

学位論文

二原子分子・直線三原子分子の内殻光電離における
形状共鳴ダイナミクスの研究

平成13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

元木 創平

二原子分子・直線三原子分子の内殻光電離における
形状共鳴ダイナミクスの研究
元木 創平

目次

第 1 章 序論

1.1	はじめに	2
1.2	光電離ダイナミクス	2
1.3	内殻励起・電離過程	3
	π^* 励起	5
	Rydberg 系列	5
	2 電子励起状態	6
	形状共鳴	6
1.4	光電離における形状共鳴	8
	散乱理論の解釈	9
	分子軌道理論の解釈	9
1.5	形状共鳴の多重散乱理論による解釈	11
1.6	内殻形状共鳴の研究の現況	12
1.7	本研究の概観	14
	参考文献	16

第 2 章 配向分子からの光電子の角度分布の理論

2.1	光電子の角度分布の一般式	28
2.2	一般式の本実験配置への適用	29
	特別な実験配置での場合の FMPAD の例	32

第 3 章 実験

3.1	はじめに	34
3.2	分子配向の測定原理	35
3.3	実験装置・方法	36
3.4	同時計測回路	39
3.5	同時計測データの処理	40
3.6	対称性分離スペクトルの原理	45
	参考文献	47

第 4 章 解析方法

4.1	光電子エネルギー分析器の取込立体角補正	50
4.2	ダイナミカルパラメータを求める手続きの方法	53
	参考文献	55

第 5 章 N_2 分子の $2\sigma_g$ 光電離における形状共鳴メカニズム

5.1	序論	58
5.2	実験方法	59
5.3	結果	61
5.4	まとめ	66
	参考文献	67

第 6 章 CO 分子の内殻光電離に関する完全実験

6.1	序論	70
6.2	実験方法	70
6.3	配向分子からの光電子の角度分布の記述	71
	分子軸と電気ベクトルが平行な場合 (平行遷移)	71
	分子軸と電気ベクトルが垂直な場合 (垂直遷移)	74
6.4	解析方法	75
6.5	Cooper 極小の記述	76
6.6	結果	78
6.6.1	C 1s 光電子の角度分布	78
	平行遷移 ($C\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$)	78
	垂直遷移 ($C\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\pi$)	80
6.6.2	C 1s 光電離の電気双極子	
	遷移行列要素と位相差の決定	82
	平行遷移 ($C\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$)	82
	垂直遷移 ($C\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\pi$)	86
6.6.3	O 1s 光電子の角度分布	88
	平行遷移 ($O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$)	88
	垂直遷移 ($O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\pi$)	90
6.6.4	O 1s 光電離の電気双極子	
	遷移行列要素と位相差の決定	91
	平行遷移 ($O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$)	91
	垂直遷移 ($O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\pi$)	95
6.7	まとめ	96

参考文献	97
第 7 章 CO ₂ 分子の C 1s 光電離における σ_u 形状共鳴メカニズムの解明	
7.1 序論	100
7.2 実験	100
7.3 結果および考察	101
7.4 まとめ	110
参考文献	111
第 8 章 OCS 分子の C 1s 光電離における σ 形状共鳴の原子効果	
8.1 序論	114
8.2 実験	114
8.3 結果および議論	115
8.4 まとめ	122
参考文献	123
第 9 章 OCS の炭素、酸素および硫黄 K 殻対称性分離光吸収スペクトル	
9.1 序論	126
9.2 実験方法	127
9.3 結果および議論	127
9.3.1 C, O および S の 1s 励起スペクトルの全体像	127
9.3.2 C, O および S $1s \rightarrow 4\pi^*$	129
9.3.3 C $1s \rightarrow \text{Rydberg}/10\sigma^*$ 励起	131
9.3.4 O $1s \rightarrow \text{Rydberg}/10\sigma^*$ 励起	133
9.3.5 S $1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起	136
9.4 まとめ	137
参考文献	138
第 10 章 まとめ	142
謝辞	144

第 1 章

序論

第 1 章 序論

1.1 はじめに

光と分子の相互作用により引き起こされる基礎過程の解明は、分子科学における重要な課題である。その現象の 1 つに光電離があり、様々な分光に利用されている。光電離過程を研究するのに最も有力である光電子分光法は、物質の電子的構造を調べるための欠かせない手段になっている。それにもかかわらず、分子の光電離過程で放出される電子に注目し、その動的挙動についての研究は多くない。

放射光・レーザー光の技術が進展し、原子分子の光電離ダイナミクスの研究が行われるようになってきた。しかし、分子の光電離ダイナミクスについて未解明の部分が多く残されている。つまり、比較的低い運動エネルギー ($< 50 \text{ eV}$) を持つ光電子の振る舞いの詳細については明らかにされていない。

本研究では、基本的な直線分子の内殻および深い価電子殻の励起・電離過程を対象とし、電子放出の動的過程について注目して研究を行った。特に、分子の作る異方的な静電ポテンシャル場による放出電子の共鳴現象、いわゆる“形状共鳴”に注目した。また、関連する内殻励起スペクトルについて考察した。

1.2 光電離ダイナミクス [1, 2]

近年、放射光・レーザー光の技術が進展し、分子の光電離過程について動的な観点からの研究が目覚ましい進展を遂げている。分子の光電離過程を理解するため、光励起の間に起きている過程およびその結果として異方的な分子場の影響を受けながら飛び出していく光電子について、物理的な考察を深める必要がある。すなわち、光電離断面積および光電子分岐比・角度分布、そして分子座標系における光電子角度分布などで観測される種々の物理量を基に議論を深めていかなければならない。

分子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 [3] の研究の考え方を反映している。その原子の光電離ダイナミクスの研究において、多くの鍵となる考えが発達してきている。例えば、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、そして実験的技術がある。しかし、光電離の問題を分子の観点により考察するためには、さらなる基本となる考えや技術が必要となる。特に、多中心的な分子場の異方性および回転振電モード間の相互作用を考える必要がある。

分子光電離ダイナミクスの研究においてこれまで多くの成果を挙げているアプローチや手法を、*Dehmer* らは大きく 3 つのステージに分類している [1]。第 1 の分類は、VUV から X 線領域までの幅広く全光電離断面積を様々な手法により測定するアプローチである [4, 5]。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考察することができる刺激的な新しい情報が提供されてきている。第 2 の分類は、基本的な分子の光電離断面積スペクトルに現れる構造 [6 – 17] の詳細についての研究である。そのようなスペクトル構造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 [18-109]。第 3 の分類に、実験的な進歩がある。特に、強力なシンクロトロン放射光源の技術的進展により、気相中にある原子・分子の 3 重微分断面積の測定が可能になってきている [18, 110 – 175]。これにより、光電子を 3 つの独立な変数の関数として測定できる。つまり、励起波長・光電子エネルギー・光電子放出角を変数とした測定である。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解析することにより、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。

最近になり、実験技術の進展により、*Dehmer* および *Dill* が理論的な検討を重ねてきた空間配向分子からの光電子角度分布 [3] (分子座標系における光電子角度分布の測定) が現実になんてきた。つまり、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可能になってきている [176 – 185]。

1.3 内殻励起・電離過程

本研究では主に内殻過程に注目している。そこで、内殻過程の特徴をまとめてお

く。

第一に、内殻軌道はエネルギー的に孤立して存在する。そこで、注目する状態のみを選択的に励起させることができる。第二に、分子の内殻軌道は結合にほとんど関与しておらず、原子軌道の性格が強い。また、分子の内殻軌道は構成原子に局在して分布しているため、その光励起によって得られる情報が局所的な情報を含んでいる可能性がある。つまり、始状態の素性がよく分かっている事と、上述した第一の特徴を合わせて考えると、終状態に着目した研究を行うことができる。第三に、内殻励起による電子緩和過程後の解離があげられる。内殻光励起により分子の内殻に正孔ができると、オージェ過程等の電子緩和過程により電子の再配列が起こり、多くの場合、その終状態は価電子軌道に 2 つまたはそれ以上の正孔をもった多価イオンになる。この多価イオンは一般に極めて不安定な状態にあり、速やかに解離する。

内殻励起に続く解離過程は基礎物理化学の観点から興味があるのはもちろん、応用物理学および工業化学の分野で興味もたれる。内殻軌道の局在性と電子緩和過程による解離を利用した、多原子分子の内殻励起による選択的な化学結合切断の可能性を探る研究が報告されている [186]。つまり、分子中の特定の原子の内殻を励起すれば、その原子に最も近い化学結合が選択的に切断されることが期待される。この他、内殻励起状態の短寿命に伴う電子状態のエネルギー幅の広がり引き起こす物理現象について研究が行われている。寿命が短い内殻励起状態のエネルギー幅の増大によって隣接する振電状態間の相互作用が起こる。所謂、lifetime - vibronic 相互作用に関する研究も報告されている。

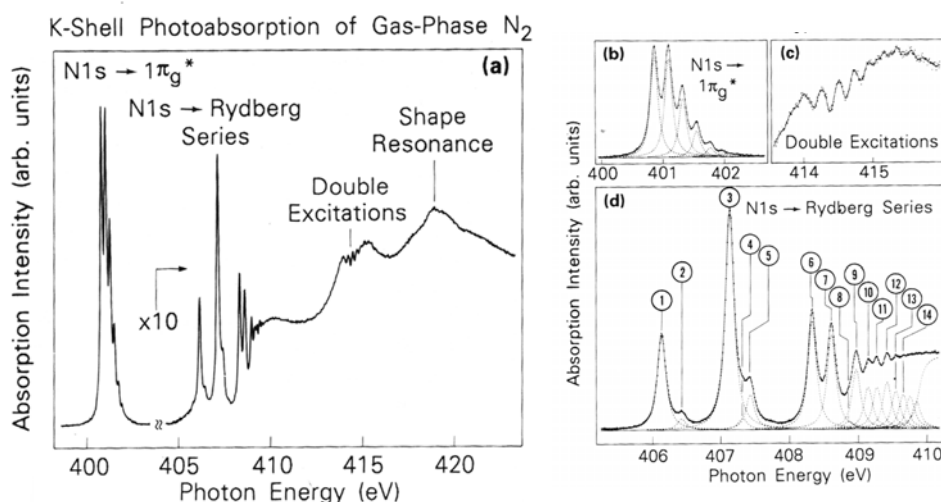


図 1-1: C. T. Chen *et al.* による N₂ 分子の高分解能窒素 K 殻吸収スペクトル [187]。

本研究では、内殻過程における励起・電離の基礎過程に注目する。そこで、まず内殻光吸収による励起状態の性格について考察する。典型的な内殻スペクトルの例として、図 1 に N_2 分子の窒素 K 殻 ($1s$ 軌道電子) 励起スペクトル [187] を示している。スペクトルにおいて、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現れる。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 系列が観測される。イオン化しきいよりも高エネルギー側には、複雑な微細構造が観測されている。これらは、2 電子励起に起因する構造である。さらに、高エネルギー側に、幅広い吸収増大が現れる。この構造が、一般的に形状共鳴 (shape resonance) と呼ばれている。

π^* 励起

N_2 分子の最低非占有軌道 (LUMO) は $1\pi_g^*$ 軌道 ($\sim 2p_{xy} - 2p_{xy}$) である。分子軸と直交方向に節を持ち、弱い反結合性を持つ。粗い近似において、 $1s$ 軌道ホールの生成は全く結合に影響しないと考えると、 $1\pi_g^*$ 軌道の反結合性により $1s \rightarrow 1\pi_g^*$ 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は影響を受け、基底状態のポテンシャルエネルギー曲線とは異なった形状を持つことになる。このため、 π^* 励起状態ではいくつかの振動準位が観測されていると解釈できる。

Rydberg 系列

Rydberg 励起状態は、水素原子的に近似される励起状態である。つまり、水素原子内の電子は +1 価の核を感じて運動している。このように、励起された電子が分子イオン化状態を +1 価のイオンコアとして感じて運動していると近似できる状態を Rydberg 励起状態と呼んでいる。したがって、Rydberg 電子は分子イオンコアに影響を与えないので、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同一とみなせる。 N_2 分子では $1s (1\sigma_g, 1\sigma_u) \rightarrow ns\sigma_g, np\sigma_u, np\pi_u, nd\pi_u$ 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 [188]。

2 電子励起状態

N_2 分子に観測されている 2 電子励起状態は、 $1s^{-1} val.^{-1} 1\pi_g^{*1} Ryd.^1$ ($val.$ は $1\pi_u$ あるいは $3\sigma_g$ 軌道、 $Ryd.$ は Rydberg 軌道を表す) のような電子遷移に起因している可能性が高い [110]。つまり、 $1s^{-1} val.^{-1} 1\pi_g^{*1}$ 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と考えられる。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う可能性が高いと予測できる。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と解釈できる。

形状共鳴

N_2 分子に観測されている形状共鳴状態は、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できる。 $3\sigma_u^{*}$ 軌道 ($\sim 2p_z - 2p_z$) は強い反結合性を持ち、 $1s \rightarrow 3\sigma_u^{*}$ 励起状態は解離的であると予測される。解離的であることとしきい値を超えた擬束縛状態であることのために、幅広い構造として観測されていると解釈できる。

分子の内殻光吸収スペクトルのイオン化しきい値よりも低い領域の構造についての理論的な研究は、内殻ホールを取り扱う方法をはじめとして検討・改良が行われている。近年の分子軌道計算により、小分子の内殻スペクトルについて精度の高い帰属を行うことができるようになってきている。また、実験的には光の分解能の向上をはじめとする測定技術の進歩により多原子分子の振動構造が分離された内殻励起スペクトルが報告されている [189,190]。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。足立等をはじめとして対称性分離イオン収量スペクトル測定から π^{*} 励起状態に関する Renner-Teller 効果や振電相互作用に関する研究が報告されている [191-195]。

構成原子が 3 つ以上の分子では Rydberg-原子価混合の問題が残されている。例えば、 N_2O 分子は空軌道として $3\pi^{*}$, $8\sigma^{*}$, $9\sigma^{*}$ 軌道がある [195]。 N_2 分子の場合には、 $1\pi_g^{*}$ 軌道への遷移は内殻スペクトルの最も低エネルギー側に観測され、 $3\sigma_u^{*}$ 軌道への遷移は形状

共鳴として観測される。 N_2O 分子では $3\pi^*$ 軌道への遷移が最も低エネルギー側に、 $9\sigma^*$ 軌道への遷移が形状共鳴として観測され、 N_2 分子の場合と対応付けられる。しかし、 $8\sigma^*$ 軌道準位は、イオン化しきいより低エネルギー側の Rydberg 系列の観測される領域に存在する。このとき、 $8\sigma^*$ 軌道は同じ対称性を持つ σ 性 Rydberg 軌道と混合する。その結果、 $8\sigma^*$ 軌道への遷移に帰属できる明確なピークは現れず、一方 Rydberg 系列は乱され、その量子欠損は一定の値を示さなくなる。本研究で対象としている CO_2 および OCS 分子についても Rydberg-原子価混合を考慮に入れた解釈が必要である。

一方で、連続状態の吸収構造に関する研究は遅れている。1970 年代から実用的な放射光源の出現までの間、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 Wight および Brion により行われた[6-9]。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。1970 年代後半になると、形状共鳴の概念が受け入れられ、多電子励起と形状共鳴を区別して考えるようになった。

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現在も続けられている。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し 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 [111-122]。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、多電子励起過程を理論計算により解釈する研究も進められている [196]。

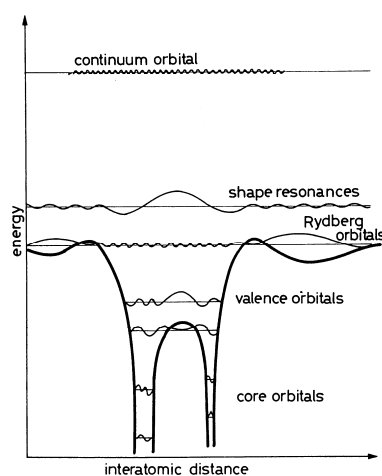


図 1-2: 1 電子有効ポテンシャルの模式図 [4]。

しかし、形状共鳴については、その発見以来あまり実験の進展は見られず、形状共鳴のダイナミクスを解明しようとする試みは古典的な実験手法が行われるのみであった[123-130]。すなわち、従来の光電離過程に関する実験は全断面積、部分断面積の測定や光電子の非対称パラメータ β 値の測定に限られていた。それらの実験では形状共鳴のダイナミクスを明らかにする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)を直接求める事は不可能だった。

