ぼす。(b-2) では、水素の移動がオージェ終状態の二価イオン状態で起こっており、内殻ホールの位置は解離チャンネルに影響を及ぼさない。

二価イオン状態で起こっており、内殻ホールの位置は解離チャンネルに影響を及ぼさない。水素移動が (b-2) のように Auger 終状態のポテンシャル曲面上でおこると考えると、MF-PAD に、対称性の低下が見られないという実験結果を理解できる。

#### 対称性低下の見られた解離チャンネル

図 8.2、図 8.5 に示した式 (8.1) の解離チャンネル (c)  $CH^+ + C^+ + H$ 、解離チャンネル (d)  $CH^+ + C^+ + H^+$ 、及び解離チャンネル (f)  $C_2H^+ + H^+$  の MF-PAD は反転対称性を喪失している。この実験結果から、解離チャンネル (c)(d) の解離生成物にはホール位置の情報が残されていることになる。

光電離ダイナミクスは解離チャンネルごとに異なる。また、二価イオンからの解離である式 (8.1) の解離チャンネル (c) と解離チャンネル (f) に対し、解離チャンネル (d) は double Auger 過程による三価イオンからの解離であり両者の解離ダイナミクスは異なる。しかし、図 8.2、図 8.5 に示した解離チャンネル (c)(d)(f) の MF-PAD を比較すると、偏光ベクトルと分子軸が  $45^\circ$  のものを除いて両方で定性的な傾向が似ている。両方の解離チャンネルで、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合の MF-PAD パターンでは図の左方向で信号強度が強い。また、分子軸と偏光ベクトルが直交した場合の MF-PAD パターンでは、図の右方向で信号強度が強い。

この 3 つの解離チャンネルでは、図 8.9 に示すように同じ位置の炭素から光電子が放出したために MF-PAD のパターンが似ていると考えられる。解離チャンネル (c) では図の右側の  $CH$  結合が解離しているのに対し、解離チャンネル (d)(f) では

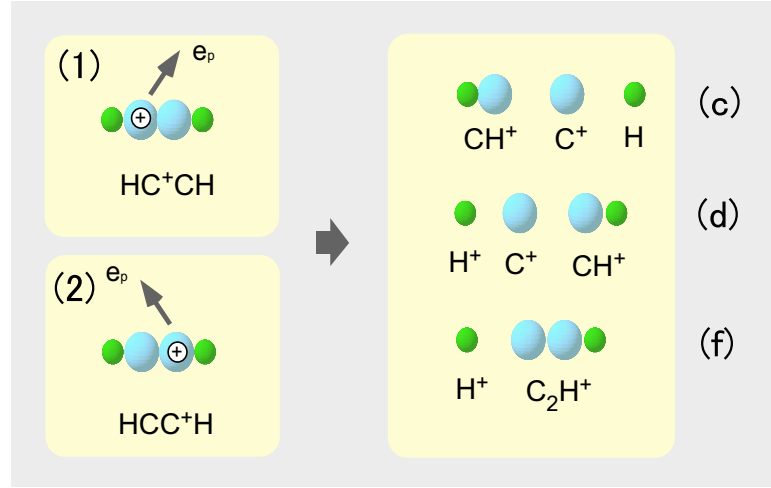
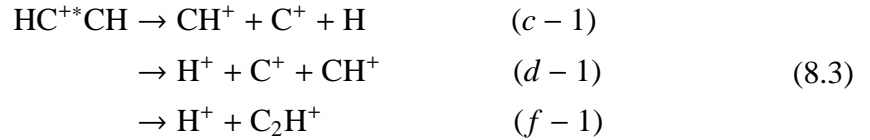
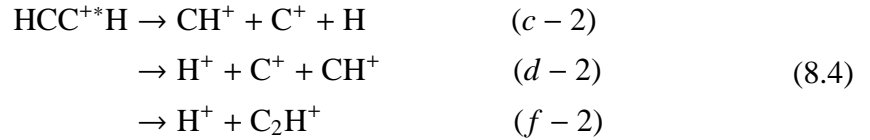


図 8.9 光電子の放出された炭素イオンと解離チャンネルの関係。同じ位置の炭素から放出された MF-PAD パターンは形状が似ていると考えられる。(1) 左の炭素か、(2) 右の炭素から光電子を放出した後、Auger 崩壊を経て式 (8.1) の解離チャンネル (c)(d)(f) に解離している。

図の左側の CH 結合が解離している。左側の炭素から光電子が放出された場合の解離チャンネルは以下のように書ける。



右側の炭素から光電子が放出された場合の解離チャンネルは以下のように書ける。



解離チャンネル (c-1)(d-1)(f-1) の場合には、内殻ホールが生成された炭素を含む CH 結合の H 原子は、解離しないか一価イオンとして解離される。逆に解離チャンネル (c-2)(d-2)(f-2) の場合には、内殻ホールの生成された炭素を含む CH 結合の H 原子は、解離しないか中性原子として解離される。

実際の解離過程が解離チャンネル (c-1)(d-1)(f-1) であるか (c-2)(d-2)(f-2) であるかを実験的に区別することはできないが、以下のような理由で解離チャンネルは (c-1)(d-1)(f-1) であると考えられる。Auger 崩壊がホールの生成した炭素原子の近傍で起こると、その炭素原子を含む CH 結合の付近の正電荷の密度が増す。その結果、クーロン反発によって  $\text{H}^+$  としては解離しやすく中性の H 原子としては解離しにくくなると考えられる。

また式 (8.1) の解離チャンネル (f) と解離チャンネル (c) で偏光ベクトルと分子軸が平行な場合の MF-PAD のローブの半値幅を比較すると解離チャンネル (c) がおよそ  $\pm 30^\circ$  に対し、解離チャンネル (f) はおよそ  $\pm 40^\circ$  である。このローブの太さは分子軸のとり方の違いで説明できる。解離チャンネル (f) では CH 結合を基準軸としているため、分子が屈曲している場合には基準軸が CC 結合方向と一致しない。この不確定性のために分布が広がったと解釈できる。

## 参考文献

- [1] W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Chem. Phys. **25**, 189 (1977).
- [2] F. Gel'mukhanov, and H. Ågren, Phys. Rep. **312**, 87 (1999).
- [3] B. Kempgens, B.S. Itchkawitz, J. Feldhaus, A.M. Bradshaw, H. Köppel, M. Döscher, F.X. Gadea and L.S. Cederbaum. Chem. Phys. Lett. **277**, 436 (1997).
- [4] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. **309**, 427-433(1999).
- [5] K. Gunnelin, P. Glans, J.-E. Rubensson, C. Sæthe, J. Nordgren, Y. Li, F. Gel'mukhanov, and H. Ågren, Phys. Rev. Lett. **83**, 1315 (1999).
- [6] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **79**, 3617 (1997).
- [7] T. D. Thomas, N. Berrah, J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, T. Karlsen, E. Kukk, and L. J. Sæthre, Phys. Rev. Lett. **82**, 1120 (1999).
- [8] T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Landers, Th. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **90**, 233002 (2003).
- [9] D. Dill, J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [10] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, J. Electron. Spectrosc. **142**, 295 (2005).
- [11] M. Tronc, G. C. King, and F. H. Read, J. Phys. B **12**, 137 (1979).
- [12] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner, J. Phys. B **34**, 3669(2001).
- [13] D. Duflot, J-M. Robbe, and J-P. Flament, J. Chem. Phys. **102**, 355 (1994).



## 第 9 章

# まとめ

### 光電子・解離イオン同時計測運動量画像分光実験装置 (CO-VIS) の設計・製作

配向分子からの光電子の角度分布 (MF-PAD) を高効率で測定するために、光電離で生成する全荷電粒子の運動量ベクトル情報を全立体角で検出する CO-VIS を設計・製作した。光電子と解離イオンの両方に同時に運動量収束作用を持つ静電光学系を採用し、高い運動分解能と高い測定効率の同時に達成している。また、放射光多バンチ運転で実験するために、運動量射影画像から MF-PAD を再構築する解析法を確立した。

### 分子の内殻光電離における電気双極子近似の検証

$\text{N}_2$  分子の  $\text{N}1s$  光電子と  $\text{CO}$  分子の  $\text{C}1s$  光電子の角度分布を測定し、電気双極子 (E1)、電気四重極子 (E2)、磁気双極子 (M1) を考慮したときの光電子の角度分布を表すパラメータ  $\beta, \gamma, \delta$  を決定した。イオン化閾値から 70eV の範囲 ( $\text{N}_2$  分子: 410 - 480eV,  $\text{CO}$  分子: 296 - 366eV) では  $\gamma, \delta$  がともに 0.2 よりも小さい値を得た。この結果から、分子の光電離での電気双極子近似の大きな破れを否定し、500eV 以下の分子の光電離では電気双極子近似が良い近似であることを示した。

### 開殻分子の内殻形状共鳴ダイナミクス

$\text{NO}$  分子  $\text{N}1s$  電子が  $^3\Pi$  と  $^1\Pi$  状態に光電離する部分断面積を測定し、光電離部分断面積に現れる形状共鳴のピークエネルギーから、 $\text{NO}$  分子  $\text{N}1s$  形状共鳴では光電子と束縛電子との交換相互作用が  $2\sigma$  軌道と  $2\pi$  軌道の交換相互作用と同程度である事を明らかにした。光電子と束縛電子との交換相互作用のダイナミクスへの影響を明らかにするためにスピン状態を分離した MF-PAD を測定した。遷移行列要素の決定によって  $\text{NO}$  分子  $\text{N}1s$  形状共鳴では、 $\ell = 3$  の部分波と  $\ell = 1$  の部分波との混合が強いことを明らかにした。また遷移行列要素の比較から、 $^1\Pi$  イオンの形

状共鳴では $^3\Pi$ イオンの形状共鳴よりも、 $\ell = 3$ の部分波と $\ell = 1$ の部分波との混合が強いことを明らかにした。

### 反転対称性を持つ分子の内殻光電離ダイナミクス

反転対称性を持つ $\text{CO}_2$ 分子の $\text{O}1s$ 光電子と $\text{C}_2\text{H}_2$ 分子の $\text{C}1s$ 光電子のMF-PADを測定し、MF-PADパターンに反転対称性の低下が現れることを発見した。光電子・解離イオン・解離イオン三重同時計測によって測定されたMF-PADパターンの対称性の低下は、解離イオン対の測定から内殻ホールの生成した酸素原子、炭素原子が左右どちらの原子なのかを特定できたために観測されたものとの解釈を与えた。振電相互の強い $\text{CO}_2$ 分子の $\text{O}1s$ 光電離と振電相互の弱い $\text{C}_2\text{H}_2$ 分子の $\text{C}1s$ 光電離の比較によって、分子構造の変化だけではなく、局在した内殻ホールが分子の解離経路に強い影響をもつことを明らかにした。

### 今後の展開

今後の一つの方向性は、高い検出効率を生かした光電子の高エネルギー分解能化である。振動状態( $\sim 0.3\text{eV}$ )を分離することにより、特定の分子構造をもった分子からの光電子を選別できる。また、反転対称性を持った分子の $1\sigma_g^{-1}$ ,  $1\sigma_u^{-1}$ 電子状態( $\sim 0.1\text{eV}$ )を分離することにより、電子状態の対称性に関する詳細な研究が行われる。

もう一つの方向性が多原子分子の解離チャンネルの選別である。 $\text{C}_2\text{H}_2$ 分子の $\text{C}1s$ 光電離ダイナミクスの研究によって、解離イオン対の持つ内殻ホールの記憶の程度が解離チャンネルごとに異なることが明らかになった。さらに、それだけでは説明できないMF-PADパターンの違いも観測されている。それらのパターンを詳細に解析することにより、個々の分子構造の平衡位置からのズレに対応した光電離ダイナミクスが明らかになる。解離チャンネル選別の延長には、解離イオン対の持つ運動量(KER)による選別がある。KERを選別することにより、さらに経由したAuger終状態まで選別できる。