図 1-2 は、電子に対する有効ポテンシャルの模式図を示している。散乱理論の観点からは、束縛励起状態と連続状態は原理的には統一した取り扱いが可能である。つまり、イオン化状態に関する 1 電子有効ポテンシャルを考慮し、そのようなポテンシャル上での電子の振る舞いを明らかにすることになる。このような観点からは、形状共鳴状態はポテンシャル井戸の上に捕捉され、分子領域で大きな振幅を持った波動関数として表現される。その波動関数は、分子軌道理論の σ^* 空軌道と対応している可能性が高い。また、Rydberg 軌道は真空準位近傍に束縛された波動関数として表現できる。そして、 π^* 励起状態は真空準位から 5 ~ 10 eV 下のエネルギー位置で、分子領域に強く束縛された軌道として表される。

1.4 光電離における形状共鳴

形状共鳴の起源およびダイナミクスについて未だ統一された明快な説明がない。分子軌道 (MO) 理論の立場からは、形状共鳴は $1s \rightarrow \sigma^*$ 空軌道遷移として解釈できる。形状共鳴の出現とエネルギー位置に関しては、定性的に MO 法により説明可能である。しかし、通常の MO 法は連続状態との結合がない近似であり、光電離過程を記述しているとはいえない。一方、散乱理論の立場からは、分子ポテンシャルによる光電子の散乱により形状共鳴が現れると説明される。光電子に影響を及ぼすポテンシャルは多中心的であり、散乱理論で用いられる 1 中心展開による記述は非常に複雑になる。現段階では多様な分子に関する統一的な説明は困難である。このため、基本的な分子に関する実験による情報が必要とされている。

散乱理論の解釈 [1]

形状共鳴はあるポテンシャル障壁により光電子が一時的に捕捉される擬束縛状態であり、その電子は最終的にその障壁を通り抜けて放出される。分子ポテンシャル場において、そのような状態はいわゆる“遠心力障壁”の結果として生じる可能性がある。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しておこうとする。最近数年間に、この基本的な共鳴の機構が、分子物理における様々な基礎過程において、特に光電離および電子散乱過程において重要な役割を果たしていることがわかってきている。

分子軌道理論の解釈 [197]

分子軌道法は分子の電子状態の考察・解析に用いられる一般的な方法である。そこで、分子軌道理論から得られる空軌道と形状共鳴の対応関係を考察する。

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により得られるべきものである。実際には、それぞれの終状態について新しい計算を行うというこの要求は、手間がかかる作業となる。そこで、Hunt と Goddard [198] により提案されている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 ϕ_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。制限 Hartree-Fock 近似を用い、上述したようなモデルによる Fock 演算子は一般的な表記法により次のように表される。

$$F^{\text{ex}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{n=1}^P \frac{Z_n e^2}{r_{1n}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N/2} (2J_k - K_k) + J_i \pm K_i \quad (1-1)$$

ここでは、基底状態において閉殻系の場合のみを示している。また、和記号は 2 重占有軌道 ψ_k について和をとることを示している。また、交換積分項は励起状態が 1 重項 ($+K_i$)

であるか 3 重項 ($-K_i$) であるかに依存している。 F^{ex} の解として得られる空軌道は、一般的には改良仮想軌道 (Improved Virtual Orbital; IVO) と呼ばれている。

このようにして得られた改良仮想軌道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。この軌道は、エネルギー的に連続状態にある擬束縛的な軌道を近似していることになる。そのような改良仮想軌道が形状共鳴に対応付けられる可能性がある。

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 [199-202]。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繋ぐことができ、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。X α -MS 法と比較して、この方法は量子化学的な手順を用い、より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。

形状共鳴ダイナミクスに関する理解は定性的なものに限られており、立ち遅れている。しかし、形状共鳴の定量的な理解が、基礎物理化学のみならず、物性・表面科学・生態高分子等の分野で熱望されている。形状共鳴のピーク強度の変化およびピーク位置は、分子の構造解析に利用できる可能性があるためだ。形状共鳴のピーク位置によって結合距離がわかる可能性 [127,128] があり、光の電気ベクトルと分子の結合軸の相対関係により結合角の情報が得られる。形状共鳴のエネルギー位置と結合距離の間の線形関係を求めようとする研究も行われている。分子ポテンシャルによる光電子の散乱現象に対して近隣原子からの散乱により発生するプロセス、所謂、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 的な考えを適用し解釈しようとするものである。しかし、多くの期待を背負ったこれらの研究には多くの疑問が投げかけられている。

1.5 形状共鳴の多重散乱理論による解釈 [1]

分子の形状共鳴は一電子のダイナミクスによる現象であり、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。“形状共鳴”という術語は共鳴を引き起こすポテンシャル形状に由来する。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ダブルウェルポテンシャルを形づくる。右図に光電子が感じる有効ポテンシャルを概略的に示す。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(他に局所的に電子密度が高い領域が存在すれば電子間の反発力等も寄与する)。ポテンシャル障壁は遠心力によ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

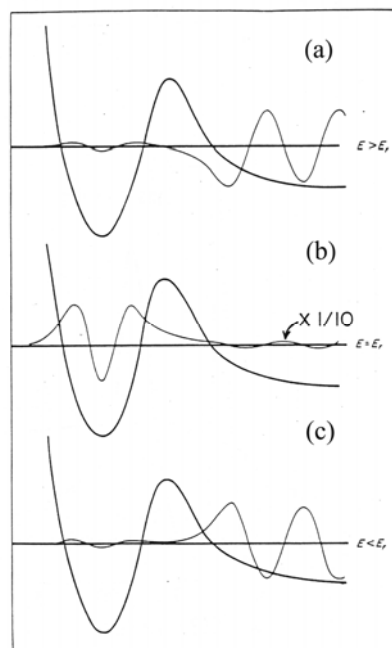


図 1-3: 1 電子有効ポテンシャル上での波動関数の変化 [1]。

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 3 の波動関数に注目すると、光電子の波動関数の作られるメカニクスにおける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 $E < E_r$ (図 3 - c)では、内部の井戸は準安定状態を保持していない。波動関数は障壁内部で振幅を減少させない。さらに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、 $E = E_r$ 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 π 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。 $E > E_r$ 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。これが、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る理由である。

1.6 内殻形状共鳴の研究の現況

内殻形状共鳴の起源は、従来の全断面積、部分断面積の測定や光電子の非対称パラメータ β 値の測定だけでは解明することが困難であった。

1989 年に柳下らにより対称性分離光吸収スペクトルが測定され、 N_2 分子の形状共鳴状態は Σ 対称性を持つことが実験的に確かめられた [203]。つまり、 N_2 分子の $N1s$ 励

起領域に現れる形状共鳴は、 $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移のスペクトルにしか現れなかった [204]。

1995 年に繁政らは、角度分解光電子-光イオン同時計測法を用い、空間配向した N_2 分子の内殻光電子の角度分布測定に成功したことを報告している [182]。その後も Photon Factory の柳下とその共同研究者により、直線分子の内殻光電離に関する完全実験 (光電子を記述する部分波に関する双極子遷移行列要素と位相差の実験による決定) を目指し、配向分子からの内殻光電子の角度分布を測定する手法の改良が続けられてきている [178-182]。本研究で用いる手法も、基本的にこの手法を用いている。

繁政らが発表した配向 N_2 分子からの $N1s$ 光電子の角度分布の結果を図 4-c 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た。図 4-a に $3\sigma_u$ 非占有分子軌道を示す。また、Dehmer と Dill は MS-X α (Multiple Scattering X α) 計算から σ_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。図 4-b に MS-X α 計算により導かれた形状共鳴位置での σ_u チャンネルの $\ell = 3$ *Eigenchannel wave function* を示す。この波動関数は軌道角運動量の量子数 ℓ で表される関数を、分子内部から遠方まで保存さ

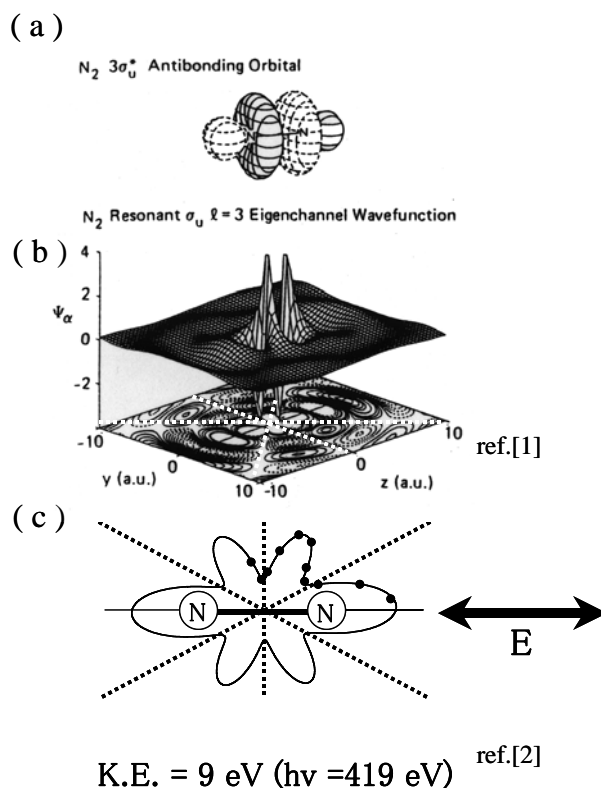


図 1-4: 配向 N_2 分子からの光電子角度分布。

れる量 α で表される関数(*Eigenchannel wave function*)に変換している。 $\ell = 3$ *Eigenchannel wave function*とは、 $\ell = 3$ の部分波が支配的な関数を意味する。まず、これらの結果は形状共鳴が σ 性の遷移過程である事で一致する。ST-MO および MS-X α および光電子の角度分布データは節構造で一致していることが分かる。つまり、ST-MO は節が 3 つある。また、MS-X α の $\ell = 3$ *Eigenchannel wave function*も遠方まで 3 本の節構造が保たれている。また、光電子の角度分布も節が 3 本ある。 N_2 分子の σ_u 形状共鳴に関しては、理論および実験から定性的につじつまの合う結果が得られている。

その後、いくつかのグループによって異なる実験装置を用い、配向分子からの光電子角度分布の測定が行われている [183-185]。しかし、3 原子以上の分子に関する内殻形状共鳴について、光電離ダイナミクスの詳細を検討している研究は発表されていないようである。

1.7 本研究の概観

第 2 章から第 4 章までにおいて、本研究で用いる解析のための定式化・実験手法・解析法を記述する。第 5 章から第 9 章までが本論である。

まず、第 2 章において光電子の角度分布の定式化を行う。Dill により導出された式は汎用的なものであり、励起光がどのような偏光特性を持っていても適用することができる。しかし、彼自身は様々な偏光特性の光を用いることの利点について探求していない。配向分子について光電子の角度分布を測定することで、角度分布における円二色性 (Circular Dichroism in Angular Distribution; CDAD) および線二色性 (Linear Dichroism in Angular Distribution; LDAD) を明らかにすることができる。この様な実情にあわせ、あらためて直線偏光および円偏光により放出される配向分子からの光電子の角度分布をまとめる必要がある。第 3 章では実験装置および光電子-光イオン同時計測による配向分子からの光電子の角度分布の測定原理を述べる。第 4 章では電気双極子遷移行列要素と位相差を光電子の角度分布から得るための解析手法を述べる。

第 5 章では、直線偏光だけでなく、右回りおよび左回りの楕円偏光を用いて、配向 N_2 分子からの $2\sigma_g$ 光電子の角度分布の研究について述べる。この研究では、部分波 $\ell = 1, 3$ について $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移および $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移に関する行列要素および位相差を $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移間の関係まで含めて求めた。つまり、 $\ell = 1, 3$ を用いて記述するという近似の

範囲において完全実験を行った。この研究はまた、Dehmer と Dill の単純なモデルが等核分子の場合においても適切であるかどうか確認する意味でも重要である。第 6 章では、分子の内殻光電離の完全実験(電気双極子遷移行列要素と位相差を実験的に求める)の初めての試みとして行った配向 CO 分子からの $1s$ 光電子の角度分布に関する研究を述べる。第 7 章では、直線 3 原子分子の形状共鳴ダイナミクス解明のための行った CO_2 分子の $2\sigma_g$ ($\text{Cl}s$) $\rightarrow \epsilon\ell\sigma_u$ 遷移過程に関する研究を述べる。 CO_2 と N_2 分子を比較すると、両者は $D_{\infty h}$ 点群に属し形状共鳴は同じ σ_u 対称性を有している。故に、 CO_2 と N_2 分子の形状共鳴メカニズムの相違があるならば、それは分子構造および電子構造の相違に他ならない。また、 CO_2 分子の $2\sigma_g \rightarrow \epsilon\ell\sigma_u$ 遷移過程は、遷移許容の部分波が対称性の制約によって減少する。そこで、電気双極子遷移行列要素と位相差を求める「完全実験」の対象として扱いやすい。以上から、 CO_2 分子を直線 3 原子分子の形状共鳴ダイナミクス解明のためのプロトタイプに選んだ研究を行った。第 8 章では、分子サイズ・構成要素に依存した形状共鳴メカニズムを解明することを目的とした OCS 分子の内殻光電離に関する研究を述べる。第 9 章では、 OCS 分子の光吸収スペクトルの完全な解釈を与えることを目的として行った、高分解能対称性分離 $1s$ 光吸収スペクトル測定に関する研究を述べる。 OCS 分子は 2 つの最小基底の範囲で σ^* 軌道を持ち、それら 2 つの $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移が吸収スペクトルにどのように観測されるのか明らかになっていない。

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.* **B4**, 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.* **D2**, 309 (1986).
- [18] G. V. Marr, J. M. Morton, R. M. Holmes, and D. G. McCoy, *J. Phys.* **B12**, 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] D. Dill, S. Wallace, J. Siegel, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1230 (1978); *ibid.* **42**,

411 (1979).

- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] J. L. Dehmer, D. Dill, and S. Wallace, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1005 (1979).
- [24] R. Stockbauer, B. E. Cole, D. L. Ederer, J. B. West, A. C. Parr, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 757 (1979).
- [25] S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys.* **B12**, L417 (1979).
- [26] 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).
- [27] J. L. Dehmer and D. Dill, in “*Electronic and Atomic Collisions*”, p.195, ed. by N. Oda and K. Takayanagi (North-Holland, Amsterdam, 1980).
- [28] D. Dill, J. R. Swanson, S. Wallace, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1393 (1980).
- [29] J. R. Swanson, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys.* **B13**, L231 (1980).
- [30] J. B. West, A. C. Parr, B. E. Cole, D. L. Ederer, R. Stockbauer, and J. L. Dehmer, *J. Phys.* **B13**, L105 (1980).
- [31] D. Loomba, S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 4546 (1981).
- [32] J. A. Stephens, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys.* **B14**, 3911 (1981).
- [33] J. R. Swanson, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Phys.* **B14**, L207 (1981).
- [34] J. R. Swanson, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 619 (1981).
- [35] P. M. Dittman, D. Dill and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76**, 5703 (1982).
- [36] A. C. Parr, D. L. Ederer, J. B. West, D. M. P. Holland, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76**, 4349 (1982).
- [37] S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **76**, 1217 (1982).
- [38] T. N. Rescigno and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 65 (1977).
- [39] P. W. Langhoff, A. E. Ore1, T. N. Rescigno, and B. V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **69**, 4689 (1978).
- [40] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **69**, 2992 (1978).
- [41] T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **68**, 970 (1978).