このように状態を細かく選別し、詳細な光電離ダイナミクスの研究を進めていくためには、分子線源の改良や解析法の改良によって、更に解析に使用できる信号強度を大きくしていく必要がある。

## 付録 A

# 光電離ダイナミクス研究の現状

現在では分子の光電離ダイナミクスの研究には、MF-PAD の測定は欠くことのできない研究手法となっている<sup>1-3</sup>。MF-PAD 測定による分子の光電離ダイナミクスの研究状況を表 A.1 に示す。第一著者のみ示す。

表 A.1 MF-PAD 測定による分子の光電離ダイナミクスの研究状況

| sample         | state                                     | exp  | calc                    |
|----------------|---|--|-------------------------|
| H <sub>2</sub> | 1s  | Ito <sup>12</sup>  |                         |
| H <sub>2</sub> | 2 電子励起 (Q <sub>1</sub> , Q <sub>2</sub> ) | Lafosse <sup>35</sup>  |                         |
| D <sub>2</sub> | 2 重光電離                                    | Dörner(1 電子) <sup>33</sup> Weber(2 電子) <sup>26</sup>               |                         |
| N <sub>2</sub> | 1s  | Shigemasa <sup>17</sup> Cherepkov <sup>10</sup>                    | Pavlychev <sup>14</sup> |
| N <sub>2</sub> |   | Weber <sup>31</sup> Janke(CP) <sup>30</sup>                        | Muiño <sup>34</sup>     |
| N <sub>2</sub> | 2s  | Motoki(LP+CP) <sup>6</sup>   |                         |
| N <sub>2</sub> | F   | Takahashi <sup>53</sup>  |                         |
| CO             | C1s                                       | Hatherly <sup>18</sup> Shigemasa <sup>13</sup> Motoki <sup>8</sup> | Cherepkov <sup>9</sup>  |
|                |   | Heiser <sup>45</sup> Gessner <sup>43</sup>                         | Golovin <sup>23</sup>   |
|                |   | Weber <sup>31</sup> Landers <sup>32</sup> Janke(CP) <sup>30</sup>  | Muiño <sup>34</sup>     |
| CO             | C1s VR                                    | Adachi <sup>5</sup> Janke(CP) <sup>25</sup>                        |                         |
| CO             | C1s Auger                                 | Weber <sup>29</sup>  |                         |
| CO             | O1s                                       | Ito <sup>11</sup>  | Golovin <sup>23</sup>   |
| O <sub>2</sub> | 1s  | Hosaka <sup>21</sup>   |                         |
| O <sub>2</sub> | B   | Golovin <sup>24</sup>  |                         |
| O <sub>2</sub> | 3P+[ <sup>2</sup> P]3d                    | Guyon <sup>46</sup> Golovin <sup>44</sup>                          |                         |
| O <sub>2</sub> | B 3 c                                     | Lafosse <sup>38, 41</sup>  |                         |

| sample                        | state              | exp  | calc                    |
|-------------------------------|--------------------|--|-------------------------|
| NO                            | N1s                | Hosaka <sup>4</sup>  |                         |
| NO                            | O1s                | Hosaka <sup>21</sup>   |                         |
| NO                            | 4σ                 | Gessner <sup>39</sup> Lebech(CP) <sup>36</sup>                     |                         |
| NO                            | c                  | Lafosse <sup>42</sup> Takahashi <sup>53</sup>                      |                         |
| NO                            | c                  | Lebech <sup>37</sup> Lucchese <sup>40</sup>                        |                         |
| CO <sub>2</sub>               | C1s                | Adachi <sup>7</sup> Fanis(サテライト) <sup>49</sup> Saito <sup>48</sup> |                         |
| CO <sub>2</sub>               | O1s                | Watanabe <sup>15</sup> Hosaka <sup>19</sup>                        | Pavlychev <sup>14</sup> |
| OCS                           | C1s                | Motoki <sup>22</sup>   |                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C1s                | Osipov <sup>28</sup> Hosaka <sup>20</sup>                          |                         |
| SiF <sub>4</sub>              | Si2p               | Shigemasa <sup>16</sup>  |                         |
| CF <sub>3</sub> I             | 5a <sub>1</sub>    | Downie <sup>50</sup>   |                         |
| CH <sub>3</sub> F(Cl)         | A                  | Hikosaka <sup>54</sup>   |                         |
| CH <sub>3</sub> I             | I 5p <sup>-1</sup> |  | Powis <sup>51</sup>     |
| C <sub>3v</sub>               |                    |  | Reid <sup>52</sup>      |
| Ar <sub>2</sub>               | 2p                 | Fanis <sup>47</sup>  |                         |
| Ne <sub>2</sub>               | 2s                 | Janke <sup>27</sup>  |                         |

- VR vibrationally resolved
- CP circularly polarized
- LP linearly polarized

内殻光電離ダイナミクス研究の基本パラメータである代表的な原子・分子のイオン化ポテンシャルを表 A.2 に示す。また内殻ホールの寿命と核間距離を表 A.3 に示す。

表 A.2 代表的な原子・分子のイオン化ポテンシャル<sup>55, 56</sup>

| Sample          | hole                 | IP(eV)        |  | Sample                                      | hole                            | IP(eV)        |
|-----------------|----------------------|---------------|--|---|---------------------------------|---------------|
| He              | 1s                   | 24.5874       |  | Ar  | 1s                              | 3205.9        |
| Ne              | 1s                   | 870.21        |  |   | 2s                              | 326.3         |
|                 | 2s                   | 48.475        |  |   | 2p(3/2 1/2)                     | 248.63 250.78 |
|                 | 2p(3/2 1/2)          | 21.565 21.661 |  |   | 3s                              | 29.3          |
| Kr              | 2s                   | 1924.6        |  | Xe  | 3p(3/2 1/2)                     | 15.760 15.937 |
|                 | 2p(3/2 1/2)          | 1968.4 1730.9 |  |   | 2s                              | 5453.2        |
|                 | 3s                   | 292.8         |  |   | 2p(3/2 1/2)                     | 4787.3 5107.2 |
|                 | 3p(3/2 1/2)          | 214.4 222.2   |  |   | 3s                              | 1148.7        |
|                 | 3d(5/2 3/2)          | 93.79 95.04   |  |   | 3p(3/2 1/2)                     | 940.6 1002.1  |
|                 | 4s                   | 27.4          |  |   | 3d(5/2 3/2)                     | 676.4 689.0   |
|                 | 4p(3/2 1/2)          | 14.0 14.666   |  |   | 4s                              | 213.2         |
| N <sub>2</sub>  | N1s                  | 409.9         |  |   | 4p(3/2)                         | 145.5         |
| CO              | C1s                  | 295.9         |  |   | 4d(5/2 3/2)                     | 67.548 69.537 |
|                 | O1s                  | 542.1         |  |   | 5s                              | 23.397        |
| O <sub>2</sub>  | O1s( <sup>4</sup> Σ) | 543.1         |  |   | 5p(3/2 1/2)                     | 12.130 13.436 |
|                 | O1s( <sup>2</sup> Σ) | 544.2         |  | H <sub>2</sub> O                            | O1s                             | 539.7         |
| NO              | N1s( <sup>3</sup> Π) | 410.3         |  | CO <sub>2</sub> <sup>67</sup>               | C1s                             | 297.63        |
|                 | N1s( <sup>1</sup> Π) | 411.8         |  |   | O1s                             | 541.25        |
|                 | O1s( <sup>3</sup> Π) | 543.3         |  | N <sub>2</sub> O                            | N <sub>i</sub> 1s <sup>67</sup> | 408.47        |
|                 | O1s( <sup>1</sup> Π) | 544.0         |  |   | N <sub>c</sub> 1s               | 412.5         |
| CF <sub>4</sub> | C1s                  | 301.8         |  |   | O1s <sup>67</sup>               | 541.40        |
|                 | F1s                  | 695.2         |  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>65</sup> | C1s                             | 291.2         |
| SF <sub>6</sub> | S2s                  | 244.7         |  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>65</sup> | C1s                             | 290.7         |
|                 | F1s                  | 694.6         |  | OCS <sup>22</sup>                           | C1s                             | 295.25        |
|                 |                      |               |  |   | O1s                             | 540.3         |
|                 |                      |               |  |   | S1s                             | 2478.7        |
|                 |                      |               |  | CH <sub>3</sub> OH                          | C1s                             | 292.3         |
|                 |                      |               |  |   | O1s                             | 538.9         |

表 A.3 代表的な内殻ホールの寿命と核間距離

| Sample                        | hole                               | 寿命幅<br>(meV)     | 寿命<br>(fs) | 振動間隔<br>(meV)                | 核間距離<br>(Å) |
|-------------------------------|------------------------------------|------------------|------------|------------------------------|-------------|
| N <sub>2</sub>                | N1s <sup>59</sup>                  | 102              | 6.4        | 295                          |             |
|                               | 基底状態                               |                  |            | 292 <sup>66</sup>            | 1.098       |
| CO                            | C1s                                | 78 <sup>60</sup> | 8.4        | 300 <sup>61</sup>            | 1.079       |
|                               | O1s                                |                  |            | 226 <sup>61</sup>            | 1.176       |
|                               | 基底状態                               |                  |            | 269 <sup>66</sup>            | 1.128       |
| O <sub>2</sub>                | O1s( <sup>4</sup> Σ) <sup>58</sup> | 149              | 4.4        | 186                          |             |
|                               | O1s( <sup>2</sup> Σ) <sup>58</sup> | 149              | 4.4        | 154                          |             |
|                               | 基底状態                               |                  |            | 196 <sup>66</sup>            | 1.208       |
| CO <sub>2</sub>               | C1s <sup>62</sup>                  | 78               | 8.4        | 161(対称伸縮 ν <sub>1</sub> )    |             |
|                               | O1s <sup>62</sup>                  | 165              | 3.9        | 307(反对称伸縮 ν <sub>3</sub> )   | ±0.055      |
|                               | 基底状態 <sup>66</sup>                 |                  |            | 167(対称伸縮 ν <sub>1</sub> )    | 1.162       |
|                               | 基底状態                               |                  |            | 291(反对称伸縮 ν <sub>3</sub> )   |             |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C1s <sup>63</sup>                  | 90               | 7.3        | 270(CC ν <sub>2</sub> )      | 1.158       |
|                               |                                    |                  |            | 415(CH ν <sub>1</sub> )      |             |
|                               | 基底状態 <sup>66</sup>                 |                  |            | 248(CC ν <sub>2</sub> )      | 1.203       |
|                               |                                    |                  |            | 418(CH ν <sub>1</sub> )      | 1.060       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C1s <sup>64</sup>                  | 98               | 6.7        | 201(CC ν <sub>2</sub> )      |             |
|                               |                                    |                  |            | 409(CH ν <sub>1</sub> )      |             |
|                               |                                    |                  |            | 165(CH bend ν <sub>3</sub> ) |             |
|                               | 基底状態 <sup>66</sup>                 |                  |            | 201(CC ν <sub>2</sub> )      | 1.337       |
|                               |                                    |                  |            | 375(CH ν <sub>1</sub> )      | 1.0836      |
|                               |                                    |                  |            | 166(CH bend ν <sub>3</sub> ) | 117.5°      |

## 付録 B

# 2次元射影像からの3次元分布の再構成

時刻のトリガー信号を利用できない二次元検出器では2次元射影像しか得ることができないため、2次元射影像から3次元分布への再構成を行う<sup>57</sup>。再構成の方法は大きく分けて2つある。1つは何らかの条件を仮定して2次元射影の逆問題として3次元分布を求める **inversion method** と呼ばれる方法であり、もう1つは任意のモデルから3次元分布を計算しておいて、その2次元射影像を実験値と比較する **forward convolution method** と呼ばれる方法である。ここでは前者を採用した。

失われた1次元分の情報を回復させるために用いる束縛条件としてよく用いられるのは、極座標で表現した場合の方位角  $\phi$  分布が一定であるという円筒対称性の仮定である。円筒対称性は電気双極子遷移での実験室座標系の光電子の角度分布 (**LF-PAD**) と解離イオンの角度分布で成立する。そのため多くの実験にとっては十分に成立する条件であるが、分子座標系光電子角度分布 (**MF-PAD**) 測定においては一般にはこの条件を満たさない。代表的な **MF-PAD** のうち、偏光ベクトルと分子軸が一致する場合の **MF-PAD** は円筒対称性を持つが、分子軸と偏光ベクトルが直交する場合の **MF-PAD** の分子軸回りの方位角  $\phi$  は偏光ベクトルを  $\phi=0$  としたときに  $\cos^2 \phi$  分布となる<sup>1</sup>。 $\cos^2 \phi$  分布は既知の関数であるため、情報を回復する束縛条件としての要件は満たしている。

対称性を仮定した画像解析法として、逆 **Abel 変換**<sup>68, 69</sup> と **Peeling 法**<sup>53, 70, 71</sup> がよく用いられる。そのうち、フーリエ変換を含まずルーチンの単純な **Peeling 法** を任意の  $\phi$  分布を持つ関数系に拡張した。

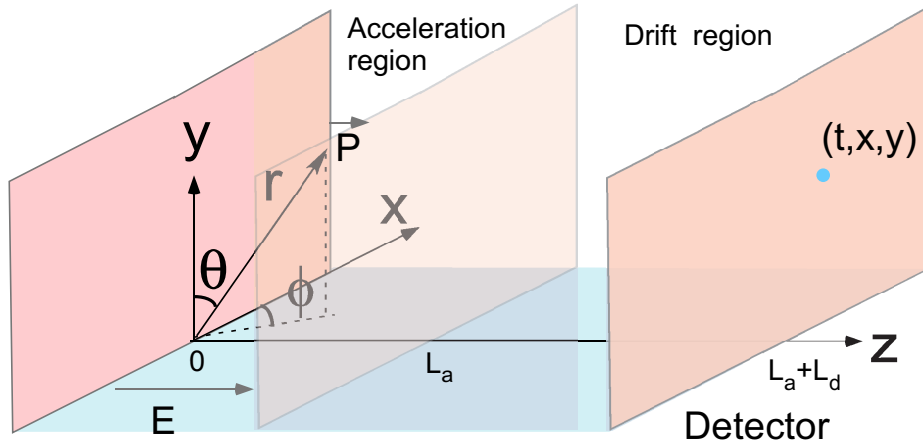


図 B.1 2次元射影における座標の定義

## B.1 Peeling 法

荷電粒子の運動量ベクトル  $(r, \theta)$  と検出位置  $(x, y)$  の関係を厳密に解く事は困難であるが、粒子の初期運動量が加速電場で与えられる運動量と比べ十分に小さい場合には両者の関係は簡単な解析式で表現することができる。図 B.1 に示すように原点  $(x = y = z = 0)$  で生成された荷電粒子が以下の初期運動量を持って  $y$  軸方向に電場  $E$  で引き出されたとする。

$$v_x = v_0 \sin \theta \cos \phi \quad (\text{B.1})$$

$$v_y = v_0 \cos \theta \quad (\text{B.2})$$

$$v_z = v_0 \sin \theta \sin \phi \quad (\text{B.3})$$

変数を以下のように定義すると、

$$l = L_a + L_d$$

$L_a$  : 加速領域の長さ

$L_d$  : 飛行領域の長さ

$$\rho : qEL_a/w_0$$

$q$  : 電荷

$E$  : 電場

$$w_0 = E_{xy} + E_z : \text{初期運動エネルギー}$$

その場合の検出位置は運動方程式を解くことによって以下のように求まる。

$$x = \frac{2l \sin \theta \cos \phi}{\rho} \left( \sqrt{\sin^2 \theta \cos^2 \phi + \rho} - \sin \theta \sin \phi \right) \quad (\text{B.4})$$

$$y = \frac{2l \cos \theta}{\rho} \left( \sqrt{\sin^2 \theta \cos^2 \phi + \rho} - \sin \theta \sin \phi \right) \quad (\text{B.5})$$

ここで、 $\rho$  は電場によって与えられる運動エネルギーと初期運動エネルギーの比を意味している。粒子の初期運動量が加速電場で与えられる運動量と比べ十分に小さい場合には  $\rho$  が大きくなるため式 (B.4), (B.5) は近似的に

$$x = \frac{2l \sin \theta \cos \phi}{\sqrt{\rho}} \quad (\text{B.6})$$

$$y = \frac{2l \cos \theta}{\sqrt{\rho}} \quad (\text{B.7})$$

となる。

この式を逆変換すると

$$\theta = \arccos \left( \frac{y \sqrt{\rho}}{2l} \right) \quad (\text{B.8})$$

$$\phi = \arccos \left( \frac{x \sqrt{\rho}}{2l \sin \theta} \right) = \arccos \left( \frac{x \sqrt{\rho}}{l \sqrt{4 - \rho y^2 l^2}} \right) \quad (\text{B.9})$$

となる。

式 (B.8), (B.9) より  $\rho$  が一定であれば、 $y$  の値から  $\theta$  が求まり  $(x, y)$  から  $\phi$  が求まることが分かる。しかし実際には  $\rho$  には分布があり、単純に  $f(x, y)$  から  $f'(\rho, \theta, \phi)$  を決定することはできない。そこで、最大の  $\rho$  における  $f(x, y)$  から  $f'(\theta, \phi)$  を順番に決定する **Onion peeling** と呼ばれる解析を用いる。具体的な手順を以下に示す。

### Peeling 法の手順

1. 射影像の一番外側成分は初期運動エネルギーの最も大きい  $\rho_i$  の成分のみを含み、 $\phi$  は 0 もしくは  $\pi$  である。その  $f(x, y, \rho = \rho_i, \phi = 0, \pi)$  から、 $\rho_i$  をもった荷電粒子の最終的な画像への寄与  $f(\rho_i, x, y)$  を計算する。この段階で  $\phi$  分布は円筒対称性という仮定を用いている。円筒対称性を仮定すると、 $f(x, y, \rho = \rho_i) = f(x, y, \rho = \rho_i, \phi = 0, \pi) \times \arcsin(x/x_\rho) dx$  となる。式の後半は半径  $\sqrt{x_\rho}$  の円弧の射影成分であり、積分立体角に相当する。
2. 1 で計算した  $\rho_i$  の成分を元の射影画像  $f(x, y)$  から取り除く。差し引いた後の画像は  $g(x, y) = f(x, y) - f(\rho_i, x, y) d\rho_i$  と表される。

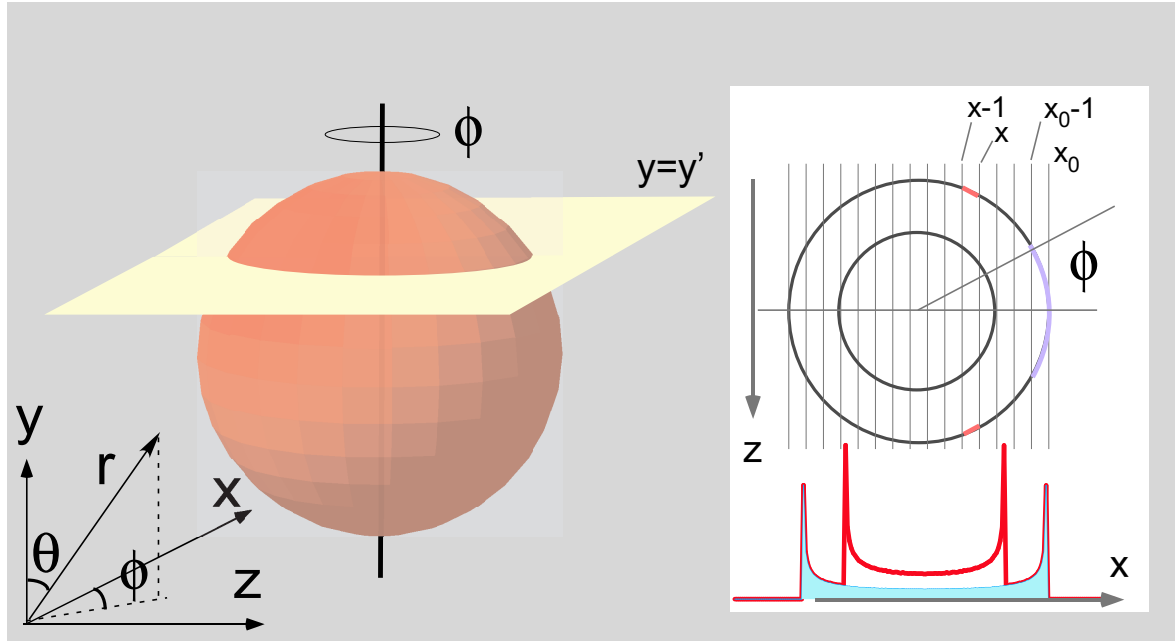


図 B.2 Peeling の概念図

3.  $\rho_i$  の寄与は取り除かれているため、加工した画像  $g(x, y)$  の一番外側のピクセルは次にエネルギー大きな  $\rho_{i-1}$  の成分のみを含む。そこで、その  $\rho_{i-1}$  の  $g(x, y)$  への寄与  $f(\rho_{i-1}, x, y)d\rho_{i-1}$  を取り除く。
4. この操作を  $\rho$  が 0 になるまで繰り返す事で  $f(\rho, x, y)$  が求まる。
5.  $\rho$  と  $x, y$  から  $\theta, \phi$  が求まるため、 $f(\rho, x, y) = f(\rho, \theta, \phi)$  が得られる。ここで  $\phi$  分布は一定を仮定しているため、 $f(\rho, \theta, \phi) = f(\rho, \theta)$  である。

### Peeling 法の実際の手順

実際には 1 つの  $\rho_i$  に関して全ての計算を一度に行なう代わりに、まず  $y = y'$  を固定して  $x$  に関して上記の Peeling を行い  $f(\rho, y')$  を求める。その後  $y'$  を  $y_i$  から  $y_f$  まで変化させ  $f(\rho, y)$  を求める。

図 B.2 に示すように 3 次元分布を  $y = y'$  に固定すると断面には右に示すような様々な  $\rho$  に対応した円が現れる。実際は  $\rho$  の分布は連続であるが、ここでは便宜上 2 つのエネルギー成分だけ表現した。その多重同心円の  $z$  軸に関する射影を図の下に示した。射影像  $f(x, y')$  の一番外側のピクセル  $x_i$  は多重同心円のうち最も大きい  $\rho$  の円のみで構成され、 $\phi = 0$  もしくは  $\pi$  付近の成分であることが分かる。単一成分なので、 $x_i$  の信号強度  $f(x_i, y')$  と、範囲  $dx$  内の立体角  $\phi$  の大きさより、最大の  $\rho = \rho_i$  の円の信号強度  $f(\rho_i, y')$  が分かる (ここでは、強度の  $\phi$  分布は一定と仮定している)。ピクセル  $x_i$  に含まれる立体角  $\phi$  成分は、0 を中心とした  $\mp \arccos((x_i - 1)/x_i)$