- [42] P. W. Langhoff, A. Gerwer, C. Asaro, and B. V. McKoy, *Int. J. Quantum Chem.* **13**, 645 (1979).
- [43] A. Gerver, C. Asaro, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **72**, 713 (1980).
- [44] 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).
- [45] P. W. Langhoff, B. V. McKoy, R. Unwin, and A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 270 (1981).
- [46] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *Phys. Rev.* **A23**, 218 (1981).
- [47] L. E. Machado, E. P. Leal, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Electron Spectrosc.* **25**, 1 (1982).
- [48] R. R. Lucchese and B. V. McKoy, *J. Phys. Chem.* **85**, 2166 (1981).
- [49] R. R. Lucchese and B. V. McKoy, *J. Phys.* **B14**, L629 (1981).
- [50] R. R. Lucchese and B. V. McKoy, *Phys. Rev.* **A26**, 1406 (1982).
- [51] R. R. Lucchese, G. Raseev, and B. V. McKoy, *Phys. Rev.* **A25**, 2572 (1982).
- [52] J. W. Davenport, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **11**, 89 (1977).
- [53] T. A. Carlson, M. O. Krause, D. Mehaffy, J. W. Taylor, F. A. Grimm, and J. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **73**, 6056 (1980).
- [54] F. Grimm, T. A. Carlson, W. B. Dress, P. Agron, J. O. Thomson, and J. W. Davenport, *J. Chem. Phys.* **72**, 3041 (1980).
- [55] 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).
- [56] T. A. Carlson, M. O. Krause, F. A. Grimm, J. D. Allen, D. Mehaffy, P. R. Keller, and J. W. Taylor, *Phys. Rev.* **A23**, 3316 (1981).
- [57] 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).
- [58] T. A. Carlson, M. O. Krause, and F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.* **77**, 1701 (1982).
- [59] P. R. Keller, D. Mehaffy, J. W. Taylor, F. A. Grimm, and T. A. Carlson, *J. Electron Spectrosc.* **27**, 223 (1982).
- [60] R. E. LaVilla, *J. Chem. Phys.* **63**, 2733 (1975).
- [61] W. Eberhardt, R. P. Haelbich, M. Iwan, E. E. Koch, and C. Kunz, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 180 (1976).

- [62] A. Hammett, W. Stoll, and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **8**, 367 (1976).
- [63] G. R. Wight, M. J. van der Wiel, and C. E. Brion, *J. Phys.* **B9**, 675 (1976).
- [64] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **10**, 317 (1977).
- [65] C. E. Brion and K. H. Tan, *Chem. Phys.* **34**, 141 (1978).
- [66] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **33**, 55 (1978).
- [67] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, *J. Phys.* **B11**, 3245 (1978).
- [68] C. E. Brion, K. H. Tan, M. J. van der Wiel, and Ph. E. van der Leeuw, *J. Electron Spectrosc.* **17**, 109 (1979).
- [69] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **15**, 401 (1979).
- [70] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **37**, 319 (1979).
- [71] A. P. Hitchcock and M. J. van der Wiel, *J. Phys.* **B12**, 2153 (1979).
- [72] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **18**, 1 (1980).
- [73] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **19**, 231 (1980).
- [74] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, *Chem. Phys.* **45**, 461 (1980).
- [75] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **22**, 283 (1981).
- [76] L. C. Lee, R. W. Carlson, and D. L. Judge, *J. Phys.* **B9**, 855 (1976).
- [77] J. A. R. Samson and J. L. Gardner, *J. Electron Spectrosc.* **8**, 35 (1976).
- [78] J. A. R. Samson, J. L. Gardner, and G. N. Haddad, *J. Electron Spectrosc.* **12**, 281 (1977).
- [79] J. A. R. Samson, G. N. Haddad, and J. L. Gardner, *J. Phys.* **B10**, 1749 (1977).
- [80] M. Tronc, G. C. King, R. C. Bradford, and F. H. Read, *J. Phys.* **B9**, L555 (1976).
- [81] G. C. King, F. H. Read, and M. Tronc, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 50 (1977).
- [82] M. Tronc, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys.* **B12**, 137 (1979).
- [83] M. Tronc, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys.* **B13**, 999 (1980).
- [84] R. B. Kay, Ph. E. van der Leeuw, and M. J. van der Wiel, *J. Phys.* **B10**, 2513 (1977).
- [85] E. W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat, and D. E. Eastman, *Phys. Rev.* **A15**, 2339 (1977).
- [86] T. Gustafsson, *Phys. Rev.* **A18**, 1481 (1978).
- [87] T. Gustafsson, E. W. Plummer, D. E. Eastman, and W. Gudat, *Phys. Rev.* **A17**, 175 (1978).
- [88] H. J. Levinson, T. Gustafsson, and P. Soven, *Phys. Rev.* **A19**, 1089 (1979).
- [89] T. Gustafsson, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 505 (1980).
- [90] T. Gustafsson and H. J. Levinson, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 28 (1981).
- [91] W. H. E. Schwarz, T. C. Chang, and J. P. Connerade, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 207 (1977).

- [92] A. Bianconi, H. Peterson, F. C. Brown, and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev.* **A17**, 1907 (1978).
- [93] F. C. Brown, R. Z. Bachrach, and A. Bianconi, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 425 (1978).
- [94] D. G. McCoy, J. M. Morton, and G. V. Marr, *J. Phys.* **B11**, L547 (1978).
- [95] A. M. Holmes and G. V. Marr, *J. Phys.* **B13**, 945 (1980).
- [96] M. Sasanuma, E. Ishiguro, H. Masuko, Y. Morioka, and M. Nakamura, *J. Phys.* **B11**, 3655 (1978).
- [97] T. Hayaishi, S. Iwata, M. Sasanuma, E. Ishiguro, Y. Morioka, Y. Iida, and M. Nakamura, *J. Phys.* **B15**, 79 (1982).
- [98] E. Ishiguro, S. Iwata, Y. Suzuki, A. Mikuni, and T. Sasaki, *J. Phys.* **B15**, 1841 (1982).
- [99] 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).
- [100] D. M. Barrus, R. L. Blake, A. J. Burek, K. C. Chambers, and A. L. Pregenzer, *Phys. Rev.* **A20**, 1045 (1979).
- [101] H. Friedrich, B. Pittel, P. Rabe, W. H. E. Schwarz, and B. Sonntag, *J. Phys.* **B13**, 25 (1980).
- [102] S. Krummacher, V. Schmidt, and F. Wuilleumier, *J. Phys.* **B13**, 3993 (1980).
- [103] G. Raseev, H. Le Rouzo, and H. Lefebvre-Brion, *J. Chem. Phys.* **72**, 5701 (1980).
- [104] B. Ritchie and B. R. Tambe, *J. Phys.* **B13**, L225 (1980).
- [105] G. Raseev, H. Lefebvre-Brion, H. Le Rouzo, and A. L. Roche, *J. Chem. Phys.* **74**, 6686 (1981).
- [106] A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, P. M. Guyon, and J. Delwiche, *J. Chem. Phys.* **75**, 1129 (1981).
- [107] R. Unwin, J. Khan, N. V. Richardson, A. M. Bradshaw, L. S. Cederbaum, and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **77**, 242 (1981).
- [108] J. J. Delaney, I. H. Hillier, and V. R. Saunders, *J. Phys.* **B15**, 1477 (1982).
- [109] S. H. Southworth, C. M. Truesdale, P. Kobrin, D. Lindle, W. D. Brewer, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **76**, 143 (1982).
- [110] B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, *J. Phys.* **B29**, 5389 (1996).
- [111] E. E. Rennie, H. M. Köppe, B. Kempgens, U. Hergenhahn, A. Kivimäki, K. Maier, M. Neeb, A. Rüdél and A. M. Bradshaw, *J. Phys.* **B32**, 2691 (1999).
- [112] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, A. Rüdél, U. Hergenhahn, and A.

- M. Bradshaw, *J. Phys.* **B32**, 2623 (1999).
- [113] K. Maier, A. Kivimäki, B. Kempgens, U. Hergenhahn, M. Neeb, A. Rüdél, M. N. Piancastelli, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev.* **A58**, 3654 (1998).
 - [114] A. Kivimäki, B. Kempgens, M. N. Piancastelli, M. Neeb, K. Maier, A. Rüdél, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **93**, 81 (1998).
 - [115] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *J. Phys.* **B30**, 4279 (1997).
 - [116] B. Kempgens, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, *J. Chem. Phys.* **107**, 4219 (1997).
 - [117] B. Kempgens, H. M. Köppe, A. Kivimäki, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 35 (1997).
 - [118] H. M. Köppe, B. Kempgens, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 223 (1996).
 - [119] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *J. Phys.* **B29**, 2701 (1996).
 - [120] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2250 (1996).
 - [121] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev.* **A52**, 2095 (1995).
 - [122] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 119 (1992).
 - [123] D. Arvanitis, N. Haack, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, *J. Electron Spectrosc.* **113**, 57 (2001).
 - [124] N. Haack, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 614 (2000).
 - [125] M. N. Piancastelli, *J. Electron. Spectrosc.* **100**, 167 (1999).
 - [126] 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).
 - [127] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *Phys. Scr.* **T31**, 179 (1990).

- [128] M. N. Piancastelli, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **86**, 2765 (1987).
- [129] F. Keller and H. Lefebvre-Brion, *Z. Phys.* **D4**, 15 (1986).
- [130] 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).
- [131] 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).
- [132] U. Heinzmann, *App. Opt.* **19**, 4086 (1980).
- [133] A. C. Parr, R. Stockbauer, B. E. Cole, D. L. Ederer, J. L. Dehmer, and J. B. West, *Nucl. Instrum. Meth.* **172**, 357 (1980).
- [134] M. O. Krause, T. A. Carlson, and P. R. Woodruff, *Phys. Rev.* **A24**, 1374 (1981).
- [135] J. A. Stephense and D. Dill, *Phys. Rev.* **A31**, 1968 (1985).
- [136] S. H. Southworth, A. C. Parr, J. E. Hardis, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev.* **A33**, 1020 (1986).
- [137] P. M. Dittman, D. Dill, and J. L. Dehmer, *Chem. Phys.* **78**, 405 (1983).
- [138] C. Winstead and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **95**, 3107 (1991).
- [139] J. A. Sheehy, T. J. Gil, C. L. Winstead, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **91**, 1796 (1989).
- [140] M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 150 (1984).
- [141] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 150 (2001).
- [142] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **113**, 1843 (2000).
- [143] R. E. Stratmann, R. W. Zures, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **104**, 8989 (1996).
- [144] R. R. Lucchese and V. McKoy, *Phys. Rev.* **A26**, 1992 (1982).
- [145] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw, and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 217 (2000).
- [146] B. Kempgens, H. M. Köppe, A. Kivimäki, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **425**, L376 (1999).
- [147] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, A. Rüdél, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **98-99**, 111 (1999).
- [148] M. N. Piancastelli, B. Kempgens, U. Hergenhahn, A. Kivimäki, K. Maier, A. Rüdél, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev.* **A59**, 1336 (1999).
- [149] A. Kivimäki, K. Maier, U. Hergenhahn, M. N. Piancastelli, B. Kempgens, A. Rüdél, and A.

- M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 301 (1998).
- [150] 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).
 - [151] 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).
 - [152] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw, and R. F. Fink, *J. Phys.* **B30**, 5677 (1997).
 - [153] B. Kempgens, K. Maier, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, M. N. Piancastelli, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Phys.* **B30**, L741 (1997).
 - [154] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3617 (1997).
 - [155] 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).
 - [156] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, M. Neeb, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 13 (1997).
 - [157] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 998 (1997).
 - [158] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, and A. M. Bradshaw, *J. Phys.* **B30**, 93 (1997).
 - [159] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4302 (1996).
 - [160] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev.* **A54**, 2137 (1996).
 - [161] H. M. Köppe, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev.* **A53**, 4120 (1996).
 - [162] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 445 (1996).
 - [163] 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).
 - [164] H. M. Köppe, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 97 (1995).

- [165] M. Neeb, A. Kivimaki, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, J. Feldhaus, *Phys. Rev.* **A52**, 1224 (1995).
- [166] B. S. Itchkawitz, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, W. B. Peatman, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1531 (1994).
- [167] 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).
- [168] 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).
- [169] A. L. D. Kilcoyne, M. Schmidbauer, A. Koch, K. J. Randall, J. Feldhaus, *J. Chem. Phys.* **98**, 6735 (1993).
- [170] N. Pangher, B. S. Itchkawitz, H. M. Köppe, J. Feldhaus, J. Haase, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4365 (1993).
- [171] 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.* **T41**, 143 (1992).
- [172] J. Feldhaus, W. Erlebach, A. L. D. Kilcoyne, K. J. Randall, and M. Schmidbauer, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1454 (1992).
- [173] 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).
- [174] A. Koch, M. Schmidbauer, J. Feldhaus, K. J. Randall, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **51**, 527 (1990).
- [175] 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).
- [176] 伊藤健二, 放射光 14, 35 (2001).
- [177] 繁政英治, 柳下明, *日本物理学会誌* **50**, 27 (1995).
- [178] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B33**, 527 (2000).
- [179] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622 (1998).
- [180] N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, A. Yagishita, N. G. Fominykh, and A. A. Pavlychev, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4910 (1997).
- [181] P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B28**, 2643 (1995).

- [182] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [183] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Brauning-Demian, H. Brauning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Diez Muino, D. Rolles, F. J. Garcia de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Bocking, and R. Dorner, *J. Phys.* **B34**, 3669 (2001).
- [184] U. Becker, *J. Electron Spectrosc.* **112**, 47 (2000).
- [185] O. Gessner, F. Heiser, N. A. Cherepkov, B. Zimmermann, and U. Becker, *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 113 (1999).
- [186] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994).
- [187] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, *Phys. Rev.* **A40**, 6737 (1989).
- [188] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 427 (1999).
- [189] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette, *Phys. Rev.* **A47**, 1136 (1997).
- [190] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall, and F. Sette, *Phys. Rev.* **A44**, 1848 (1991).
- [191] 足立純一, 小杉信博, *日本物理学会誌* **52**, 96 (1995).
- [192] 足立純一, 小杉信博, *放射光* **8**, 164 (1995).
- [193] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **107**, 4919 (1997).
- [194] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1997).
- [195] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995).
- [196] V. Yavna, A. Nadolinsky, A. Hopersky, and S. Yavna, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 246 (2001).
- [198] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).
- [197] J. Stöhr, “*NEXAFS Spectroscopy*”, (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [199] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *Phys. Scr.* **T31**, 179 (1990).
- [200] M. R. Hermann and P. W. Langhoff, *Phys. Rev.* **A28**, 1957 (1983).
- [201] M. R. Hermann and P. W. Langhoff, *J. Math. Phys.* **24**, 541 (1983).
- [202] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **74**, 4581 (1981).
- [203] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai, and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 36 (1989).
- [204] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A45**, 2915 (1992).

第 2 章

配向分子からの光電子の角度分布の理論

第2章 配向分子からの光電子の角度分布の理論 [1]

2.1 光電子の角度分布の一般式

ここでは、分子からの光電子角度分布を表現する一般式について記述する。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则认为る。したがって、分子座標系で光電子の放出強度を記述するため、光電子の放出方向の単位ベクトル $\hat{\mathbf{k}}_e$ と光座標系の方向を表す単位ベクトル $\hat{\mathbf{R}}_\gamma$ 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 $\hat{\mathbf{R}}_\gamma$ 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、 $\hat{\mathbf{k}}_e \equiv \{\theta_e, \phi_e\}$ の方向に沿って放出されることも表している。

特定の偏光条件あるいは検出配置に関する角度分布強度を表現するためには、このような定式化では過剰な変数を導入していることになる。しかし、この定式化により、直線・円偏光による光電離を統一的に表現できる。特定の偏光性・実験配置での角度分布強度は、次節で述べるように変数を指定することにより記述することができる。

図 2-1 の座標系のもとでは、電気双極子オペレータ \mathbf{d}_{m_p} は次のように書くことができる。

$$\mathbf{d}_{m_p}(\hat{\mathbf{R}}_\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_\gamma} r Y_{lm_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) D_{m_\gamma m_p}^1(\hat{\mathbf{R}}_\gamma) \quad (2-1)$$

ここで Y_{lm_γ} は球面調和関数、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。(2-1) 式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 $d\sigma/d\hat{\mathbf{R}}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}_e$ は、球面調和関数 $Y_{L_e M_e}(\hat{\mathbf{k}}_e)$ と回転行列 $D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{\mathbf{R}}_\gamma)$ 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。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{R}}_\gamma d\hat{\mathbf{k}}_e} = 4\pi^2 \alpha h\nu (-1)^{-m_p} \sum_{L_e}^{2l_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 (1-m_p, 1m_p | L_\gamma 0) \quad (2-2)$$

$$\times A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\hat{\mathbf{k}}_e) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{\mathbf{R}}_\gamma)$$

ここで、量子数に付けた下添字の e および γ 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、 ℓ_{\max} は連続状態 $\Psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r})$ を、下の (2-3) 式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。

$$\Psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell\lambda} i^\ell \exp(-i\eta_\ell) Y_{\ell\lambda}^*(\hat{\mathbf{k}}_e) R_{\ell\lambda}(\mathbf{r}) \quad (2-3)$$

$$\text{ただし、 } R_{\ell\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell'} Y_{\ell'\lambda}(\hat{\mathbf{r}}) F_{\ell\ell'}^\lambda(r)$$