である。同様に任意の  $x$  の立体角  $\phi$  成分は  $2(\arccos(x/x_i) - \arccos((x-1)/x_i))$  である。一つの  $\rho$  の円の各ピクセルに射影される信号強度は、 $\phi$  の大きさに比例するため、 $f(x_i, y') = f(\rho_i, x_i, y')$  から射影像における  $f(\rho_i, x, y')$  の寄与が求まる。

ここで、射影像  $f(x, y')$  から  $\rho_i$  の寄与  $f(\rho_i, x, y')$  を差し引く操作を  $\rho_i = 0$  まで繰り返し行い、 $f(\rho, y')$  を求める。各  $y'$  に対して同じ操作を行い、 $f(\rho, y)$  を求める。式 (B.8) より、 $f(\rho, y) = f(\rho, \theta)$  である。この手順で求めた  $f(\rho, \theta, \phi)$  は  $(\rho, \theta, \phi)$  における検出確率であり、放出角度分布  $s(\rho, \theta, \phi) \times$  と立体角 ( $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ ) の積である。放出角度分布  $s(\rho, \theta, \phi)$  は、 $f(\rho, \theta, \phi) / \sin \theta$  として求める。

このように求めた放出角度分布  $s(\rho, \theta, \phi)$  は、 $\sin \theta$  が小さい領域では誤差を増幅する。そのため角度分布を作成する際には、光電子の運動エネルギーを選別した後、上記の Peeling の逆操作によって射影像に戻してから積分を行なった。ランダムに配向した NO 分子の N1s 光電子の角度分布の解析結果を第 3 章の図 3.27 に示す。また分子軸と偏光ベクトルが平行な場合の MF-PAD も同様に円筒対称性を持つ。同様に解析して作成した NO 分子の N1s 光電子の MF-PAD の極座標表示を第 3 章の図 3.28 に示す。

## B.2 分子軸と偏光ベクトルが直交する場合の Peeling 法の拡張

分子軸と偏光ベクトルが直交する場合の MF-PAD では  $\phi$  分布は分子軸回りに関して電気ベクトルの方向を  $0^\circ$  としたときに  $\cos^2 \phi$  分布となる<sup>1</sup>。この場合は円筒対称性を持たないため、従来の Peeling 法を用いることはできない。この  $\cos^2 \phi$  分布の MF-PAD を解析するために、Peeling 法を拡張した。

通常の Peeling 法では円筒対称性から  $\phi$  分布を、手順 1 で  $f(\rho_1, x, y)$  を計算するために用いている。しかし、円筒対称性でなくても、射影像の 1 点から他の点への射影強度が分かれば良く、任意の関数で適用可能である。 $\phi$  分布が  $\cos^2 \phi$  分布の場合は実際の Peeling の手順で、 $\arcsin(x/x_i)$  を  $x$  から  $x-1$  まで積分して立体角を求める代わりに、 $\cos^2(\arcsin(x/x_i))$  を積分して重み付きの立体角を求めれば良い。様々な  $\phi$  分布の場合の  $y$  軸への射影像を図 B.3 に示す。

$\cos^2 \phi$  分布を仮定して解析した分子軸と偏光ベクトルが直交する場合の NO 分子の N1s 光電子の MF-PAD の極座標表示を第 3 章の図 3.28 に示す。

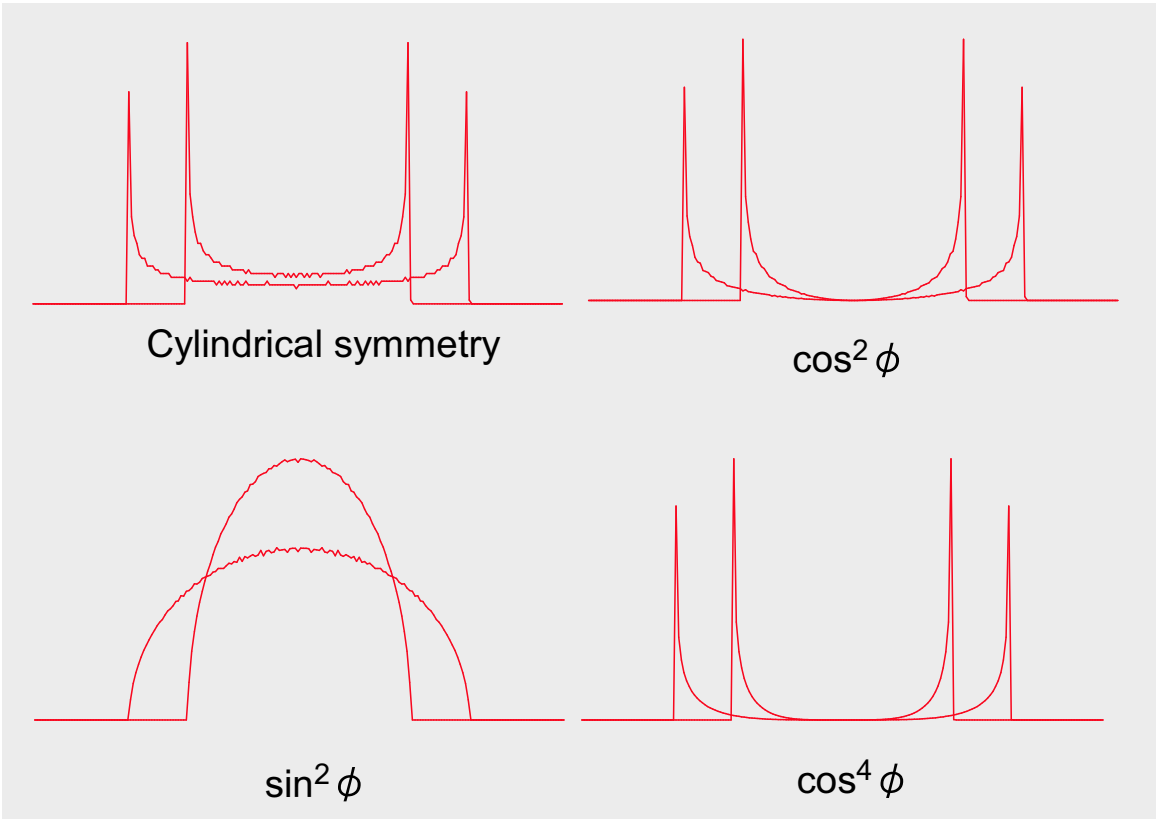


図 B.3 投影像の  $\phi$  依存性

## 付録 C

# リストデータ解析プログラム

Roentdek 社の TDC8 で記録された ListModeFile から検出粒子の 3 次元ベクトル 相関を決定するためにリストデータ解析プログラム”DLD.exe”を作成した。このプログラムでは 2 枚の PSD を使用した MF-PAD の決定を最終目的とするが、その過程で、それぞれの粒子の検出位置分布や解離イオン対の角度相関も計算する。ここで DLD.exe の Ver4.03 に関して、その使用法をまとめる。

### C.1 使用法

1. Dos プロンプトで DLD.exe を実行。その際に/Path/DLD.exe </Path/Conf.txt と記述することで、Conf(設定).txt のパラメータ (後述) を用いて解析する。
2. 1 度目の解析で List データ (.lmf) から中間ファイル (C.dat) を生成する。2 度目以降の解析ではこの中間ファイルを解析する。この操作では、データ再構成、コインシデンスの判断を行う。ノイズのみ、電子のみ、イオンのみのデータは解析には使えないので、この段階で捨てる。同時に TDC の値 (DLD で 4+1=5 個、Hex で 6+1=7 個) を、検出時刻 [t]、検出位置 [x,y,z] に変換する。検出器のオフセット、比例定数は解析パラメータなので、この段階では反映させない。この操作によって、ファイルサイズは 1/5 から 1/10 になり、解析時間も比例して短くなる。
3. 1 度目の解析で設定ファイル (Conf.txt) から、情報ファイル (i.dat) と変数ファイル (Par.dat) も同時に作成する。2 回目以降は基本的にこの 2 つの情報を用いて解析。変数を変えて解析をやり直す場合は i.dat、Par.dat を書き換える。それぞれのデータごとに i.dat、Par.dat を用意することで、その解析結果の解析情報を記録しておく。情報ファイル (i.dat) と変数ファイルの 2 つに分けた理由は変更の頻度による。情報ファイル (i.dat) には主に検出器

のパラメータや、イベント数など、解析によって変更することの少ない情報が入る。

4. 解析結果は **IgorTypeText(itx)** で出力する。開くと図が自動生成され、フィッティングも自動で行う。**Legendre** 関数、**Nondipolar** を含む関数でフィッティングを行うためには、関数の入ったファイル (**hosaka.ipf**) が **Igor** によって読み込まれてなくてはならない。**hosaka.ipf** を読み込むために、ショートカットを **Igor** フォルダの下 **IgorProcedures** フォルダにおく。関数がなくフィッティングができない場合でもデータ自体は読み込まれ、図は表示される。
5. 同時に結果ファイル (**R.dat**) と **Log** ファイルが生成される。

## C.2 各ファイルの内容

### C.2.1 設定ファイル (Conf.txt)

以下に設定ファイルの設定項目と具体例を示す。いくつかのパラメータに関しては後で説明を加える。

| 項目             | 典型的な値               | 説明                                    |
|----------------|---------------------|---------------------------------------|
| System         | C:/v401/system.txt  | System ファイルのパスと名前                     |
| Log            | F:/log04OctC2H2.txt | 記録するログファイルのパスと名前                      |
| WorkSpace      | F:/04Oct/C2H2/      | 中間ファイルを出力するフォルダ                       |
| Mode1          | 25                  | 後述                                    |
| Mode2          | 3                   | 後述                                    |
| NumFiles       | 8                   | 解析を行うファイルの数                           |
| ReConst        | 33                  | データ再構成のモード 後述                         |
| RistrHit       | 0                   | 解析に使用するヒット数を制限                        |
| LimitEvent     | 0                   | 解析に使用するイベント数を制限                       |
| CheckWidth(ch) | 20                  | データの同一性を判断するパラメータ                     |
| Sample         | 5                   | サンプル 後述                               |
| /////          | 検出器の情報              | Mode2 で検出器の数を決定<br>その数だけループをまわす       |
| HexFlag        | 0                   | 検出器の判断 0=DLD                          |
|                |                     | 0≠HEX 4 は 3 本全て使用                     |
| MCPCCh         | 10                  | MCP 信号のチャンネル番号                        |
| AnCh(X)        | 0 1                 | x1 x2 信号のチャンネル番号                      |
| AnCh(Y)        | 2 3                 | y1 y2 信号のチャンネル番号                      |
| AnCh(Z)        | 100 100             | z1 z2 信号のチャンネル番号<br>DLD のときは大きな数字を入れる |