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；

$$d_{\ell\lambda m_\gamma} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{\ell\lambda}(\mathbf{r}) | r Y_{\ell m_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) | i \rangle \quad (2-4)$$

と ℓ 部分波に対するクーロン位相 η_ℓ によって以下のように表すことができる。

$$A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} = \sum_{\substack{\ell m m_\gamma \\ \ell' m' m'_\gamma}} (-)^{\lambda'+m'_\gamma} \sqrt{\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{4\pi(2L_e+1)}} i^{(\ell'-\ell)} \exp[i(\eta_\ell - \eta_{\ell'})] d_{\ell'\lambda' m'_\gamma}^* d_{\ell\lambda m_\gamma} \quad (2-5)$$

$$\times (\ell' - \lambda', \ell\lambda | L_e M_e) (\ell' 0, \ell 0 | L_e M_e) (1 - m'_\gamma, 1m_\gamma | L_\gamma M_\gamma)$$

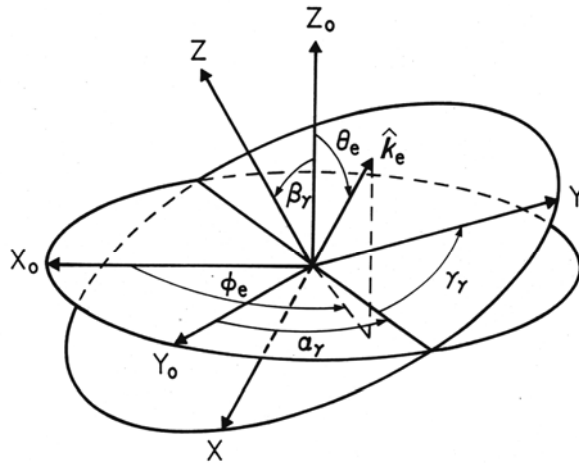


図 2-1 分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ と光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の関係。回転 $\hat{\mathbf{R}}_\gamma = (\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma)$ によって分子座標系から光座標系へ移される。

2.2 一般式の本実験配置への適用

ここでは本研究の実験配置に即した FMPAD (Fixed-molecule photoelectron angular distribution) の式を導く。2.1 節の (2-2) 式は、配向分子からの光電子の角度分布 FMPAD の一般式である。本研究の実験配置では、分子軸と光電子の放出方向 $\hat{\mathbf{k}}_e$ は、常に光軸の垂直面内にあるので、図 2-1 は簡単化され図 2-2 のようになる。ただし、一般性をあまり失われないようにするために、図 2-2 に示したように入射光が楕円偏光の場合を扱う。

楕円偏光に対する FMPAD ($d\sigma_{obs}$) は、電気ベクトルが $\hat{\mathbf{e}}_x$ および $\hat{\mathbf{e}}_y$ に 向いた直線偏光に関する FMPAD ($d\sigma_x$ および $d\sigma_y$) と右左の円偏光に関する FMPAD ($d\sigma_r$ および $d\sigma_l$) の非干渉な和で次のように表すことができる。

$$d\sigma_{obs} = \frac{1}{2}(d\sigma_x + d\sigma_y) + \frac{S_1}{2}(d\sigma_x - d\sigma_y) + \frac{S_3}{2}(d\sigma_r - d\sigma_l) \quad (2-6)$$

上式の S_1 と S_3 は入射光の偏光状態を記述する Stokes 変数である。ここでは、図 2-2 のように偏光楕円の主軸を光座標の X 軸にとり、 S_2 成分が消えるようにしている。Stokes 変数の定義には、光学の慣習に基づく定義を用いている。つまり、光軸に対向して電気ベクトル

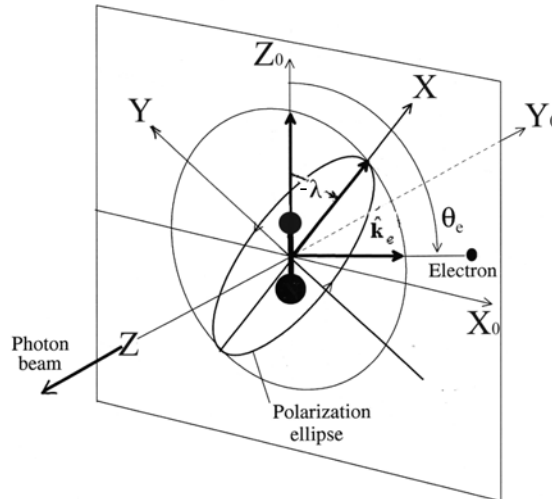


図 2-2: 本研究における分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ と光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の関係。楕円偏光の主軸が X 軸、光の進行方向が Z 軸になる。

が右回りに回転している偏光状態が右円偏光で、 $S_3 = +1$ である。左回りに回転している場合は、左円偏光で、 $S_3 = -1$ である。図 2-2 のような実験配置における、各々の偏光状態に関する FMPAD は、(2-2) 式を使って以下のように表現できる。

$$\begin{aligned}
d\sigma_x &= 4\pi^2 \alpha h\nu \sum_{L_\gamma M_\gamma} \sum_{L_e M_e} (10, 10 | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\theta_e, 0) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(0, \lambda, 0) \\
d\sigma_y &= 4\pi^2 \alpha h\nu \sum_{L_\gamma M_\gamma} \sum_{L_e M_e} (10, 10 | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\theta_e, 0) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(0, \lambda + \frac{\pi}{2}, 0) \\
d\sigma_{r/l} &= -4\pi^2 \alpha h\nu \sum_{L_\gamma M_\gamma} \sum_{L_e M_e} (1 \pm 1, 1 \mp 1 | L_\gamma 0) A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_e M_e}(\theta_e, 0) D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\frac{\pi}{2}, \mp \frac{\pi}{2}, 0)
\end{aligned} \tag{2-7}$$

(2-7) 式に含まれる λ は、楕円偏光の主軸と分子軸とがなす角度を表している (図 2-2 参照)。

直線分子の場合は、選択則により $M_e = M_\gamma$ の時だけ $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} \neq 0$ となる。これを考慮して、(2-7) 式を (2-6) 式に代入すると直線分子に対する FMPAD が得られる。

$$\begin{aligned}
d\sigma_{obs} \propto \sum_{L_e=0}^{2\ell_{max}} \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} A_{L_e} + C_{L_e} \right) + \left(\frac{1}{2} A_{L_e} - C_{L_e} \right) S_1 \cos 2\lambda \right] P_{L_e}(\cos \theta_e) \right. \\
\left. + \sqrt{\frac{3(2L_e+1)}{L_e(L_e+1)}} \left[i S_3 A_{L_e 1}^{11} - S_1 A_{L_e 1}^{21} \sin 2\lambda \right] P_{L_e}^1(\cos \theta_e) \right\}
\end{aligned} \tag{2-8}$$

ここで、 P_{L_e} および $P_{L_e}^1$ は、Legendre 多項式および Legendre 陪多項式である。また、

$$A_{L_e} = -\sqrt{\frac{1}{3}}(A_{L_e 0}^{00} - \sqrt{2} A_{L_e 0}^{20}), \quad C_{L_e} = -\sqrt{\frac{1}{3}}(A_{L_e 0}^{00} + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L_e 0}^{20})$$

である。この式により、本研究で

用いた特定の実験配置での FDPAD が容易に導き出せる。

特別な実験配置での場合の FMPAD の例

1.a: [直線偏光で電気ベクトルと分子軸が平行な場合 ($S_1 = 1, \lambda = 0$)]

$$d\sigma_{\text{obs}}^{\text{para}} \propto \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\text{max}}} A_{L_e} P_{L_e}(\cos \theta_e) \quad (2-9)$$

1.b: [直線偏光で電気ベクトルと分子軸が垂直な場合 ($S_1 = 1, \lambda = \pi/2$)]

$$d\sigma_{\text{obs}}^{\text{perp}} \propto \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\text{max}}} C_{L_e} P_{L_e}(\cos \theta_e) \quad (2-10)$$

2: [円偏光の場合 ($S_3 = \pm 1$)]

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

注) (2-8) 式は、第 5 章で実験データの解析に用いた。(2-9) 式と (2-10) 式は、第 6 章の実験データの解析に用いた。そして、第 7 章と第 8 章では、(2-9) 式を用いた。

参考文献

- [1] D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130 (1972).

第 3 章

実験

第3章 実験

3.1 はじめに

本研究では、内殻光電離ダイナミクスを明らかにするため、いくつかの実験を行った。ここでは、実験手法とその基礎原理について述べる。

実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の放射光研究施設 (PF: Photon Factory) で行った。

第5章の実験は、ビームライン BL-28A [1] にて行った。このビームラインは、ヘリカルアンジュレータからの放射光を回折格子で分光し、主として VUV 領域の高輝度円偏光を供給するステーションである。挿入光源をリニアアンジュレーターモードで運転すれば直線偏光も利用できる。このビームラインからの直線・楕円偏光のシンクロトロン放射 (偏光切替型アンジュレータ光) を用い、角度分解光電子-光イオン同時計測 (ARPEPICO: Angle-resolved Photoelectron-Photoion Coincidence) 法により、深い価電子軌道にある電子について空間配向分子からの光電子角度分布 (FMPAD: Fixed-molecule Photoelectron Angular Distribution) を測定した。

第6および7, 8章の実験は、アンジュレータビームライン BL-2C [2] にて行った。このビームラインは軟X線領域の光 (250~1400eV) を使った分光研究に利用するために設計されている。特に、高分解能、高強度及び小スポットサイズを目指して設計されている。分光器は不等間隔平面回折格子を用いた斜入射分光器である。このビームラインからの直線偏光のシンクロトロン放射 (直線型アンジュレータ) を用い、ARPEPICO 法により内殻軌道電子について FMPAD を測定した。また、第9章では、角度分解光イオン分光法 (ARPIS: Angle-resolved Photoion Spectroscopy) により、内殻励起電子状態の対称性を分離した吸収スペクトルを測定した。

本研究で行ったすべての実験において重要となる考えは、直線分子が光励起・光電離を引き起こした際の分子配向が実験的に決定されることである。3.2 節で分子配向が決定される条件について述べる。3.4 節では実験装置・方法について記述する。3.5 節では、ARPEPICO 法により FMPAD を得るためのデータ処理方法について述べる。3.6 節では、ARPIS スペクトルが対称性分離吸収スペクトルとなっている原理について示す。

3.2 分子配向の測定原理

偏光性を有する光の直線分子による吸収強度は、分子配向に依存する。もし、光吸収から解離までの時間が分子の回転周期 $\tau_{rot} \approx 10^{-12}$ sec より充分短く、切断される分子軸方向に解離種が放出されるのであれば、光吸収時の分子配向は解離種の角度分布に反映される。これは、*axial recoil* 近似 [3] と呼ばれている。

直線分子の解離における *axial recoil* 近似は、光電離により解離性イオン化状態に遷移する際に成立する。第 5 章で述べる N_2 分子の $2\sigma_g$ イオン化状態の光電離ダイナミクスの研究では、電子の運動エネルギーを分析することにより直接解離性のイオン化状態を指定して測定している。したがって、同時計測信号として検出される解離イオンの方向は、光電離の際の分子軸方向に直接対応する。

内殻光吸収後の分子の解離過程においても、*axial recoil* 近似はほぼ成立している (図 3-1)。内殻励起分子は、その回転周期 ($\tau_{rot} \approx 10^{-12}$ sec.) に比べて非常に短い時間内 ($\tau_{Auger} \approx 10^{-14}$ sec.) にオージェ崩壊する。Auger 崩壊後の終状態の多くは、強い解離性

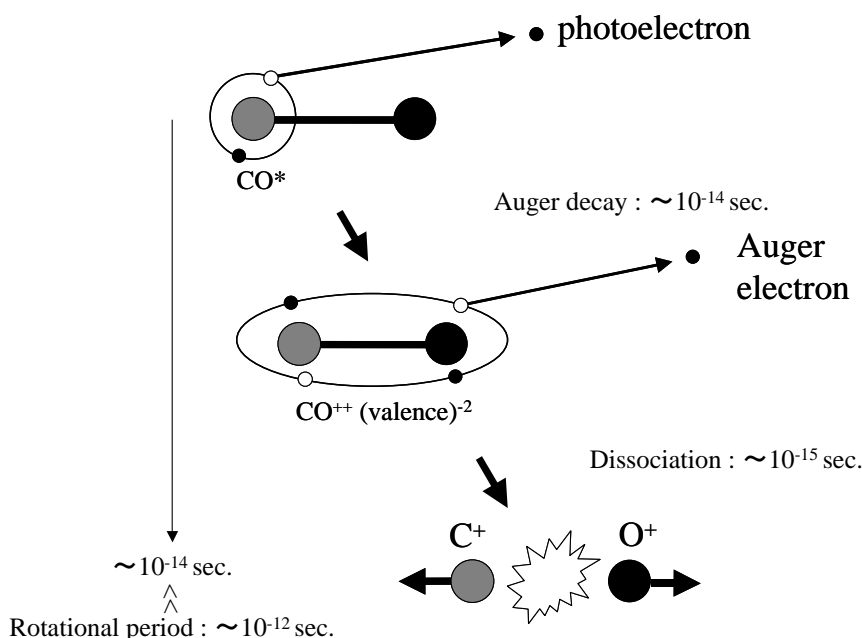


図 3-1: 内殻励起後の分子解離の模式図。光吸収後の解離過程に要する時間が、分子の回転周期に比べて充分早ければ、解離イオンは分子軸の方向に放出される。上段、中段、下段は、それぞれ光電離、Auger 過程、解離過程を表す。

を持つ励起イオン化状態であり、運動エネルギーを持った解離イオンを生成する。したがって、高い運動エネルギーを持つ解離イオンの放出方向は、内殻励起分子の分子軸と一致している。直接解離状態の場合と同様に、内殻光吸収に伴い放出される光電子と光イオンの同時計測を行えば配向分子からの光電子の角度分布が得られる。同時計測により配向分子からの光電子角度分布測定は Golovin 等 [4] および 繁政等 [5] によって最初に行われた。

3.3 実験装置・方法

実験には、柳下により設計された 45° 入射型の平行平板型静電エネルギー分析器 [6] を 3 台用いた。図 3-2 に示しているように、それらを真空実験槽内に配置した。入射光の光軸は、図中の 3 つの分析器の中心で、紙面垂直方向である。直線偏光を用いた実験の場合には、励起光の電気ベクトルの方向は紙面内水平方向である。3 台のうちの 1 台は

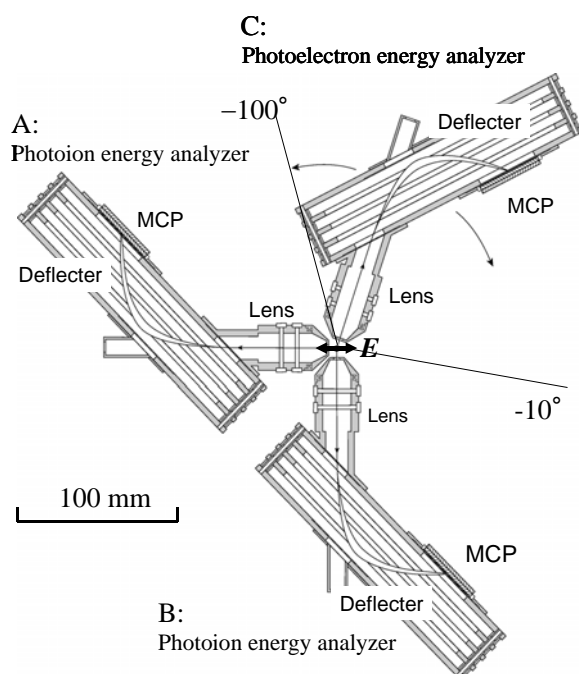


図 3-2: 平行平板型静電エネルギー分析器の断面図および装置配置の模式図。A および B は光イオンエネルギー分析器である。C は光電子エネルギー分析器であり、光軸垂直面内で回転可能である。

光電子エネルギー分析器として用い、残りの 2 台は光イオンエネルギー分析器として用いた (実験によっては光イオンエネルギー分析器は 1 台だけを用いた)。光イオンエネルギー分析器は、偏光方向に対して平行 (A)・垂直方向 (B) に固定した。また、光電子エネルギー分析器 C は、図 3-2 のように電気ベクトルに対して -10° から 100° まで光軸垂直面内において回転可能である。