| 項目          | 典型的な値                 | 説明                                   |
|-------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Aparatus(X) | -5.1 1                | x のオフセット 比例定数                        |
| Aparatus(Y) | -4.8 1.1              | y のオフセット 比例定数                        |
| Aparatus(Z) | 100 100               | z のオフセット 比例定数<br>DLD のときは大きな数字を入れる   |
| sumx        | 99 112                | x の TimeSum                          |
| sumy        | 90 101                | y の TimeSum                          |
| sumz        | 300 300               | z の TimeSum(DLD では用いない)              |
| /////       | ここまでが検出器の情報           |                                      |
| /////       | 検出器以外の信号              |                                      |
| NumExtCh    | 0                     | 検出器以外の信号のチャンネル数<br>単バンチ等で使用          |
| //////////  | TOF の情報               |                                      |
| NumTOF      | 2                     | TOF 信号で選別した画像の出力数                    |
| TOF         | 5000 28000 BG         | 0 は BG [start end] ラベル               |
| TOF         | 2877 2894 C2H2++      | 1 つめの領域は分子イオン                        |
| TOF         | 2894 2951 13CH+       | 2 以降は任意のイオン種                         |
| IonPos      | -4 10                 | 分子線の初期運動量と選別の幅 (X)                   |
| IonPos      | -13 4                 | 分子線の初期運動量と選別の幅 (Y)                   |
| TOFCh       | 0 30000               | TOF スペクトルを出力する範囲                     |
| TOFMass     | 0 50                  | TOF スペクトルを出力する範囲                     |
| MCPRec      | 26400 26500           | MCP 信号を出力する範囲                        |
| OutRange    | 0 60000 10            | MCP 以外の信号の出力範囲と縮小率                   |
| Mass1       | 13 2883               | 質量決定に用いる質量とチャンネル                     |
| mass2       | 25 4007               | 質量決定に用いる質量とチャンネル                     |
| BgFactor    | 0                     | Bg を引くかどうかの判断 0 は引く                  |
| Counter     | 200000                | 表示カウントを更新するイベント数                     |
| MaxeV       | 80 20                 | 運動エネルギーの校正                           |
| z/xy        | 0.9 11                | 最初のイオンの z/xy 比<br>イオンの価数の比の判断        |
| //////////  | イオン対の情報               |                                      |
| IonPair1    | 13 2883 2814 2934 CH+ | 質量 中心 始め 終わり ラベル                     |
| IonPair2    | 13 2883 2814 2934 CH+ | 質量 中心 始め 終わり ラベル                     |
| NumCent     | 1                     | イオン対の運動量の条件の数<br>1 のみ                |
| Centarea    | 0.5 10 1 12 300 10    | イオン対の運動量の条件<br>xyz の中心と幅 z は 300 が中心 |
| NumIonArea  | 4 2                   | 分子軸を指定する数<br>2 個ずつ 4 枚で表示            |
| IonArea     | 50 200 270 10 -20 20  | 分子軸の情報                               |
| IonArea     | 50 200 90 10 -20 20   | KER の範囲 面内角 面外角                      |

| 項目         | 典型的な値                    | 説明                       |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| IonArea    | 50 200 0 10 -20 20       | KER は最初から最後              |
| IonArea    | 50 200 180 10 -20 20     | 面内角は中心と幅                 |
| IonArea    | 50 200 45 10 -20 20      | 面外角は両端の値                 |
| IonArea    | 50 200 225 10 -20 20     |                          |
| IonArea    | 50 200 135 10 -20 20     |                          |
| IonArea    | 50 200 315 10 -20 20     |                          |
| NumRad     | 1                        | 電子画像で積算する範囲の数            |
| RadArea    | 78 84                    | 電子画像を積算する r の範囲<br>角度は固定 |
| ////////// |                          |                          |
| ConfCheck  | 9999                     | 設定ファイルの記入ズレを確認する         |
| ////////// |                          | 読み込むファイルの数だけループ          |
| File       | G:/04Oct06/04Oct0804.lmf | 解析するリストファイルのパス           |
| name       | 04Oct0804                | 解析済みファイルにつける名前           |

- **Mode1** 解析モードの選択 以下に示すオプションから解析モードを選択する
  - 1 List データから中間データをつくる
  - 2 中間データから MF-PAD を作成する
    - \* 21 i.dat、Par.dat ではなく、Conf.txt のパラメータで 2 の解析を行う
    - \* 25 複数の中間ファイルを一つの間中ファイルとして 2 の解析を行う
    - \* 26 複数のイオン対の組合せに関して 25 の解析を行う
  - 3 List データから中間データをつくり、MF-PAD も作成する
  - 4 List データを用いて、六角型検出器 (HEX) のパラメータ決定
  - 5 中間ファイルを用いて、四角型検出器 (DLD) のパラメータ決定
  - 6 TimeSum の位置依存性を確認する
  - 7 Img ファイルから角度分布を作成
- **Mode2** 解析対象の選択 以下に示すオプションから解析モードを選択する
  - 1 Single 1 枚の位置敏感検出器のデータから位置情報のみを抽出する。
  - 2 Single+T 1 枚の位置敏感検出器、及びトリガーから 3 次元情報を抽出する。
  - 3 Coincidence 2 枚の位置敏感検出器のデータから 3 次元情報を抽

出する。

- \* 31 ExtCh2 に信号が入力されたイベントに対してだけ、3 の解析を行う。
- 4 任意の 2 つのチャンネルの時間相関を表示
- ReConst データ再構成の程度を判断。10 の位が 1 つめの検出器 (電子、DLD)、1 の位が 1 つめの検出器 (イオン、HEX) の値である。
  - 0 MCP もアノードも再構成 (HEX に関しては 2 つ以上保障があるイベントのみ再構成)
  - 1 MCP のみ再構成
  - 2 アノードのみ再構成
  - 3 MCP もアノードも再構成 (HEX に関しては保障が 1 つのイベントまで再構成)
- Sample 試料の選択
  - 1 原子 原子の多価イオンと同時計測された光電子の角度分布を作成。
    - \* 11 複数のイオンに対して 1 の解析を行なう。
  - 3 2 体解離する分子 MF-PAD の解析を行う
  - 4 3 体解離する分子 解離イオンの核相関を決定する。
  - 5 3 体解離する分子 解離イオンの核相関に加えて、MF-PAD を決定する。

#### 四角型検出器 (DLD) のパラメータ決定

設定ファイルで **Model=5** と設定することで、中間ファイルから四角型検出器のパラメータ決定を決定するサブルーチン呼び出すことができる。このサブルーチンでは、光電子スペクトルの等エネルギー面が真円になる事を用い、x ワイヤーと y ワイヤーのオフセット、比例定数の比、の 3 つのパラメータを最適化する。具体的には、光電子画像から 10 度ごとに光電子スペクトルを作成し、ピーク立ち上がりの、平均値からのズレの 2 乗和が最小になるようにパラメータを最適化する。解離イオンのようにエネルギーが離散的でないものに対しては、このルーチンを使用することはできない。光電子画像の中心位置は分子イオンの初期運動量によってわずかに変化するが、このルーチンでは、全ての効果をこの 3 つのパラメータに押し込めている。本来、検出器パラメータはマスクパターン等を用いて独立に決定し、そこからのズレは別の装置関数として評価すべきであるが、現在はそのようなっていない。

### 六角型検出器 (HEX) のパラメータ決定

設定ファイルで **Model=4** と設定することで、**List** ファイルから六角型検出器のパラメータ決定を決定するサブルーチン呼び出すことができる。**Hex** では 3 本のワイヤのうちの 2 本を用いて位置 **X,Y** を決定することができる。この場合はどの 2 本を選ぶかで 3 通りの  $(X_1, Y_1)$ 、 $(X_2, Y_2)$ 、 $(X_3, Y_3)$  が与えられる。この 3 つの値は本来一致するはずの値であるが、六角型検出器の各ワイヤのオフセット 及び 比例定数が正確でない場合は一致しない。3 通りの方法で導出する  $(X_1, Y_1)$ 、 $(X_2, Y_2)$ 、 $(X_3, Y_3)$  の一致を基準にして、オフセット 及び 比例定数に関する最適化を行う。

パラメータ決定に用いる **List** ファイルは、検出器全面にわたって粒子の検出されたデータを用いる。イベント数が多いほど精度も上がるが、比例して時間もかかる。現在の環境では 100MB=250M イベント程度のデータが実用的である。**HEX** の検出器変数はオフセットが **x,y,z** の 3 個、比例定数の比が **y/x,z/x** の 2 個である。この 5 個のうち、独立に最適化で決定できるのは、オフセットのうち 1 つと比例定数のうち 1 つである。残りのオフセットの 2 つはここでは 0 に固定し、分子線の初期運動量に押し込めている。最後に残った比例定数のもう 1 つの比は **DLD** 同様に、マスクパターン、もしくは実験結果から最適すべきであるが、現在は、およそその値を用いている。**HEX** で測定している解離イオンはエネルギーが連続的で、**DLD** で使用した等エネルギー面を使用するルーチンは使用できないためである。マスクパターンを用いずに実験的に **HEX** のパラメータを決定していくためには、以下の 2 つの方法が考えられる。

- 運動量画像分光器の電極の極性を反転させ、**HEX** で光電子を検出する。この方法は、**DLD** で使用した等エネルギー面を使用するルーチンがそのまま使えるメリットがある。実験的には分光器部分是对称的な構造をしているため問題ないが、検出器にかかる電圧が変化すると、検出回路の再調整が必要となるデメリットもある。
- 解離イオン対のエネルギー和が持つ離散的な構造の再現を基準とする。解離イオン対のエネルギー和は **Auger** 終状態の電子状態と解離極限とのエネルギー差で決定される。離散的なエネルギーの **Auger** 終状態からの解離イオン対のエネルギー和の幅ができるだけ細くなることを指標にパラメータを最適化する。実験の条件を変えずに測定できるメリットがある。

### C.2.2 テキスト出力ファイル

テキスト出力したファイルの一覧を表 C.2 示す。

表 C.2 テキスト出力ファイル

|          |                  |                          |
|----------|------------------|--------------------------|
| C.dat    | 中間ファイル           | データ選別と再構成をしたデータ          |
| i.dat    | 情報ファイル           | MF-PAD 決定のパラメータ。変更の少ないもの |
| Par.dat  | 変数ファイル           | MF-PAD 決定のパラメータ。変更の多いもの  |
| R.dat    | 結果ファイル           | データごとの解析の記録 上書きせず追記する    |
| Log.txt  | ログファイル           | 全解析の記録 上書きせず追記する         |
| List.dat | Model=1,3 の解析で出力 | ヘッダー情報等を出力               |
| C100.dat | Model=1,3 の解析で出力 | 中間ファイルの最初の 100 イベントを出力   |

### C.2.3 解析結果ファイル

解析結果の出力ファイルの一覧を表 C.3 に示す。

表 C.3 解析結果ファイル

|           |             |   |
|-----------|-------------|---|
| U.itx     | Utility     | 出力 ヒット数分布や TimeSum 等の情報を含む<br>Model=1,3 でのみ出力 |
| A.itx     | Analysis 出力 | TOF、分子イオンで選別した光電子画像など                         |
| APAD.itx  |             | 分子イオンと同時計測した光電子の角度分布 など                       |
| A2D.itx   |             | TOF 選別した画像など                                  |
| P.itx     | Pair 出力     | 対を作成したイオンの運動量分布 運動量の和の分布                      |
| MFPAD.itx |             | イオン対で選別した光電子の画像                               |
| PPl.itx   |             | MFPAD 出力を Peeling 処理したもの                      |
| PAD.itx   |             | MF-PAD 出力から決定した角度分布とその極座標表示                   |
| IPAD.itx  |             | イオンの角度分布 不十分                                  |
| Img.itx   |             | 状態選別した光電子画像<br>これを用いて Model=7 で角度分布生成だけを行う。   |

### C.3 解析パラメータの決定

1. A.itx の TOF より、分子イオン (1 価と 2 価) の鋭いピークを用いて TOF スペクトルの帰属を行う。
2. A.itx の TOF より、対で検出する各イオンの TOF の範囲、中心を決定 中心はピークトップでなく質量で決定する。
3. 二価の分子イオンの画像より、分子線由来の粒子が持っている運動量を決定。同時にどの範囲までの運動量を持つイベントを採用するかを決定。この決定にはガウス関数によるフィッティングを用いる。現在は 1 つのガウス関数を使用しており、残留ガス成分の寄与が入るため、最終的には目で見て範囲を微調整している。2 つのガウス関数でのフィッティングに変更し、フィッティング値をそのまま使えるように変更予定。
4. APAD.itx にある二価の分子イオンと同時計測された光電子画像より、光電子の積分チャンネル範囲を決定する。
5. 各イオンの実験室系における運動量を決定し、そこから分子座標系での運動量に変換する。この操作には先ほど決定した分子イオンの運動量を用いる。
6. 各イオンの分子座標系における運動量を足し、その値の分布を表示させる。この分布は採用した初期運動量分布に対応し、一定の分布をもつ。この分布をフィッティングして、採用する分子イオン対を決定する。こちらはフィッティング値をそのまま用いる事ができる。2 つの粒子の運動量和であり、残留ガス由来のピークと分子イオン由来のピークの差が 2 倍になるためである。
7. 前記の運動量保存則を満たしたイオン対に対して、分子の放出方向を決定する。放出方向選別の条件は変数ファイルで決定した KER、面内分布、面外分布で行う。
8. R.dat に光電子スペクトルの等エネルギー面の真円からのズレが記録されている。この値は現実には光電子の運動エネルギーやイオンの初期運動量で若干変動する。この値が大きい場合は、その条件で Mode1=5 を行い、DLD の検出器パラメータを決定しなおす。本来はこの歪は検出器パラメータとは独立な事象であるが、ここでは便宜上検出器パラメータに押し込めている。

## 付録 D

# 角度分解 光電子・解離イオン同時計測法

分子座標系での内殻光電子角度分布を測定するための手法として、角度分解光電子光イオン同時計測法 (Angle-resolved photoelectron photoion coincidence; ARPEPICO) が用いられてきている。第 3 章にて述べたように、ARPEPICO 法はある立体角に放出された荷電粒子を検出しているため、測定効率に関しては全立体角型の CO-VIS 測定に及ばない。しかし、荷電粒子の検出のための分析器は既存の技術を利用することができるため、効率を考慮しなければ、高いエネルギー分解能を達成できる。

ここでは、第 5 章および第 6 章の実験に用いた光電子分析器およびデータ収集システム・データ解析について記述しておく。それらの装置を用いて、内殻光電離において振動準位を分離した MFPAD (Vibrationally-resolved MFPAD; VR-MFPAD) を実現した<sup>5</sup>。

### D.1 45° 入射平行平板型分析器の改良

従来用いてきた 45° 入射平行平板型分析器の改良を行った。改良は、afocal zoom 静電レンズと 2 次元位置敏感型検出器の採用である。改造後の 45° 入射平行平板型分析器の形状を、図 D.1 に示す。

#### D.1.1 Afocal zoom 静電レンズ

分析器の性能を発揮するためには、荷電粒子を分析器へと導く静電レンズが重要である。平行平板型分析器の分解能は、偏向部の分散距離と入射・出射スリット幅

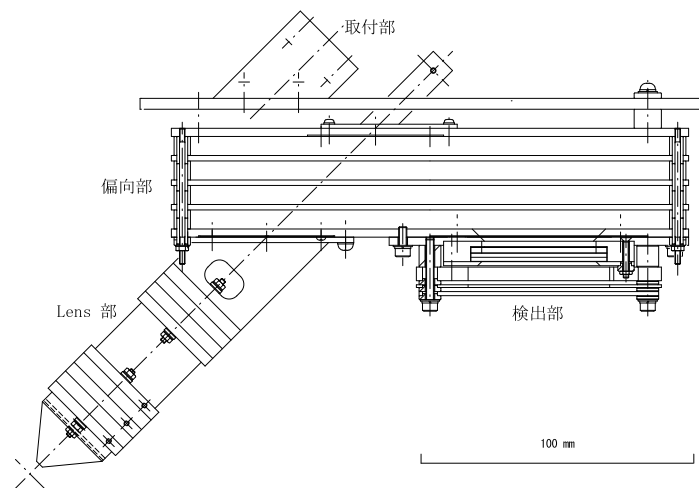


図 D.1 改造後の 45° 入射平行平板型分析器の図面

により決まる。分析器の大きさに制約があるとき、分解能の絶対値を上げるためには、スリットの幅を狭め・パスエネルギーを下げる必要がある。静電レンズを用いて、荷電粒子をある初期運動エネルギーから設定したパスエネルギーへと減速させ、要求されるスポットサイズ・発散角に集光させる。従来用いていた 3 素子の円筒レンズでは、大きな減速比を作用させたとき、要求されるスポットサイズ・発散角を満たすことができなかった。そこで、Heddle の提案した **afocal zoom** 静電レンズ<sup>72</sup>を採用し、従来より高いエネルギー分解能での測定を実現させた。図 D.2 に、実装したレンズの図面を示している。

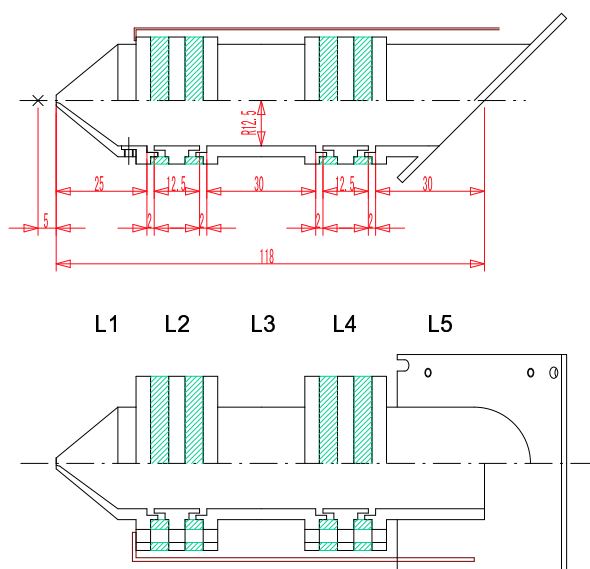


図 D.2 製作した afocal zoom 静電レンズの図面

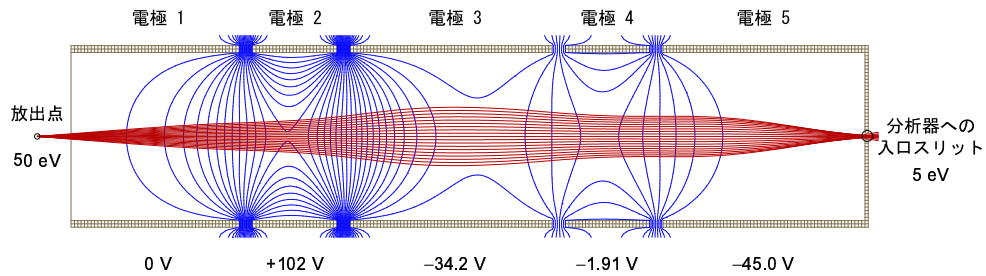


図 D.3 製作した afocal zoom 静電レンズのシミュレーション。 $\pm 5^\circ$  に放出された運動エネルギー 50eV の荷電粒子を 5 eV まで減速し、集光させた例を示している。各素子の下には電圧の値を示した。

採用した afocal zoom 静電レンズは、5 素子にて構成され、対称なレンズ作用を持つことに特徴がある。対象とする運動エネルギーとパスエネルギーを設定したとき、レンズ作用は 1 つのパラメータで記述され、多素子のレンズとしては扱いやすい。装置の大きさの制約により、レンズ形状は理想的な形状になっていない。その形状は、レンズ径  $D = 25\text{mm}$  であり、 $1.2D-0.08D-0.5D-0.08D-1.2D-0.08D-0.5D-0.08D-1.2D$  と記述される。Heddle の論文で示された zoom レンズ曲線には表現されていない形状のため、静電光学系のシミュレーション用コード SIMION を用い、レンズパラメータを決定した。シミュレーションの例を図 D.3 に示している。

### D.1.2 2次元位置敏感型検出器

2次元位置敏感型検出器として、和歌山高専 溝川教授らにより開発されたキャパシタ結合バックギャモン型検出器<sup>73</sup>を採用した。検出器の概念図を図 D.4 に示している。

MCP により増幅された電子のなだれが検出器表面に到達する。検出器表面は、

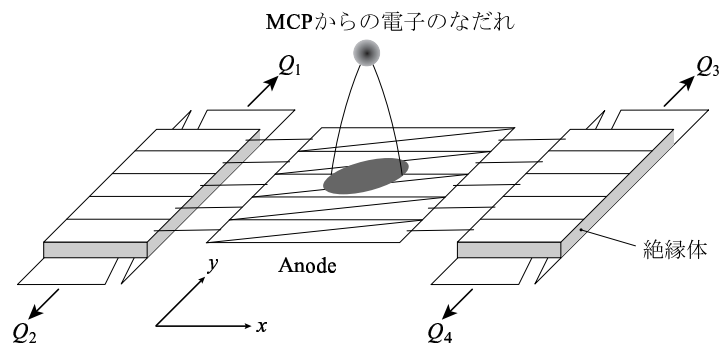


図 D.4 キャパシタ結合バックギャモン型検出器の概念図<sup>73</sup>

バックギャモンゲーム盤のような形状をしており、電子なだれの当たった Anode の面積に応じて、電荷が流れる。両端には絶縁体をはさみ、キャパシタで結合した電極があり、ここでもキャパシタに応じた電荷が流れていく。こうして 4 つの電極へ分割された電荷が流れることになる。それぞれの電極に流れた電荷を  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$  と表すと、検出器表面上での電子なだれの重心が以下の式により得られる。

$$x = \frac{Q_3 + Q_4}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}, \quad y = \frac{Q_1 + Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4} \quad (\text{D.1})$$

式 (D.1) に基づき、アナログ演算回路により得られる  $x, y$  出力が位置情報となる。実際の演算では、ORTEC 社製の Dual Sum & Inverter 回路を組み合わせることにより実現した。

## D.2 データ収集システム

データ収集システムには、芝浦工大の吉野教授らにより開発された MENplus システム<sup>74</sup>を採用した。ハードウェアは、Coincidence PCI カードと ADC ブリッジにより構成されている。同時性判断の分解能 20 ns および許容イベント数 200k event/sec が実現されている。これらを Windows NT ベースの OS を載せた PC にインストールして用いる。ダイナミックモニターを備えたデータ収集のプログラムにより制御する。データはリスト形式により蓄えられる。

ARPEPICO 測定では、光電子に関して「2 次元情報 + 時刻」の情報を、光イオンについて「時刻」の情報を MENplus システムにより記録した。ダイナミックモニターは、すべての情報を実時間で完全には処理できない。このため、次節で述べるように、リスト形式で蓄えられたデータを解析した。

## D.3 解析プログラム

### リストデータの構造

MENplus システムで出力される List データは、それぞれのイベントを 8Byte で記述する。始めの 3Byte が位置の情報を示し、後の 5Byte が検出時刻の情報を記述する。第 8Byte の第 6bit が 0 であれば電子のイベントであり、1 であればイオンの情報である。List データの例を表 D.1 に示す。表 D.1 では、3 つ目のイベントと 5 つ目のイベントで第 8Byte の第 6bit が 1 になっている。そのイベントはイオンの情報であり、位置情報が記録されていない。データ構造としては位置 X, Y の情報はそれぞれ  $4096(2^{12})$  まで分割可能で、本測定では  $512(2^9)$  個に分割している。こ