平行平板型静電エネルギー分析器は、レンズ部・偏向部・検出部から構成されている。用いた分析器は、最前段に 2ϕ の小孔が開いている。この小孔により取込立体角が $\pm 10^\circ$ に制限される。小孔を通過した荷電粒子は、3 素子の静電レンズにより、偏向部への入射スリットに集光される。また、レンズの後段部において、荷電粒子を加減速し、エネルギー分析器のパスエネルギーへと調節した。平行平板型の分析器では、2 枚の異なる電位 (V_{AI} , V_{AO}) に保たれた平行平板により偏向電場が形成されている。均一な偏向電場を形成するように 3 枚の補助電極を間に入れている。用いたエネルギー分析器では、偏向電圧 $E_D \equiv V_{AO} - V_{AI}$ とエネルギー分析器のパスエネルギー E_p の関係は $E_D = 0.76 E_p$ である。この偏向電場により、荷電粒子は運動エネルギーに応じて分散され、ある運動エネルギーの範囲にある粒子だけが出射スリットを通り、検出される。検出部には、マイクロチャンネルプレート (MCP; 電子増倍管の一種) を用いた。

本研究で行った配向分子からの光電子角度分布 (FMPAD) の測定は、光イオンエネルギー分析器 A・B と光電子エネルギー分析器 C を用いての 2 系統の角度分解光電子-光イオン同時計測 (ARPEPICO) を行うことによって得た。直線偏光を利用した実験において、それぞれの同時計測系は $\Delta\lambda = 0$ 遷移および $\Delta\lambda = \pm 1$ の遷移に関する測定を行うために用いた。同時計測に用いた回路は 3.5 節で説明する。

光電子エネルギー分析器をある角度に置き、ARPEPICO 測定により TOF スペクトルを測定した。十分な統計精度をもつ TOF スペクトルを得るために、ひとつの実験配置につき 30 分 ~ 2 時間程度データのためこみをした。そして、光の強度およびガス圧の変化をモニターし、これらの値で規格化した TOF ピーク強度をプロットした。TOF スペクトルから FMPAD を得る手続きは 3.6 節に記述する。

図 3-3 に実験に用いた排気系のブロック図を示している。真空実験槽は 1000 [ℓ/sec] と 400 [ℓ/sec] の 2 つのターボ分子ポンプとロータリーポンプで排気しており、測定中はチェンバー内の背圧が $\sim 2 \times 10^{-6}$ [Torr] になるように気体試料を導入した。毒性がある CO および OCS 分子を試料として使用する場合には、図 3-3 に示す処理系により排気した。CO ガス使用時には触媒へ通し、OCS ガス使用時にはアルカリ水吸着後に N_2 ガス

により希釈し実験ホール内に用意された特殊ガス用ダクトへ排気した。CO ガス使用時には、外部に CO ガスセンサーを置き、漏れがないかチェックした。OCS 専用ガスセンサーは用意できなかったため CO ガスセンサーを代用した。これは、大気下では OCS 分子はゆっくりと分解し、CO 分子を生じるためである。この CO センサーの OCS ガスに対する感度をチェックしたところ、約 62 ppm の OCS 存在下で 12 ppm を表示した。OCS ガス使用中はこのセンサーの表示を上記の換算を行いモニターした。

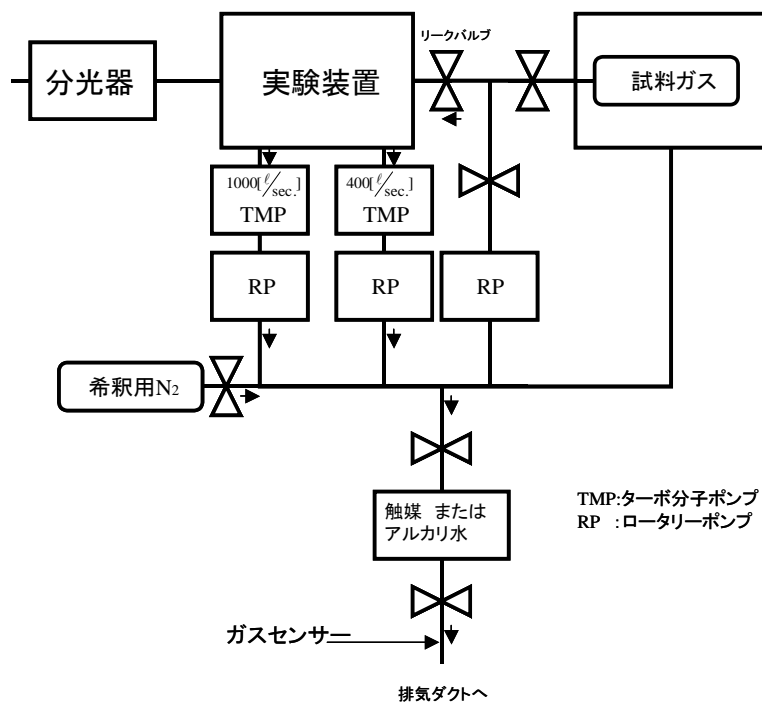


図 3-3: 試料ガスの導入・排出系のブロック図。

3.4 同時計測回路

ひとつの分子から放出された解離イオンと光電子の同時計測信号を得るために用いた回路図を図 3-4 に示す。ひとつの光電離イベントにより、光電子およびいくつかの解離イオン (or 中性解離種) が放出される。荷電粒子を検出し、それらの信号の時間相関を測定するために、光電子エネルギー分析器からの信号により時間波高変換器 (TAC) をスタートさせ、光イオンエネルギー分析器からの信号でストップさせた。ここには、2 系統の光電子-光イオン同時計測回路を示している。直線偏光を利用した実験において、それぞれ $\Delta\Lambda = 0$ 遷移および $\Delta\Lambda = \pm 1$ の遷移に関する測定を行うために用いた。

MCP 検出された光電子の信号は、前段増幅器 (PreAMP) で増幅される。PreAMP は、タイミング信号出力と電荷出力の 2 系統の出力を有する。そのタイミング信号はディスクリメータ (Discrim.) を通すことにより、ノイズを除去し、2 台の TAC へ共通のスタート信号として入力される。2 台の光イオンエネルギー分析器でそれぞれ検出された光解離イオンの信号は、光電子の場合と同様に処理され、それぞれの TAC へストップ信号として入力される。

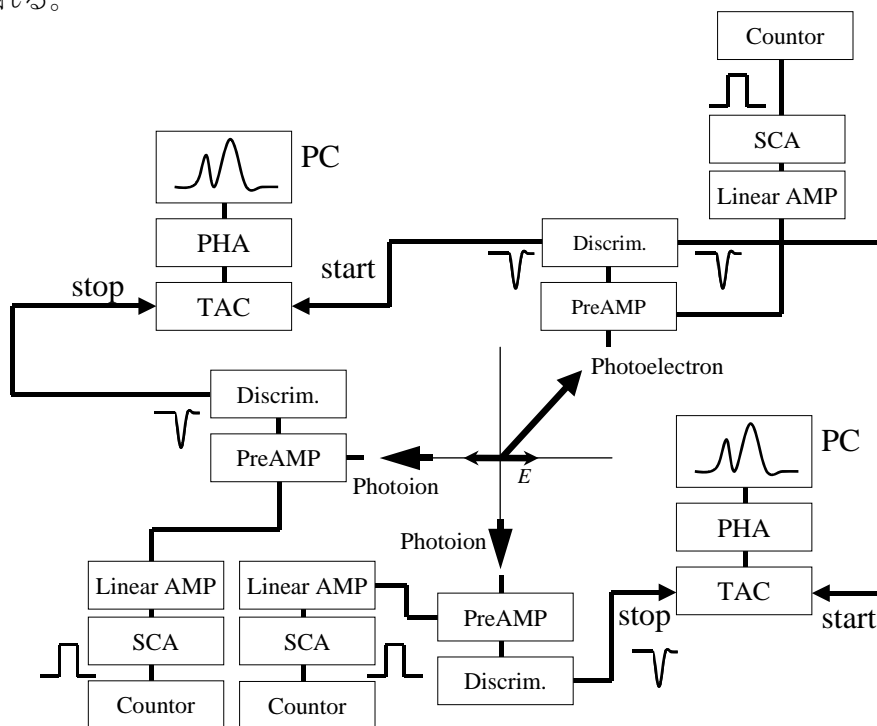


図 3-4: 同時計測回路のブロック図

2 台の TAC は、光電子が検出されてからイオンが検出されるまでの時間を測定する。それらの時間相関に関するデータは TAC からパルス高データとして出力される。それらのデータはパルス波高分析器 (PHA) を介して PC 上に記録される。このようにして、光電子と光イオンの時間相関スペクトル、つまり Time-of-Flight (TOF) スペクトルを測定した。

また、3 台の PreAMP からの電荷出力は、それぞれ増幅器 (Linear AMP) とシングルチャンネル分析器 (SCA) を通じて TTL 信号とした。それらの信号数は、カウンターを用いて計測し、信号の規格化などに用いた。

3.5 同時計測データの処理

ARPEPICO 法は、光電離により放出される光電子と光イオンの時間相関を記録し、時間相関からひとつのイベントにより粒子対を同定する方法である。ここでは、ある小さい取込立体角を持った検出器を用いて角度分解して検出し、同時に角度相関も測定している。この手法が、多様な直線分子の FMPAD の測定に適用できるようになったきっかけは、分子の向き [7] だけでなく、イオン種を同定することにより分子の方向 [8] が決定できるようになったことである。これは、光イオンエネルギー分析器により、解離イオンの運動エネルギーを選別して測定し、TOF スペクトル上で m/e の異なる解離イオンを分離・同定できるようになったためである。

第 8 章で扱う OCS 分子の場合には、多様な解離イオンが放出されるため、TOF ピークの同定が困難であった。そこで、TOF のシミュレーション計算を行い、同定に援用した。ここでは、電荷粒子の軌跡をシミュレーションするソフトウェア Simion 3D [9] を用いて、OCS 分子からの解離イオンの飛行時間を計算した結果の一例を図 3-5 に示す。また、5～8 章の実験で、実際に分析器のオペレーションで使用したパラメータを表 3-1 にまとめる。

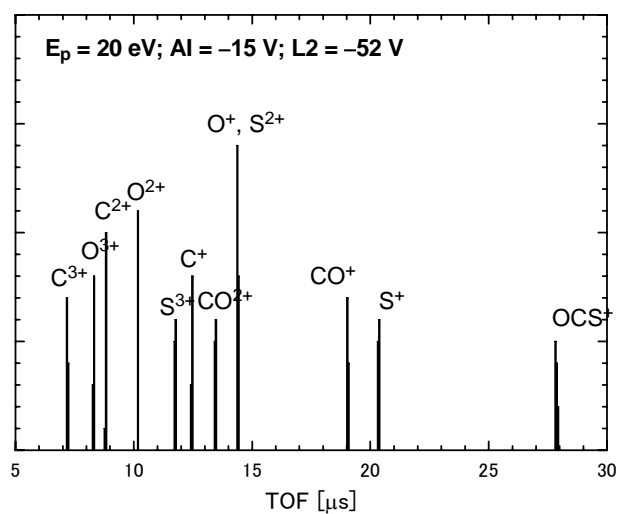


図 3-5: ARPEPICO 計測で得られる TOF スペクトルのシミュレーション結果の例。OCS 分子から $\{\text{OCS}^+, \text{CO}^+, \text{CO}^{2+}, \text{S}^+, \text{S}^{2+}, \text{S}^{3+}, \text{O}^+, \text{O}^{2+}, \text{O}^{3+}, \text{C}^+, \text{C}^{2+}, \text{C}^{3+}\}$ が運動エネルギー 5 eV を持って放出されることを想定して計算した例である。CS フラグメントはほとんど生成しないことが報告 [10] されているので、計算には含めていない。運動エネルギー 5 eV の OCS^+ が放出されることはないが、比較のため計算に含めた。

		E_{pass} (eV)	K.E._{ion} (eV)	L_2 (V)
$\text{N}_2 2\sigma_g$	第 5 章	50	6	-64.1
$\text{CO } 1\sigma (\text{O } 1s)$	第 6 章	50	4.5	-72
$\text{CO } 1\sigma (\text{C } 1s)$	第 6 章	50	4	-72
$\text{CO}_2 2\sigma_g (\text{C } 1s)$	第 7 章	50	5	-70.0
$\text{OCS } 3\sigma (\text{C } 1s)$	第 8 章	20	2	-43.2

表 3-1: イオンアナライザーのオペレーション・パラメータ。各章の実験時に実際に使用したパラメータの値。 E_{pass} はパスエネルギー、 K.E._{ion} は補足したイオンの運動エネルギー、 L_2 はレンズにかけた電圧。

以下では CO 分子に関する結果を例に、測定された実験データから FMPAD を得る手続きについて説明する。3.2 節で述べた装置を用いて光電子と光イオンの同時計測から得られる TOF スペクトルの実例を図 3-6 に示す。TOF スペクトルには C^+ および O^+ に基づくピークが分離されて観測されている。このことは、本実験において向きだけでなく方向を決定できていることを意味している。 C^+ および O^+ ピークに関して、TOF スペクトル上に影をつけた部分には、真のコインシデンス信号だけでなく、偽コインシデンス信号も含まれている。そこで、ある時間範囲の信号の積分強度 (C^+ および O^+ ピークの影をつけた面積) から、偽コインシデンス信号に基づくバックグラウンドの積分強度 (b.g. で示した面積) を差し引くことによって、真のコインシデンス信号強度を求めている。

放射光を用いた実験では、通常は励起光の電気ベクトルは水平方向に一致している。そこで、実験室系座標を示すとき、電気ベクトルに対する角度で示すと都合がよい。ここでは、実験室系での角度は電気ベクトルの方向 (= 水平方向) を 0° 、鉛直方向を 90° と定義する。一方で、分子座標系での角度は、分子軸に対して酸素原子方向を 0° と定義している。TOF スペクトル上の C^+ イオンまたは O^+ イオンのどちらか一方の強度変化を光

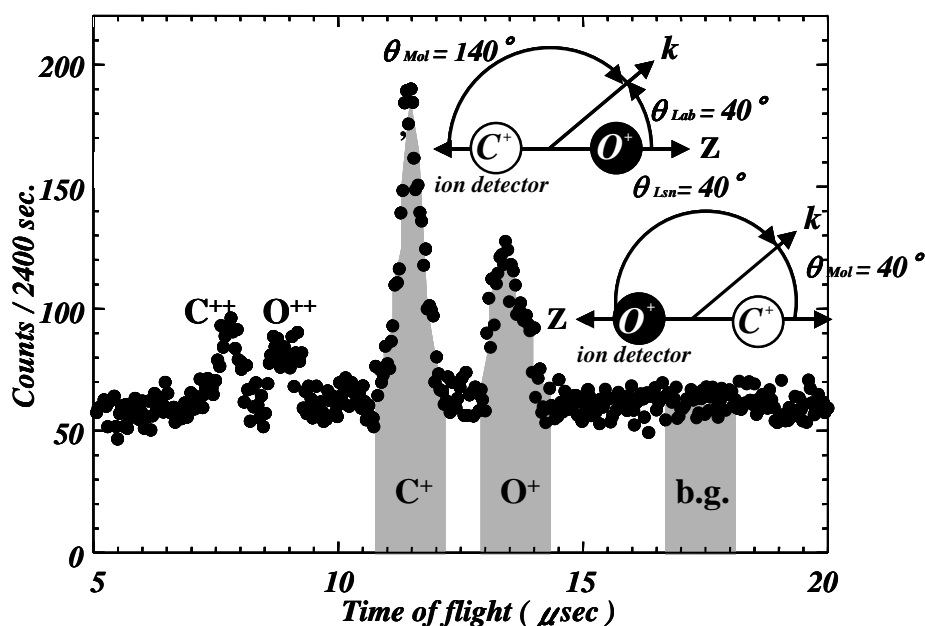


図 3-6: 光電子-光イオン同時計測で得られる TOF スペクトルの例 (CO 分子の C 1s 光電子の角度分布)。入射光のエネルギーが $h\nu = 304.5$ eV で、光電子エネルギー分析器が実験室座標で 40° の位置の条件で測定した。

電子用アナライザーの角度に対する関数としてプロットすれば、FMPAD を得ることができる。しかし、装置の制約により光電子エネルギー分析器は、実験室系での角度で $-10^\circ \sim 100^\circ$ までしか回転させることができない。そこで、分子座標系での光電子の角度分布 $-10^\circ \sim 190^\circ$ までカバーするために、 C^+ イオンのピーク強度変化 (分子座標系で 80° から 190°) と O^+ イオンのピーク強度変化 (分子座標系で -10° から 100°) の 2 つのピーク強度を記録した。 C^+ イオンに基づくピークに寄与する光電子が放出されるとき、CO 分子は光イオンエネルギー分析器に C 原子を向けて配向していたことになる。つまり、平行遷移について測定された TOF スペクトル上の C^+ イオンの強度に関しては、実験室系での TOF スペクトルの測定位置を θ_{lab} (図 3-6 図中の挿入図の Z 軸からの角度に対応) とすると、分子座標系での角度 θ_{mol} (図 3-6 図中の挿入図の Z' 軸からの角度に対応) は、 $\theta_{mol} = 180^\circ - \theta_{lab}$ となる。つまり、図 3-6 の配置に関しては 140° になる。一方で、TOF スペクトル上の O^+ イオンに基づくピークに寄与する光電子が放出されるとき、CO 分子が光イオンエネルギー分析器に O 原子を向けて配向していたことになる。平行遷移について測定された TOF スペクトル上の O^+ イオンの強度に関して、実験室系での角度 θ_{lab} は、 $\theta_{mol} = \theta_{lab}$ となる。つまり、図 3-6 の配置に関しては 40° である。

光電子エネルギー分析器の角度を変えて測定した TOF スペクトルから、真のコインシデンスに基づく信号強度を得た。そして、光の強度およびガス圧をモニターし、それらの値で規格化した TOF ピーク強度をプロットした。これを極座標表示したものを図 3-7 に示す。このような強度分布を得る際、 $\theta_{\text{mol}} = \{80^\circ, 90^\circ, 100^\circ\}$ に対応するデータで規格化を行っている。光電離後に生成する C^+ と O^+ イオンの分岐比は同じではないためである。つまり、 $\theta_{\text{lab}} = 90^\circ$ で測定した C^+ と O^+ のコインシデンス強度は、分岐比による影響を除けば等しくなるべき値である。また、 $\theta_{\text{lab}} = 80^\circ$ で得られる C^+ (or O^+) と $\theta_{\text{lab}} = 100^\circ$ で得られる O^+ (or C^+) のコインシデンス強度は、分岐比の違いがなければ等しい値である。したがって、 $\theta_{\text{mol}} = \{80^\circ, 90^\circ, 100^\circ\}$ の 3 点のデータを用いて規格化することができる。

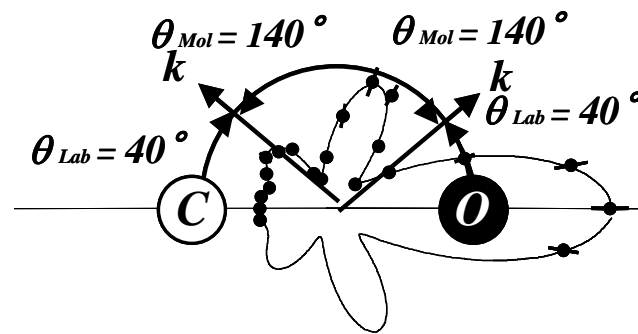


図 3-7: 空間配向 CO 分子の C1s 光電子角度分布。入射光のエネルギーが $h\nu = 304.5 \text{ eV}$ で測定した例を示している。図中の点線矢印の方向は、図 3-6 で示した TOF スペクトルから得られたデータに対応している。

3.6 対称性分離スペクトルの原理 [11]

解離イオンの角度分布は、第 2 章に示している (2-2) 式から導くことができる。第 2 章に示した式 (2-2) を、直線偏光を用いた直線分子の光解離に適用し、解離イオン収量と対称性分離スペクトルとの関係について記述する。

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

ここでは、解離イオンの角度分布に関して興味があるので、式 (3-1) 中の $\hat{\mathbf{k}}_e$ に関して積分を実行する。そして、簡単のために、ここでは分子軸に対して対称な分子の K 殻光電離過程を扱う。この条件のもとでは、 $m_\gamma = m'_\gamma = m$ となり $m_p = 0$ (直線偏光による光電離) の場合、(3-1) 式は、

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{R}}_\gamma} \equiv \frac{d\sigma}{d\beta_\gamma} = \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi^2}{3} \alpha h\nu \left(|d_{\ell\sigma}|^2 + 2|d_{\ell\pi}|^2 \right) [1 + \beta P_2(\cos\beta_\gamma)] \quad (3-2)$$

$$\text{ただし、} \beta = \frac{2(|d_{\ell\sigma}|^2 - 2|d_{\ell\pi}|^2)}{(|d_{\ell\sigma}|^2 + 2|d_{\ell\pi}|^2)}$$

となる。ここで、記号 $d_{\ell\sigma} \equiv d_{\ell 00}^{\Gamma_0}$ および $d_{\ell\pi} \equiv d_{\ell 11}^{\Gamma_0}$ を導入した。 P_2 は 2 次のルジャンドル多項式である。 β_γ は分子軸 (Z_0 軸) と光座標系の Z 軸 (電気ベクトル) とのなす角であるから、光座標系と実験室系を一致させてやれば、(3-2) 式から

$\beta_\gamma = 0^\circ$ では

$$\left. \frac{d\sigma}{d\beta_\gamma} \right|_{\beta_\gamma=0^\circ} = \pi \alpha h\nu |d_{\ell\sigma}|^2 \quad (3-3)$$

そして、 $\beta_\gamma = 90^\circ$ では

$$\left. \frac{d\sigma}{d\beta_\gamma} \right|_{\beta_\gamma=90^\circ} = \pi \alpha h\nu |d_{\ell\pi}|^2 \quad (3-4)$$

となる。(3-3) および (3-4) 式から次のことがわかる。気相であるサンプル分子は様々な配

向を持っているが、励起光の電気ベクトルに対して平行方向 (0° 方向) では $\Delta\Lambda = 0$ ($\Sigma \leftarrow \Sigma$) の遷移に関する解離イオンが選択的に観測され、垂直方向 (90° 方向) では、 $\Delta\Lambda = 1$ ($\Pi \leftarrow \Sigma$) の遷移に関する解離イオンが選択的に観測される。そこで、励起光を波長掃引しながら試料分子に照射し、電気ベクトルに対して平行および垂直な方向で解離イオン収量を測定すると対称性を分離したスペクトルが得られる [12]。

参考文献

- [1] T. Koide, T. Shidara, and M. Yuri, *Nucl. Instrum. Meth.* **A 336**, 368 (1993).
Y. Kagoshima, S. Muto, T. Miyahara, T. Koide, S. Yamamoto, and H. Kitamura, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1289 (1992).
- [2] 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).
Y. Yan and A. Yagishita, *KEK Report* **95-9** (1995).
- [3] R. Zare, *Photochem* **4**, 1 (1972).
- [4] A. V. Golovin, N. A. Cherepkov, and V. V. Kuznetsov, *Z. Phys.* **D 24**, 371 (1992).
A. V. Golovin, V. V. Kuznetsov, and N. A. Cherepkov, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **16**, 363 (1990).
- [5] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [6] A. Yagishita, *Jpn. J. App. Phys.* **25**, 657 (1986).
- [7] P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 28**, 2643 (1995).
- [8] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622 (1998).
- [9] SIMION 3D ver. 7, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory.
- [10] J. J. Neville, T. Tyliczszak, and A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 119 (1999).
P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew, M. Stankiewicz, and K. Yoshiki Franzén, *Phys. Rev.* **A 56**, 2705 (1997).
- [11] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A 45**, 2915 (1992).
- [12] A. Yagashita, E. Shigemasa, and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki, and A. Yagashita *Phys. Rev.* **A 47**, 1824 (1993).
N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagashita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).

第 4 章

解析方法

第 4 章 解析方法

4.1 光電子エネルギー分析器の取込立体角補正 [1]

実験で得られる光電子の角度分布から光電離ダイナミクスを記述するパラメータを得るためには、光電子エネルギー分析器が有限の取込立体角を持つことを考慮する必要がある。なぜなら、観測される光電子は注目するあるひとつの角度だけでなく、その周囲の角度の電子についても検出されているためである。このことは、理論式による角度分布と異なる結果をもたらす。取込立体角の影響を定量的に把握し、その影響を除去することは実験結果の正しい解釈を行うためにも不可欠である。

本研究では、解析の第一段階として、得られた FMPAD を Legendre 多項式展開により記述している。得られる Legendre 多項式の係数は、光電子エネルギー分析器の取込立体角の大きさにより変化する。ここでは、そのような取込立体角による影響を補正する方法について記述する。

平行遷移に関する FMPAD を表現する (2-9) 式を用いて説明する。分子座標系を検出器座標系に変換する回転行列を導入するため、(2-9) 式を球面調和関数による表現に戻しておく。

$$\begin{aligned} d\sigma_{obs}^{para} &\propto \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\max}} A_{L_e} P_{L_e}(\cos\theta_e) \\ &\equiv \sum_{L_e} A_{L_e} \sqrt{\frac{4\pi}{2K_e+1}} Y_{L_e 0}(\theta_e, 0) \end{aligned} \quad (4-1)$$

簡略化のため、光イオンエネルギー分析器の取込立体角を無視し、光軸に対して垂直面内での光電子と光イオンの同時計測の強度を考慮する。すると、ある角度 θ_e での同時計測の強度 $I(\theta_e)$ は、光電子に関してある取込立体角で積分した強度となるため、

$$I(\theta_e) \propto \int \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\max}} A_{L_e} \sqrt{\frac{4\pi}{2L_e+1}} Y_{L_e 0}(\theta_e, 0) d\Omega_e \quad (4-2)$$

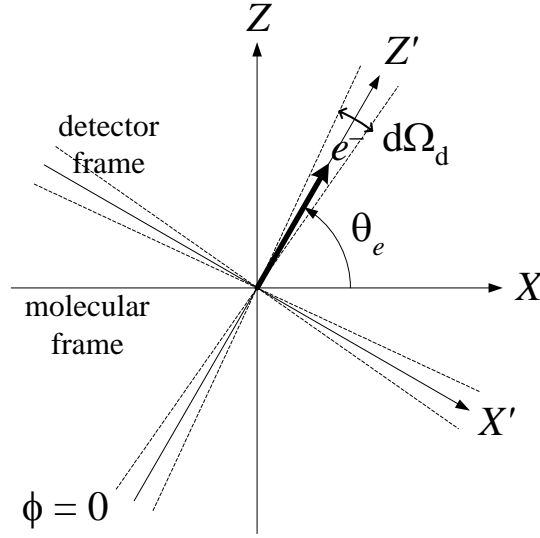


図 4-1: 分子軸座標系と検出器座標系の関係

と表される。

ここで、新たに検出器座標系を導入する。図 4-1 に示すように、衝突領域と検出器の中心軸を結ぶ方向を Z' 軸とする座標系である。分子座標系で定義される球面調和関数 $Y_{L0}(\theta_e, \phi_e)$ は、検出軸座標系で定義される球面調和関数 $Y_{L0}(\theta'_e, \phi'_e : \text{det})$ から次のように回転行列 $D_{00}^{L_e*}(0, \theta_e, 0)$ により変換して得られる関係にある。

$$Y_{L_e0}(\theta_e, 0) = D_{00}^{L_e*}(0, \theta_e, 0) Y_{L_e0}(\theta'_e, 0 : \text{det}) \quad (4-3)$$

したがって、強度分布 $I(\theta_e)$ は、次のように表される。

$$I \propto \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\max}} A_{L_e} D_{00}^{L_e*}(0, \theta_e, 0) Q_{L_e0} \quad (4-4a)$$

ここで、 $L_e = 0$ に関する成分 Q_{00} は、光電子エネルギー分析器の取込立体角と等しいことが示される。

$$Q_{00} = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \sin \theta'_e d\theta'_e \int_{\phi_{\min}}^{\phi_{\max}} d\phi'_e = \Omega^{\text{acc}} \quad (4-4b)$$

また、 $L_e \neq 0$ に関する成分 Q_{L_e0} は、次のようである。

$$Q_{L_e 0} = \sqrt{\frac{4\pi}{2L_e + 1}} \int Y_{L_e 0}(\theta'_e, 0 : \det) d\Omega_{\det} \quad (4-4c)$$

次の関係式を用いて、球面調和関数による表現から Legendre 多項式による表現に戻す。

$$D_{00}^{L_e*}(0, \theta_e, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L_e + 1}} Y_{L_e 0}(\theta_e, 0) = P_{L_e}(\cos \theta_e) \quad (4-5)$$

最終的に、取込立体角による影響を受けた強度分布 $I(\theta_e)$ は、次のように表される。

$$I \propto \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\max}} A_{L_e} Q_{L_e 0} P_{L_e}(\cos \theta_e) \quad (4-6a)$$

$$= Q_{00} \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\max}} \tilde{Q}_{L_e} A_{L_e} P_{L_e}(\cos \theta_e)$$

$$\tilde{Q}_{L_e} \equiv Q_{L_e 0} / Q_{00} = Q_{L_e 0} / \Omega^{acc} \quad (4-6b)$$

つまり、実際に観測される角度分布も Legendre 多項式により展開できることが示される。

逆に、幾何学的に決定される光電子エネルギー分析器の立体取込角 Ω^{acc} から $\tilde{Q}_{L_e 0}$ を算出し、実験から得られる展開係数 $A_{L_e}^{expt} = \tilde{Q}_{L_e} A_{L_e}$ を補正することができる。

ここでは、水平遷移を例にした導出を示した。垂直遷移についても、全く同様に取込立体角の影響を評価できる。

4.2 ダイナミカルパラメータを求める手続きの方法

第 3 章で示した方法により得られた実験データから、分子の光電離ダイナミクスを記述するパラメータを求める手続きを述べる。解析においてはまず、実験から得られたコインシデンス強度 $I(\theta_e^i)$ について、前節で述べた原理式でフィットした。 θ_e^i は光電子を測定した分子座標系での角度を表している。

$$\left| I(\theta_e^i) - \sum_{L_e=0}^{2\ell_{\max}} \tilde{Q}_{L_e} A_{L_e} P_{L_e}(\cos \theta_e^i) \right|^2 \rightarrow \min. \quad (4-7)$$