表 D.1 List データの例

|   | 1Byte | 2Byte | 3Byte | 4Byte | 5Byte | 6Byte | 7Byte | 8Byte |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 245   | 112   | 21    | 2     | 97    | 200   | 78    | 32    |
| 2 | 49    | 129   | 18    | 36    | 212   | 223   | 78    | 32    |
| 3 | 0     | 0     | 0     | 145   | 231   | 223   | 78    | 96    |
| 4 | 142   | 97    | 15    | 184   | 181   | 1     | 79    | 32    |
| 5 | 0     | 0     | 0     | 90    | 182   | 1     | 79    | 96    |
| 6 | 20    | 129   | 18    | 168   | 151   | 20    | 79    | 32    |
| 7 | 51    | 193   | 14    | 183   | 108   | 32    | 79    | 32    |

表 D.2 解析データの例

|   | 位置 (X) | 位置 (Y) | 時刻         |
|---|--------|--------|------------|
| 1 | 245    | 245    | 1321754882 |
| 2 | 305    | 305    | 1323291684 |
| 3 | 0      | 0      | 1323296657 |
| 4 | 398    | 398    | 1325512120 |
| 5 | 0      | 0      | 1325512282 |
| 6 | 276    | 276    | 1326749608 |
| 7 | 307    | 307    | 1327525047 |

のリストデータを変換した時刻と位置の情報を表 D.2 に示す。

### リストデータ解析プログラムの概要

表 D.2 のような構造のリストデータに対し、以下の手順を用いて、特定のイオンと同時計測された光電子画像を作成する。まずは、電子の検出時刻を **timeA**、イオンの検出時刻を **timeB** とし、その時間差 (TOF) を計算する。この場合は 2 番目に検出された電子と 3 番目に検出されたイオンの時間差が 4973、4 番目に検出された電子と 5 番目に検出されたイオンの時間差が 162 である。この値が設定した範囲 (ROI) を満たす場合、その位置情報 (X, Y) を 2 次元行列に記録する。現時点のプログラムでは **timeA** と **timeB** は上書きする設定であり、1 番目に検出された電子と 3 番目に検出されたイオンの時間差や、2 番目に検出された電子と 5 番目に検出されたイオンの時間差は計算しない。この方法ではイベント数の増加によって偽コ

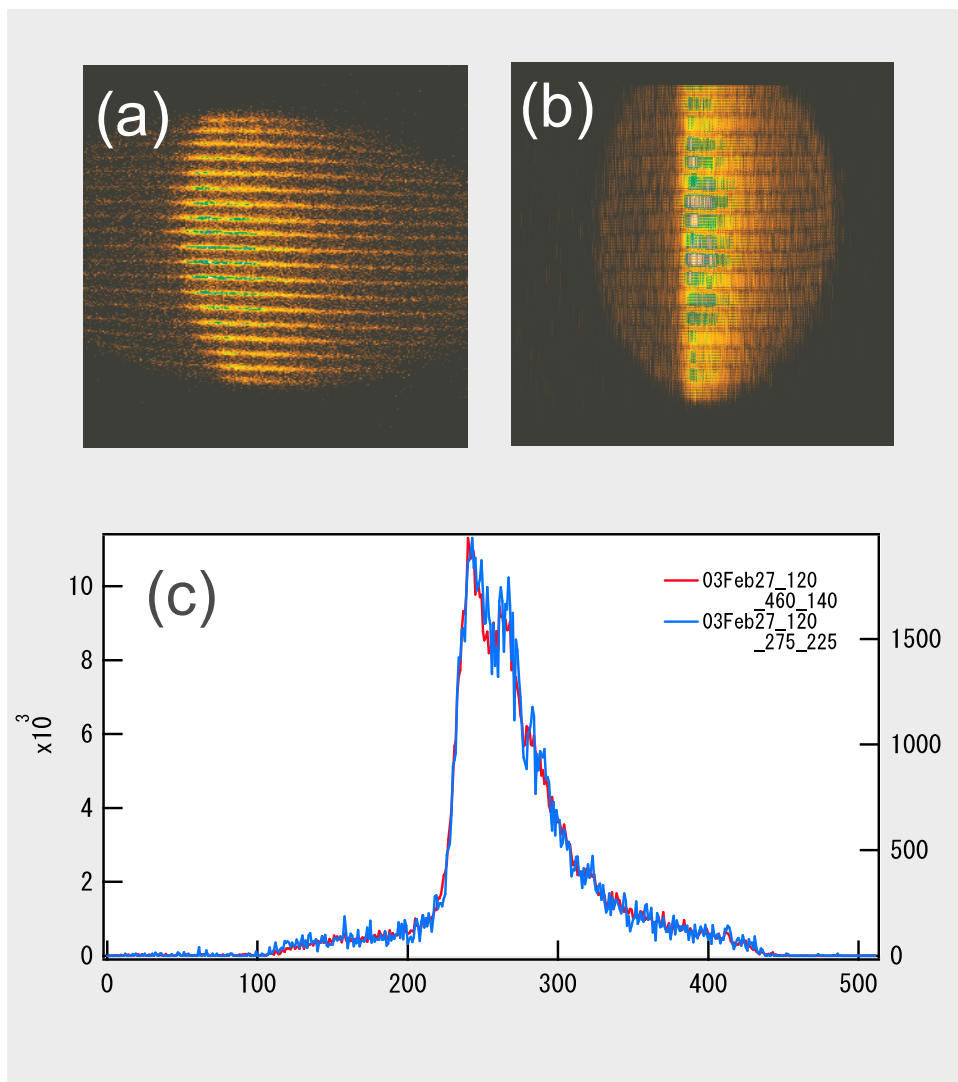


図 D.5 光電子の (a) 運動量画像と (b) 補正した画像 及び光電子スペクトル。

インシデンスの信号が増すと、対で検出された信号を正しく評価できなくなる。高イベント数に対応するためには、**timeA** と **timeB** を一定の時間保存し、それらの組合せを評価するように書き換える必要がある。平行平板型の電子エネルギー分析器で分散させた光電子の運動量画像では、図 D.5(a) に示すように等エネルギー面は円弧状に検出される。横縞は平行平板型の電子エネルギー分析器によるメッシュの影である。この円弧の曲率と反応体積の大きさを評価して、等エネルギー面が縦にそろったようにした画像が図 D.5(b) である。この画像から作成した光電子スペクトルを図 D.5(c) に示す。この光電子スペクトルをフィッティングすることにより、それぞれの状態の強度を算出する。フィッティングには、PCI 効果と振動励起を考慮した数値関数を用いた<sup>75</sup>。

### リストデータ解析プログラムの使用法

同時計測の判断と光電子スペクトルの作成を行なうプログラム **PSD.exe** と、様々な角度で測定した全ての光電子スペクトルのフィッティングにより、**MF-PAD** を作成するプログラム **PAD.exe** を製作した。

**PSD.exe** では、それぞれのリストデータから以下の 5 つのファイルを出力する

- 光電子画像とその補正した画像を含む **I.itx**。
- TOF と光電子スペクトル、信号強度情報を含む **S.itx**。
- **S.itx** からグラフ化に用いる部分を取り除いた **SS.txt**。
- リストデータの最初の 100 行を出力する **L.txt**。
- リストデータの最初の 100 行を時刻と位置に変換して出力する **C.txt**。

**PAD.exe** はそれぞれのデータに最適化した **Igor** ファイル **Ana.itx** を出力し、フィッティングとグラフの作成は **Igor** で行なう。出力された **Ana.itx** を実行するためには、規格化条件の記述された **count.itx** が展開され、フィッティング関数の記述された **hosaka.ipf** のパスが通っている必要がある。

## D.4 ARPEPICO 測定の実例

実験には図 D.6 に示すように 2 台の 45° 入射平行平板型アナライザーを用いた。1 台は、光電子用であり、上述したように高いエネルギー分解能にて測定できるよう改良したものである。これは、光軸を中心として **dipole** 平面で回転できるようにしてある。もう 1 台は、光イオン用であり、従来から用いてきたアナライザーである。その検出軸は、偏光面に対して 0° 方向に配置した。このような配置により、平行遷移 ( $\Delta = 0$ ) チャンネルの **MFPAD** を測定することができる。つまり、0° 方向の光イオン検出により平行遷移であることが特定され、光電子用のアナライザーの検出方向によりその分子軸に対して放出される光電子の角度が特定される。

**CO** 分子の **C1s** 光電離過程を振動準位を分離して測定したデータの例を、図 D.7 に示す。(b) から (d) そして (c) から (d) を差し引くことにより、真のコインシデンス光電子スペクトルが得られる。そのようにして得られる光電子スペクトルの振動微細構造のピーク強度を、フィッティングにより得る。光電子アナライザーの角度を変えた配置での測定を行い、それらの信号強度を規格化することにより **MFPAD** が得られる。

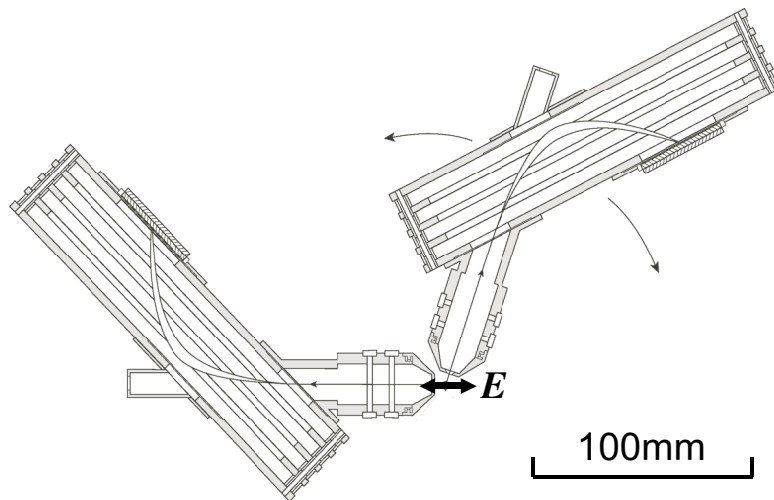


図 D.6 角度分解光電子・解離イオン同時計測装置

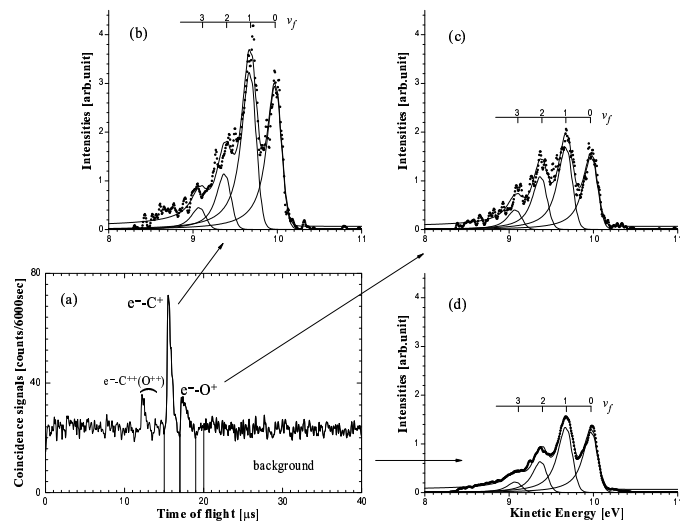


図 D.7 同時計測された高分解能光電子スペクトルの例<sup>5</sup>。CO 分子の C1s 光電離過程の結果。(a) TOF スペクトル。(b)-(d)  $C^+$  の飛行時間領域および  $O^+$  の飛行時間領域、バックグラウンド領域のコインシデンス光電子スペクトル。コインシデンス光電子スペクトルには、C1s イオン化状態における振動準位 ( $v_f$ ) が観測されている。

## 参考文献

- [1] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, *J. Electron. Spectrosc.* **142**, 295 (2005).
- [2] 伊藤健二, 放射光 **14**, 35 (2001).
- [3] 繁政英治, 柳下明, 日本物理学会誌 **50**, 27 (1995).
- [4] K. Hosaka, J. Adachi, M. Takahashi, and A. Yagishita, *J. Phys. B*, **37**, L49 (2004).
- [5] J. Adachi, K. Hosaka, S. Furuya, K. Soejima, M. Takahashi, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001(2003); *J. Electron. Spectrosc.* **137**, 243 (2004).
- [6] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B*, **35**, 3801(2002); S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 063003(2002).
- [7] J. Adachi, S. Motoki, N. A. Cherepkov and A. Yagishita, *J. Phys. B* **35**, 5023(2002).
- [8] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B* **33**, 4193(2000).
- [9] N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 4213(2000).
- [10] N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 250(2000).
- [11] K. Ito, J. Adachi, Y. Hikosaka, S. Motoki, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 46(2000).
- [12] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 527 (2000).
- [13] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622(1998).