取り入れた L_e の次数は、収束の程度から判断した。また、前節で述べた補正項 \tilde{Q}_{L_e} は、光電子エネルギー分析器の幾何学的構造から決まる立体取込角 $\pm 10^\circ$ を用いて算出した。得られた A_{L_e} は第 2 章で述べたように、ダイナミカルパラメータから構成されている。平行遷移に関する A_L を $L \leq 10$ ($\ell_{\max} = 5$) の条件で電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\sigma}$ と位相差 $\delta_{\ell\sigma}$ で表すと以下のようなものである。 $\ell = \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$ は $\{s, p, d, f, g, h\}$ に対応する。

$$A_0 = d_{s\sigma}^2 + d_{p\sigma}^2 + d_{d\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{g\sigma}^2 + d_{h\sigma}^2 \quad (4-8a)$$

$$\begin{aligned} A_1 = & -2\sqrt{3}d_{s\sigma}d_{p\sigma}\sin(\delta_{s\sigma} - \delta_{p\sigma}) - \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{5}}d_{p\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{d\sigma}) \\ & - \frac{18}{\sqrt{35}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{8}{\sqrt{7}}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ & - \frac{18}{\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma} - \delta_{h\sigma}) \end{aligned} \quad (4-8b)$$

$$\begin{aligned} A_2 = & 2d_{p\sigma}^2 + \frac{10}{7}d_{d\sigma}^2 + \frac{4}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{100}{77}d_{g\sigma}^2 + \frac{50}{39}d_{h\sigma}^2 - 2\sqrt{5}d_{s\sigma}d_{d\sigma}\cos(\delta_{s\sigma} - \delta_{d\sigma}) \\ & - 6\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{12}{7}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ & - \frac{100}{3\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \end{aligned} \quad (4-8c)$$

$$\begin{aligned}
A_3 = & 2\sqrt{7}d_{s\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{s\sigma}-\delta_{d\sigma})+\frac{8}{\sqrt{3}}d_{p\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{p\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
& +\frac{20\sqrt{5}}{3\sqrt{11}}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma})-\frac{8}{3}\sqrt{\frac{7}{5}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{f\sigma}) \\
& -\frac{12}{11}\sqrt{7}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma}-\delta_{g\sigma})-6\sqrt{\frac{3}{5}}d_{p\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{p\sigma}-\delta_{d\sigma}) \\
& -\frac{120}{13\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma})
\end{aligned} \tag{4-8d}$$

$$\begin{aligned}
A_4 = & \frac{18}{7}d_{d\sigma}^2+\frac{18}{11}d_{f\sigma}^2+\frac{1458}{1001}d_{g\sigma}^2+\frac{18}{13}d_{h\sigma}^2+6d_{p\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{p\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
& +\frac{10\sqrt{3}}{\sqrt{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma}-\delta_{h\sigma})+8\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma}-\delta_{f\sigma}) \\
& -\frac{120}{77}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma}-\delta_{g\sigma})+\frac{360}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma})
\end{aligned} \tag{4-8e}$$

$$\begin{aligned}
A_5 = & -2\sqrt{11}d_{s\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{s\sigma}-\delta_{h\sigma})+\frac{10}{\sqrt{3}}d_{p\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{p\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
& +\frac{20\sqrt{55}}{39}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma})+\frac{20\sqrt{55}}{39}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
& -\frac{20}{3}\sqrt{\frac{5}{7}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{f\sigma})-\frac{120}{13\sqrt{7}}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
& -\frac{12\sqrt{11}}{13}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma})
\end{aligned} \tag{4-8f}$$

$$\begin{aligned}
A_6 = & \frac{100}{33}d_{f\sigma}^2+\frac{20}{11}d_{g\sigma}^2+\frac{80}{51}d_{h\sigma}^2-\frac{12\sqrt{3}}{\sqrt{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma}-\delta_{h\sigma}) \\
& -\frac{30}{11}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma}-\delta_{g\sigma})-\frac{14\sqrt{7}}{3\sqrt{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma})
\end{aligned} \tag{4-8g}$$

$$\begin{aligned}
A_7 = & \frac{126\sqrt{5}}{13\sqrt{11}}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma})-\frac{350}{143}\sqrt{7}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma}-\delta_{g\sigma}) \\
& -\frac{2800}{221\sqrt{11}}\sqrt{7}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma})
\end{aligned} \tag{4-8h}$$

$$A_8 = \frac{490}{113}d_{g\sigma}^2+\frac{490}{247}d_{h\sigma}^2-\frac{784}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma}) \tag{4-8i}$$

$$A_9 = \frac{5292}{221\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma}) \tag{4-8j}$$

$$A_{10} = \frac{15876}{4199}d_{h\sigma}^2 \tag{4-8k}$$

実験データから (4-7) 式のようにフィットして求めた A_L を (4-8) 式に代入する事

で 2 次の連立多項式が得られる。これを解けば、ダイナミカルパラメータが得られる。(4-8) 式の連立方程式に関して、含まれる電気双極子遷移行列要素の数を n とすると 2^{n-1} 個の解が存在する。それらの連立方程式の数値解を求めるため、プログラム Mathematica [2] を利用した。Mathematica は、Levenberg-Marquardt 法 [3, 4] によって非線形方程式の解の探索を行う。用いたルーチンでは、複数の解の組を持つ連立方程式であっても、初期設定値に依存するひとつの解の組だけが得られる。そこで本研究では、初期設定値として乱数を与え、全ての解が得られるまで繰り返し方程式の解を捜す Mathematica 上で動作するプログラムを作成した。プログラムのフローチャートを図 4-2 に示す。求めた複数個の解から、物理的に意味のある一つを選ぶ方法は各章で説明する。

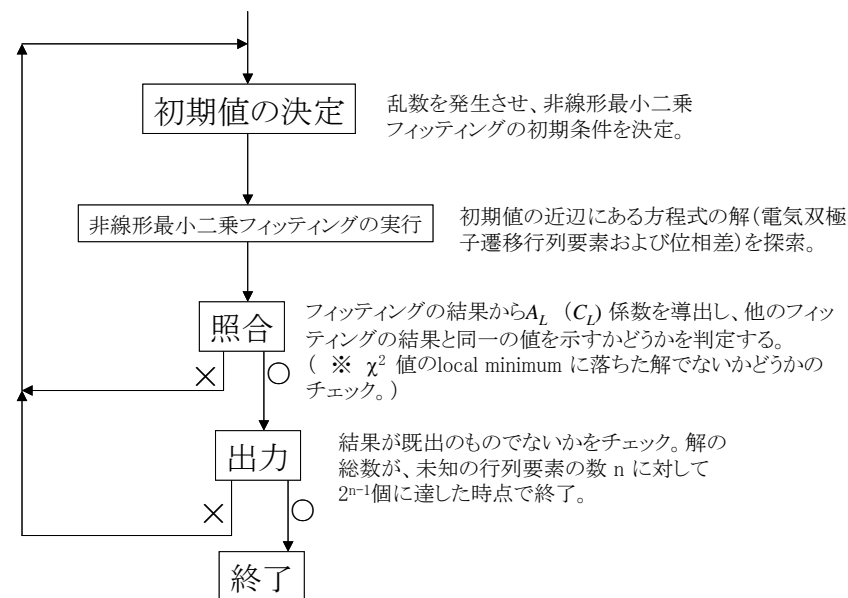


図 4-2: ダイナミカルパラメータ決定のためのフローチャート

参考文献

- [1] V. Schmidt, "Electron Spectrometry of Atoms Using Synchrotron Radiation" (Cambridge Univ. Press, 1997).
- [2] 小林研、小林道正、"はじめての Mathematica" (BNS, 1995)
小国力、"Mathematica の基礎と応用" (サイエンス社, 1996) .等。
- [3] Levenberg, K., "A Method for the Solution of Certain Problems in Last Squares," Quart. Appl. Math. Vol. 2, pp. 164-168, 1944.
- [4] Madsen, K. and H. Schjaer-Jacobsen, "Algorithms for Worst Case Tolerance Optimization," IEEE Transactions of Circuits and Systems, Vol. CAS-26, Sept. 1979.

第 5 章

N_2 分子の $2\sigma_g$ 光電離における形状共鳴メカニズム

第5章 N₂分子の2 σ_g 光電離における形状共鳴メカニズム [1]

5.1 序論

配向分子から放出される光電子の角度分布に関する理論的研究は 1976 年に発表された[2,3]。そこでは、固体表面に吸着された分子に対する適用が念頭に置かれていた。その後長い時を経て、気体分子を対象とした配向分子からの光電子の角度分布に関する実験データが、光電子-光イオン同時計測法により実現された [4,5]。分子の回転周期より解離が早ければ、この測定法により、分子軸が空間にある配向を持つときのイベントが選択される。この実験法は、光電子分光の分野において、新しい展開を示すことになった。CO 分子の炭素および酸素 K 殻に関する研究では、実験データから電気双極子遷移行列要素と位相差の組が決定された [8,9]。しかしながら、直線偏光を用いた測定では、 $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移に関する位相差と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移に関するそれらの値との関係を決定することができない。

Dill [2] により導出された配向分子からの光電子の角度分布に関する式は一般的なものであり、励起光がどのような偏光特性を持っていても適用することができる。しかし、彼自身は様々な偏光特性の光を用いることの利点について探求していない。その後の研究によって、配向分子が光学活性であることが認識されるようになった [10-12]。配向分子からの光電子の角度分布を測定することで、角度分布における円二色性 (Circular Dichroism in Angular Distributions of Photoelectrons; CDAD) および線二色性 (Linear Dichroism in Angular Distributions of Photoelectrons; LDAD) を明らかにすることができる。円二色性の研究から、吸着分子[13,14] および励起により整列した状態にある分子[15] の光電離に関する豊富な情報を得ることができる。しかし、気相分子に対する配向分子からの光電子の角度分布に関する実験は、直線偏光を用いて行われた実験に限られていた。

本研究では、直線偏光および、右回りおよび左回りの楕円偏光を用いて、配向 N₂ 分子からの 2 σ_g 光電子の角度分布を測定した。それらのデータから、部分波 $\ell = 1, 3$ について $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移および $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移に関する電気双極子遷移行列要素および位相差を $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移間の関係まで含めて決定した。つまり、 $\ell = 1, 3$ を用いて光電離過程を記述するという近似の範囲において完全実験を行った。これにより、この 2 σ_g に関する光電離断面積に現れる σ^* 形状共鳴の本質を解明した。一般的に受け入れられている形状共鳴に対

する解釈に従うと、 σ 対称性を持った $\ell = 3$ の連続状態波動関数の寄与により、 σ^* 形状共鳴が形成される [17]。すなわち、イオン化しきい近傍の小さな運動エネルギーを持った光電子は、遠心力ポテンシャル障壁により、分子の外側に存在する。しかし、約 13.6 eV の運動エネルギーを持った光電子の波動関数は分子領域に入り込むようになる。このことによって、特定のエネルギーで、光電離断面積に幅広い極大をもたらすことになる。同時に、この部分波の位相は、 π ラジアンだけ増加する。しかし、CO 分子の炭素および酸素 K 殻での σ^* 形状共鳴に関する結果 [8,9] は、単一の部分波だけでなく、いくつかの部分波、 $\ell = 1, 2, 3$ の部分波がほぼ同程度に寄与することを示した。したがって、Dehmer と Dill の単純なモデル [17] が等核分子の場合において適切であるかどうか確認することは重要である。Dehmer と Dill は N_2 分子の K 殻光電離における σ^* 形状共鳴を研究し、共鳴は $1\sigma_g$ 殻にのみ現れることを示した。しかし、 N_2 分子は $1\sigma_g$ と $1\sigma_u$ 準位のエネルギー間隔が、対応する光電子ピーク幅と同程度であるため、それらを分離することは困難である [18]。それら 2 つの準位を分離することなく、完全実験を行うことはできない。したがって、このような問題が起こらない N_2 分子の $2\sigma_g$ 殻を対象に完全実験を行い、 σ_u^* 形状共鳴ダイナミクスを明らかにした。

5.2 実験方法

Photon Factory のヘリカルアンジュレータビームライン BL-28A において実験を行った[19]。このビームラインには定偏角分光器 [20] が設置されている。配向 N_2 分子からの光電子の角度分布測定には、角度分解光電子-光イオン同時計測法を用いた [8]。光電子および光イオンを検出するためのエネルギー分析器は放射光に対して垂直面内に配置している。光イオンエネルギー分析器は鉛直方向に固定してある。電子エネルギー分析器は放射光軸の回りを回転することができ、分子座標系における光電子の角度分布が測定できる。 N_2 分子の $2\sigma_g$ 殻について、 $h\nu = 45 \sim 65$ eV の領域の形状共鳴を含む 5 つのエネルギー (バンド幅 0.2 eV) で測定を行った。光電子エネルギー分析器は、勾配の急な解離性ポテンシャルエネルギー曲線を反映している幅広い光電子バンドの最大値(束縛エネルギー 38 eV)に対応する電子が通過するように設定された。その幅広いピークは $2\sigma_g$ 殻のいくつかの光電子ピークの中で最も強い強度を持ち [21]、文献 [22,23] の計算に示されるように他のサ

テララインと比較して最も大きな 1 電子遷移強度を与えている。したがって、この幅広いピークを 1 電子描像で記述することは妥当だと考えられる。光イオンの運動エネルギー分析器は、5 ~ 6 eV の運動エネルギーをもつ N^+ フラグメントイオンが通過するように設定された。

光ビームの進行方向に Z 軸をもつ光座標系において、光の偏光は Stokes 変数 S_i により記述される。 $S_1 = +1$ (-1) は X (Y) 軸方向に偏光した直線偏光を表す。また、 $S_2 = +1$ (-1) は X 軸と $+45^\circ$ (-45°) を成す方向に偏光した直線偏光を表す。そして、 $S_3 = +1$ (-1) は右回り (左回り) 円偏光を表し、その演算子は球面調和関数 Y_{1-1} (Y_{11}) で記述される。以下では、楕円偏光の主軸を光座標系の X 軸とする方法で光座標系を記述する (図 5-1 参照)。座標系をこのように選ぶことにより、Stokes 変数の S_2 は 0 となる。一つの励起エネルギーについて異なる偏光モードを用いた 3 種の測定を行った。つまり、右回り・左回り楕円偏光および分子軸に対して偏光ベクトルが垂直方向の直線偏光を用いた測定を行った。Stokes 変数の S_1 および偏光楕円の主軸方向は、He 原子の 1s 光電子の角度分布測定の結果により決定した。He 原子の光電子角度分布測定は、同時計測を行ったときと同じ放射光リングの動作時に行った。ヘリカルアンジュレータからの光には無偏光成分が存在しないことを仮定して、Stokes 変数の S_3 を決定した。

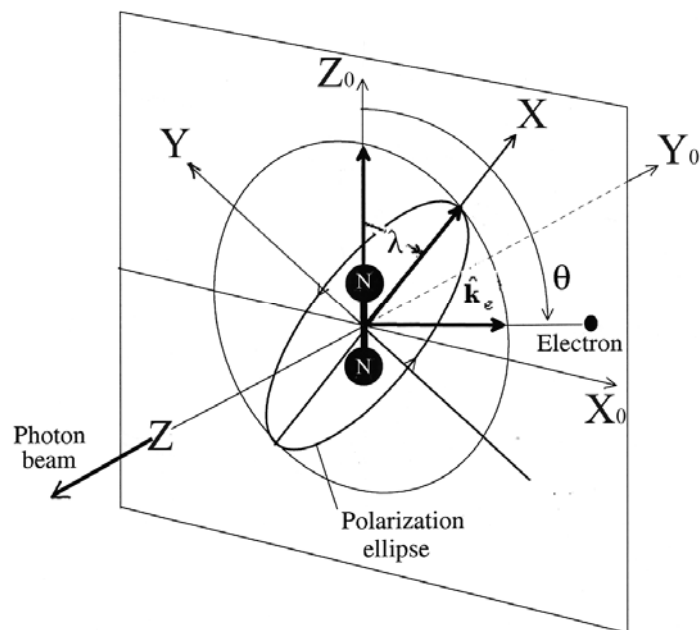


図 5-1: 本研究における分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ と光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の関係。楕円偏光の主軸が X 軸、光の進行方向が Z 軸になる。

5.3 結果

図 5-2 に、励起エネルギーが 58.2 eV において測定した光電子の角度分布を示す。光電子の角度分布は励起光の偏光特性に強く依存している。分子軸に対して垂直な直線偏光の光を用いた結果では、分子軸に対し鏡映対称性を示しており、分子軸方向では強度が 0 へと落ち込んでいる。この結果は私達がこれまでに得ている結果と同じである [5-9]。右回り・左回り楕円偏光の光を用いたときの結果は、分子軸に対する鏡映対称性は見られず、一方の光電子の角度分布が他方の光電子の角度分布の鏡像になっている。

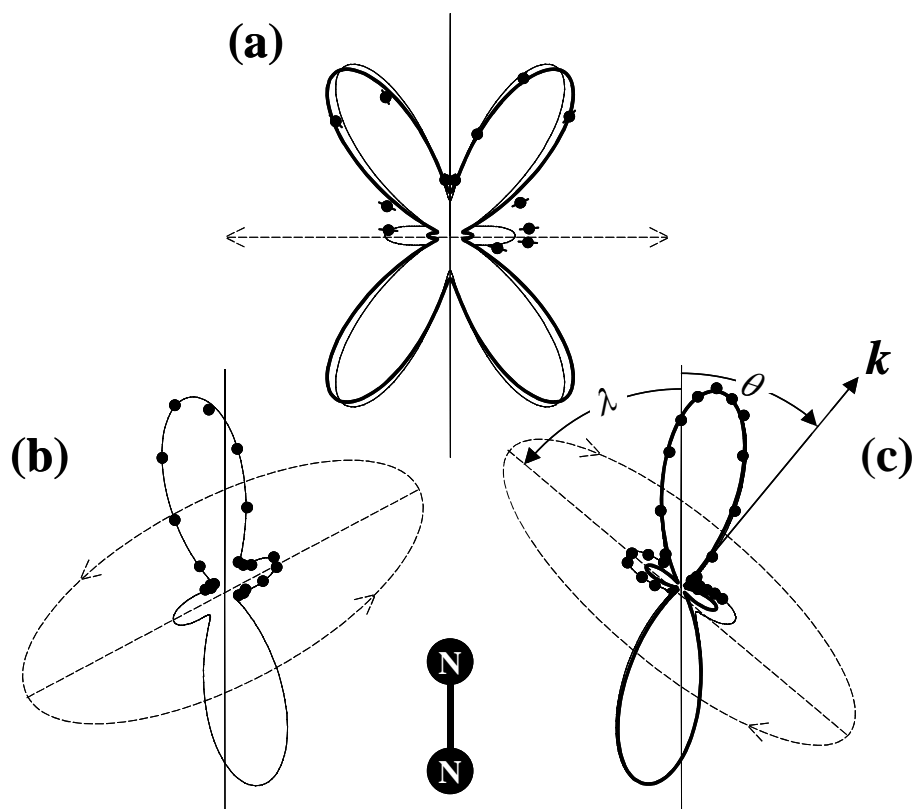


図 5-2: 配向した N_2 分子からの $2\sigma_g$ 光電子の角度分布。(a) 直線偏光 (b) 左周り楕円偏光 ; $S_1 = +0.42, S_3 = -0.91$ (c) 右周り楕円偏光 ; $S_1 = +0.50, S_3 = +0.87$ ドットは測定点、太線はRPA計算、点線は楕円偏光。(a) の細線は、楕円偏光を用いた測定から得られたダイナミカルパラメータを用いて計算した角度分布。(b) および(c) の細線はフィッティングカーブ。