- [14] A. A. Pavlychev, N. G. Fominykh, N. Watanabe, K. Soejima, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3623(1998).
- [15] N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, A. Yagishita, N. G. Fominykh, and A. A. Pavlychev, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4910(1997).
- [16] E. Shigemasa, T. Hayaishi, K. Okuno, A. Danjo, K. Ueda, Y. Sato, and A. Yagishita, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 495 (1996).
- [17] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359(1995).
- [18] P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **28**, 2643 (1995).
- [19] 本論文 第 7 章.
- [20] 本論文 第 8 章.
- [21] 穂坂綱一, 東京大学大学院理学系研究科修士論文 (2001).
- [22] 元木創平, 東京大学大学院理学系研究科博士論文 (2001).
- [23] A. V. Golovin and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B*, **35**, 3191(2002).
- [24] A. V. Golovin, V. V. Kuznetsov, and N. A. Cherepkov, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **16**, 363 (1990); *Z. Phys. D* **24**, 371(1992).
- [25] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. P. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, A. Staudte, M. Schöffler, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 083002 (2004).
- [26] Th. Weber, A. O. Czasch, O. Jagutzki, A. K. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, s. Daveau, A. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, R. Diez Muino, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Nature* **431**, 437,(2004); Th. Weber, A. O. Czasch, O. Jagutzki, A. K. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, J. Feagin, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, s. Daveau, A. L. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163001(2004).
- [27] T. Janke, A. O. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käs, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163401(2004).
- [28] T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Landers, Th. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233002 (2003).
- [29] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balser, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O.

- Hohn, M. Schöffler, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Díez Muiño, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, M. H. Prior, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153003 (2003).
- [30] T. Jahnke, Th. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073002 (2002).
- [31] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner, *J. Phys. B* **34**, 3669(2001).
- [32] A. Landers, Th. Weber, I. Ali, A. Cassimi, M. Hattass, O. Jagutzki, A. Nauert, T. Osipov, A. Staudte, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, R. R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 013002(2001).
- [33] R. Dörner, H. Bräuning, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Achler, R. Moshhammer, J. M. Feagin, T. Osipov, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, J. H. McGuire, M. H. Prior, N. Berrah, J. D. Bozek, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5776 (1998).
- [34] R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley and M. A. Van Hove, *J. Phys. B* **35**, L359(2002).
- [35] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver, and D. Dowek, *J. Phys. B* **36**, 4683 (2003).
- [36] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Dowek, C. Alcaraz, L. Nahon, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **118**, 9653 (2003).
- [37] M. Lebech, J. C. Houver, A. and D. Dowek, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866(2002).
- [38] A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, A. V. Golovin, M. Lebech, D. Dowek, P. Lin, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **117**, 8368 (2002).
- [39] O. Gessner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P.-M. Guyon, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 193002 (2002).
- [40] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **65**, 020702 (2002).
- [41] A. Lafosse, J. C. Brenot, A. V. Golovin, P. M. Guyon, K. Hoejrur, J. C. Houver, M. Lebech, and D. Dowek, *J. Chem. Phys.* **114**, 6605 (2001).

- [42] A.Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, D. Dowek, Phys. Rev. Lett. **84**,5987(2000).
- [43] O. Gessner, F. Heiser, N. A. Cherepkov, B. Zimmermann, and U. Becker, J. Electron Spectrosc. **101-103**, 113 (1999)
- [44] A. V. Golovin, F. Heiser, C. J. K. Quayle, P. Morin, M. Simon, O. Gessner, P.-M. Guyon, and U. Becker, Phys. Rev. Lett. **79**, 4554 (1997).
- [45] F. Heiser, O. Gessner, J. Viehhaus, K. Wieliczek, R. Hentges, and U. Becker, Phys. Rev. Lett. **79**, 2435 (1997).
- [46] P. M. Guyon, A. V. Golovin, C. J. K. Quayle, M. Vervloet, and M. Richard-Viard, Phys. Rev. Lett. **76**, 600(1996).
- [47] A. De Fanis, M. Oura, N. Saito, M. Machida, M. Nagoshi, A. Knapp, J. Nickles, A. Czasch, R. Dörner, Y. Tamenori, H. Chiba, M. Takahashi, J. H. D. Eland and K. Ueda, J. Phys. B **37**, L235(2004)
- [48] N. Saito, A. De Fanis, K. Kubozuka, M. Machida, M. Takahashi, H. Yoshida, I. H. Suzuki, A. Cassimi, A. Czasch, L. Schmidt, R. Dörner, K. Wang, B. Zimmermann, V. McKoy, I. Koyano and K. Ueda, J. Phys. B **36**, L25(2003).
- [49] A. De Fanis, N. Saito, A. A. Pavlychev, D.Yu. Ladonin, M. Machida, K. Kubozuka, I. Koyano, K. Okada, K. Ikejiri, A. Cassimi, A. Czasch, R. Dörner, H. Chiba, Y. Sato, K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **89**, 023006(2002).
- [50] P. Downie and I. Powis, Phys. Rev. Lett. **82**, 2864 (1999).
- [51] I. Powis, Chem. Phys. **201**, 189 (1995).
- [52] K. L. Reid, and I. Powis, J. Chem. Phys. **100**, 1086 (1994).
- [53] M. Takahashi, J. P. Cave, and J. H. D. Eland, Rev. Sci. Instrum. **71**, 1337(2000).
- [54] Y. Hikosaka, J. H. D. Eland, T. M. Watson and I. Powis, J. Chem. Phys. **115**, 4593 (2001).
- [55] V. Schmidt, Electron spectrometry of atoms using synchrotron radiation (New York : Cambridge University Press , 1997).
- [56] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedin, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, O. L. Werme, R. Manne, and Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [57] A. T. J. B. Eppink S. Wu and B. J. Whitaker, "Reconstruction methods "Chapter 3, in "Recent Advances in Chemical Reaction Dynamics", World Scientific Singapore (2003).
- [58] U. Hergenhahn, J Phys. B **37**, R89 (2004).
- [59] U. Hergenhahn, O. Kugeler, A. Rudel, E. E. Rennie, and A. M. Bradshaw, J

- Phys. Chem. A **105**, 5704 (2001).
- [60] H. M. Köppe, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, J. Electron Spectrosc. **75**, 97 (1995).
- [61] B. Kempgens, K. Maier, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, M. N. Piancastelli, U. Hergenhahn and A. M. Bradshaw, J Phys. B **30**, L741 (1997).
- [62] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **79**, 998 (1997).
- [63] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **79**, 3617 (1997).
- [64] J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, L. J. Sathre, J. True, and T. D. Thomas, Phys. Rev. A **57**, 157 (1998).
- [65] A. P. Hitchcock, S. Johnston, T. Tyliczszak, C. C. Turci, M. Barbatti, A. B. Rocha and C. E. Bielschowsky, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phonom. **123**, 303 (2002).
- [66] K. P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, New York : Van Nostrand , c1979.
- [67] K. C. Prince, L. Avaldi, M. Coreno, R. Camilloni and M. de Simone, J. Phys. B, **32**, 2551 (1999).
- [68] A. J. R. Heck, D. W. Chandler, Annu. Rev. Phys. Chem. **46**, 335 (1995).
- [69] In Research in Chemical kinetics, eds. R. G. Compton, and G. Hancock, (Elsevier, Amsterdam, 1993), vol.1, p.307.
- [70] C. Bordas, F. Pauling, H. Helm, and D. L. Huestis, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2257(1996).
- [71] J. Winterhalter, D. Maier, J. Hornerkamp, V. Schyja, and H. Helm, J. Chem. Phys. **110**, 11187(1999).
- [72] D. W. O. Heddle, J. Phys. **E4**, 981 (1971).
- [73] T. Mizogawa, H. Shiromaru, M. Sato, and Y. Ito, Int. J. Mass Spectrom. **215**, 141 (2002).
- [74] M. Yoshino, M. Endo, T. Shino, H. Suzuki, T. Wagatsuma, N. Tanaka, A. Danjo, and Y. Itoh, At. Coll. Res. Jpn. **24**, 132 (1998).
- [75] M. Yu. Kuchiev, and S. A. Sheinerman, Sov. Phys. JETP, **63**, 986 (1986); G. B. Armen, J. Tuikki, T. Aberg, and B. Crasemann, Phys. Rev. A. **36**, 5606 (1987).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導を頂いた物質構造科学研究所の柳下明教授に深く感謝いたします。柳下教授には放射光光源を用いた研究手法について基礎から教えていただき、分子の光電離ダイナミクスの面白さを教えていただきました。本研究を進めるうえで常に適切な助言をいただいたこと、心よりお礼申し上げます。

物質構造科学研究所の足立純一助手には、装置開発から実験、解析に至るまで全ての研究に協力していただいたのみならず、学生生活においても大変お世話になりました。心から感謝しています。柳下研究室の **OB** である元木創平さんには、つくばでの研究生生活を始めるにあたり、研究から生活に至るまで幅広く支えていただきました。深く感謝しています。

柳下研究室に滞在しておられた **N. A. Cherepkov** 教授と **A. V. Golovin** 教授には、多くの有益な議論をしていただきました。また、東京大学の寺本君には多くの実験に協力してもらいました。ありがとうございます。

東北大学の高橋正彦助教授と渡辺昇助手には、位置敏感検出器を用いた実験や解析について教えていただき、実験も手伝っていただきました。また、新潟大学の副島浩一助教授と古屋君には、多くの時間をさいて実験に協力していただきました。ありがとうございます。

分子科学研究所の小杉信博教授には、開殻分子の電子状態について詳しく教えていただきました。深く感謝しています。**Texas A&M** 大学の **Lucchese** 教授と **Lin** さんには **NO** 分子の **N1s** 光電子の角度分布を計算してもらいました。また、千葉大学の嶋崎さんには **CO<sub>2</sub>** 分子の **O1s** 光電子の角度分布を計算してもらいました。ありがとうございます。

**Roentdek** の **Ottmar** さんにはフランクフルトで位置敏感検出器の使い方を教えていただきました。また、データ取り込みソフトウェアについては **Klaus** さんに、解析プログラムについては **Achim** さんに相談にのってもらいました。多くのトラブルに迅速に対応していただき、深く感謝しています。

本研究は高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 (**Photon Factory**) にて行いました。**PF** のスタッフ、研究員、ならびに総研大の皆様には研究を進めていくうえで多くのご支援をいただきました。心より感謝しています。また、日本育英会には奨学金を貸与していただき、**COE** プログラムには **RA** に採用していただきました。感謝しています。

最後に、物心両面で多大なる援助をしていただいた両親には心から感謝しています。本当に長い間ありがとうございました。