実験データの解析は、次のような手順でおこなった。励起光の任意の偏光に関する光電子の角度分布は、光座標系の X および Y 軸に沿った直線偏光に基づく成分 $d\sigma_{e_x}, d\sigma_{e_y}$ と右回り・左回り円偏光に基づく成分 $d\sigma_r, d\sigma_l$ の4つの寄与の非干渉的な足し合わせにより記述できる。つまり、次の式のように表すことができる。

$$I(p, S_1, S_3) = d\sigma_{obs} = \frac{1}{2}(d\sigma_{e_x} + d\sigma_{e_y}) + \frac{S_1}{2}(d\sigma_{e_x} - d\sigma_{e_y}) + \frac{S_3}{2}(d\sigma_r + d\sigma_l) \quad (5-1)$$

(5-1)式に、光電子の角度分布に関する Dill の表式 [2] および文献 [12] を用いることにより、図 5-1 の実験配置においては、光電子の角度分布の具体的な表式は次のように書ける(ここでは原子単位 a.u. を用いている)。

$$d\sigma_{obs} = \frac{1}{4\pi} \sigma(\omega) \sum_{L=0}^{l_{\max}} \left\{ \frac{3}{B} \left[\left(\frac{1}{2} A_L + C_L \right) + \left(\frac{1}{2} A_L - C_L \right) S_1 \cos 2\lambda \right] P_L(\cos \theta) + \sqrt{\frac{3(2L+1)}{L(L+1)}} \left[i S_3 A_{L1}^1 + S_1 \sin 2\lambda A_{L1}^2 \right] P_L^1(\cos \theta) \right\} \quad (5-2)$$

ここで、 $\sigma(\omega)$ は光電離断面積を、 λ は分子軸と偏光楕円の主軸の成す角度を表している。そして、 $P_L(\cos \theta)$ と $P_L^1(\cos \theta)$ はそれぞれルジャンドル多項式とルジャンドル陪関数を表す。 θ は分子軸に対する電子の放出角を表す (図 5-1 を参照)。ダイナミカルパラメータ A_{LM}^J, A_L, C_L, B は、電気双極子遷移行列要素と位相差の \sin あるいは \cos 関数との積が含まれている [8,9]。ここでは、4つのイオン化チャンネル、つまり $2\sigma_g \rightarrow \epsilon p\sigma_u, \epsilon f\sigma_u, \epsilon p\pi_u, \epsilon f\pi_u$ を仮定する。 $l_{\max}=3$ とすることは、低エネルギーの光イオン化過程においては光電子の角度分布を記述するための適切な近似である。 $l_{\max}=3$ とすると、(5-2) 式における $L \leq 6$ である偶数の項を取り入れることになる。Hartree Fock (HF) 計算および Random Phase Approximation (RPA) 計算は、この仮定が妥当であることを支持している。このとき (5-2) 式を電気双極子遷移行列要素と位相差を用いて以下のように書ける。

$$d\sigma_{obs} \propto$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} \left\{ (d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2) + 2(d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2) \right\} - \frac{S_1 \cos 2\lambda}{4} \left\{ -(d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2) + 2(d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2) \right\} \\
& + \left\{ \frac{1}{2}d_{p\sigma}^2 + \frac{1}{3}d_{f\sigma}^2 - \frac{1}{2}d_{p\pi}^2 + \frac{1}{2}d_{f\pi}^2 - \frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{21}}d_{p\sigma}d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} - 6\sqrt{\frac{1}{14}}d_{p\pi}d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \right. \\
& \quad - \left(-\frac{1}{2}d_{p\sigma}^2 - \frac{1}{3}d_{f\sigma}^2 - \frac{1}{2}d_{p\pi}^2 + \frac{1}{2}d_{f\pi}^2 + \frac{9}{2}\sqrt{\frac{1}{21}}d_{p\sigma}d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} \right. \\
& \quad \left. \left. - 6\sqrt{\frac{1}{14}}d_{p\pi}d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \right) \cdot S_1 \cos 2\lambda \right\} \cdot P_2(\cos \theta) \\
& + \left\{ \frac{9}{22}d_{f\sigma}^2 + \frac{3}{22}d_{f\pi}^2 - 2\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} + 6\sqrt{\frac{1}{14}}d_{p\pi}d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \right. \\
& \quad \left. - \left(-\frac{9}{22}d_{f\sigma}^2 + \frac{3}{22}d_{f\pi}^2 + 2\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma} \cos \delta_{p\sigma}^{f\sigma} + 6\sqrt{\frac{1}{14}}d_{p\pi}d_{f\pi} \cos \delta_{p\pi}^{f\pi} \right) \cdot S_1 \cos 2\lambda \right\} \cdot P_4(\cos \theta) \\
& + \left\{ \frac{25}{33}d_{f\sigma}^2 - \frac{25}{22}d_{f\pi}^2 - \left(-\frac{25}{33}d_{f\sigma}^2 - \frac{25}{22}d_{f\pi}^2 \right) \cdot S_1 \cos 2\lambda \right\} \cdot P_6(\cos \theta) \\
& - \left\{ \left(-\frac{1}{2}d_{p\sigma}d_{p\pi} \cos \delta_{p\sigma}^{p\pi} - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{1}{6}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{f\pi} \right. \right. \\
& \quad \left. - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{21}}d_{f\sigma}d_{p\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{p\pi} + 2\sqrt{\frac{1}{14}}d_{f\pi}d_{p\sigma} \cos \delta_{f\pi}^{p\sigma} \right) \cdot S_1 \sin 2\lambda \\
& \quad + \left(-\frac{1}{2}d_{p\sigma}d_{p\pi} \sin \delta_{p\sigma}^{p\pi} - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{1}{6}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{f\pi} \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{21}}d_{f\sigma}d_{p\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{p\pi} - 2\sqrt{\frac{1}{14}}d_{f\pi}d_{p\sigma} \sin \delta_{f\pi}^{p\sigma} \right) \cdot S_3 \right\} \cdot P_2^1(\cos \theta) \\
& - \left\{ \left(-\frac{3}{22}\sqrt{\frac{3}{2}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{f\pi} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{7}}d_{f\sigma}d_{p\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{p\pi} + \frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{14}}d_{f\pi}d_{p\sigma} \cos \delta_{f\pi}^{p\sigma} \right) \cdot S_1 \sin 2\lambda \right. \\
& \quad \left. + \left(-\frac{3}{22}\sqrt{\frac{3}{2}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{f\pi} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{7}}d_{f\sigma}d_{p\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{p\pi} - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{14}}d_{f\pi}d_{p\sigma} \sin \delta_{f\pi}^{p\sigma} \right) \cdot S_3 \right\} \cdot P_4^1(\cos \theta) \\
& - \left\{ \left(\frac{25}{33}\sqrt{\frac{1}{6}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \cos \delta_{f\sigma}^{f\pi} \right) \cdot S_1 \sin 2\lambda + \left(\frac{25}{33}\sqrt{\frac{1}{6}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \sin \delta_{f\sigma}^{f\pi} \right) \cdot S_3 \right\} \cdot P_6^1(\cos \theta) \quad (5-3)
\end{aligned}$$

楕円偏光を用いたひとつの測定結果から、(5-3) 式の ルジャンドル多項式およびルジャンドル陪関数の 6 つのフィッティング係数を決める事ができる。そして、それらの係数から電気双極子遷移行列要素の比 ($d_{p\sigma}/d_{p\pi}, d_{f\sigma}/d_{p\pi}, d_{f\pi}/d_{p\pi}$) と位相差 ($\delta_{p\sigma}^{p\sigma}, \delta_{p\pi}^{f\sigma}, \delta_{p\pi}^{f\pi}$) を導き出すことができる。しかしながら、(5-3) 式は電気双極子遷移行列要素の 二次式であるため 8 つの解のセット(電気双極子遷移行列要素に関する解のセットが 4 つとそれらのそれぞれのセットに関して 2 つの位相差)が得られる。Stokes 変数の大きさがほぼ等しい右回り・左回り楕円偏光の双方を用いた測定からは、新しい情報が得られない。しかし、直線偏光を用いた測定により、新たな情報が追加され、可能性のある解のセットの数を 2 つにまで絞ることが可能である。実際、楕円偏光を用いた測定から得られたパラメータを用いて、直線偏光に関する角度分布を計算し、それらを対応する実験結果と比較した。電気双極子遷移行列要素の比のただ 1 つのセットが測定した角度分布を正しく再現する (図 5-2a を参照)。しかし、この方法では位相差に関する 2 つの解のセットを識別することができなかった。唯一の解のセットは、それらの変数を用いて CDAD をフィッティングすることにより得ることができる。しかしながら、ここで得たデータセットからは、CDAD を決定することができない。なぜなら、それぞれの逆回りの楕円偏光には異なる角度 λ で特徴付けられる直線偏光成分を含んでいるからである。結果として、測定された 2 つの光電子の角度分布の違いは、常に CDAD と LDAD を含んでいる。したがって、実験データから位相差を一義的に決定することができない。ここでは、唯一の解を選択する方法として、理論結果と比較することにした。表 5-1 に、実験により得られた 2 つの解のセットと RPA による計算結果を HF の計算結果とともに示す。実験と理論の位相差を比較することにより、正しい解として Set 1 を選択することができる。他の励起エネルギーにおける場合についても同様である。

表 5-1: 電気双極子遷移行列要素と位相差のセット。

	$d_{p\sigma}/d_{f\pi}$	$d_{p\pi}/d_{f\pi}$	$d_{f\sigma}/d_{f\pi}$	$\delta_{p\sigma}-\delta_{f\pi}$	$\delta_{p\pi}-\delta_{f\pi}$	$\delta_{f\sigma}-\delta_{f\pi}$
Set1	0.35 ± 0.08	0.51 ± 0.07	1.79 ± 0.22	308 ± 17	118 ± 5	52 ± 11
Set2	0.35 ± 0.08	0.51 ± 0.07	1.79 ± 0.22	290 ± 17	242 ± 5	186 ± 11
HF	0.51	0.71	1.78	285	96	82
RPF	0.62	0.58	1.83	284	133	94

※ $h\nu=58.2\text{eV}$ の右回り楕円偏光の実験結果から求めた二セットと Hartree-Fock (HF) と RPA 計算。位相差の単位は degree。

文献 [21] には光電離の絶対断面積のデータが示されている。これらのデータを用い電気双極子遷移行列要素の比から電気双極子遷移行列要素の絶対値を導出した。右回り・左回りの楕円偏光により決定された電気双極子遷移行列要素と位相差は全く同じものではないので、それら 2 つの偏光条件で得られた値の平均値を算出した。そのような手順による結果を理論計算の結果とともに図 5-3a に示す。 $2\sigma_g \rightarrow \epsilon f\sigma_u$ 遷移の断面積は形状共鳴で支配的な寄与を示している。このことは、Dehmer と Dill による一般的な解釈 [17] と一致している。図 5-3b に示した位相差 ($\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}$) は断面積の増大と同時に $\sim\pi$ ラジアン だけ増大している。これは、 $\epsilon f\sigma$ チャンネルの形状共鳴の成員のもうひとつの証拠である。実験から得られた値と RPA 計算の結果とは定性的に一致しているといえる。図 5-3a に示した RPA 計算による断面積は、スケール因子 0.72 が掛けてある。これは、RPA では考慮されていない 2 電子過程の強度 [21] を考慮に入れるためである。文献 [23] に報告されている $2\sigma_g \rightarrow \epsilon\sigma_u$ および $2\sigma_g \rightarrow \epsilon\pi_u$ チャンネルに関する RPA の断面積は、実験から導出された値とほぼ一致している。

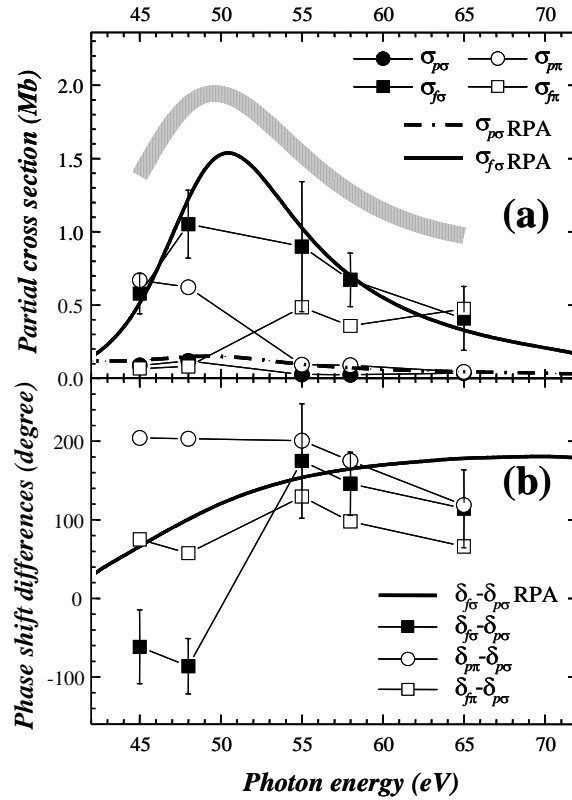


図 5-3: (a) $2\sigma_g \rightarrow \epsilon p\sigma_u, \epsilon f\sigma_u, \epsilon p\pi_u, \epsilon f\pi_u$ 遷移の部分断面積。(b) 位相差。

5.4 まとめ

配向 N_2 分子の $2\sigma_g$ 軌道からの光電子角度分布を、直線および楕円偏光を用いて角度分解光電子-光イオン同時計測法により測定した。 $\varepsilon p\sigma_u, \varepsilon f\sigma_u, \varepsilon p\pi_u, \varepsilon f\pi_u$ の4つの連続チャンネルに対応する電気双極子遷移行列要素を導出するために、今回測定したデータのセットは十分なものとなっている。部分断面積 [21] に対して規格化することにより、電気双極子遷移行列要素の絶対値を決定した。光電離断面積に現れる共鳴に主たる寄与を与えるのは $f\sigma_u$ 部分波であり、その共鳴領域において位相差 ($\delta_{fs} - \delta_{ps}$) が $\sim \pi$ ラジアンだけ増大することを示した。このことは、文献 [17] に示された σ^* 形状共鳴の一般的な描像を、初めて実験的に確認したことになる。

参考文献

- [1] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 6, 063003 (2002).
- [2] D.Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130 (1976).
- [3] J.W.Davenport, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 945 (1976).
- [4] A.V.Golovin, N.A.Cherepkov, V.V.Kuznetsov, *Z.Phys.* **D 24**, 371 (1992).
- [5] E.Shigemasa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [6] A.Yagishita, in: "*Photonic, Electronic and Atomic Collisions* (Invited Papers of the XX ICPEAC)", F.Aumayr and H.Winter, eds., (Singapore: World Scientific, 1998), p. 149.
- [7] K.Ito, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **15** 114-116 (2001).
- [8] S.Motoki *et al.*, *J. Phys.* **B 33**, 4193 (2000)
- [9] N.A.Cherepkov *et al.*, *J. Phys.* **B 33**, 4213 (2000)
- [10] N.A. Cherepkov, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 344 (1982).
- [11] R.L.Dubs, S.N.Dixit, and V.McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1249 (1985).
- [12] N.A. Cherepkov, and V.V. Kuznetsov, *Z. Phys.* **D 7**, 271 (1987).
- [13] N.A.Cherepkov, in: Invited papers of ICPEAC XVII, Brisbane, 1991 (IOP Publishing Ltd, 1992), p. 153.
- [14] G.Schönhense, *Phys. Scripta* **T31**, 255 (1990).
- [15] C. Westphal *et al.*, *Surf. Sci.* **253**, 205 (1991).
- [16] J.R.Appling *et al.*, *J. Chem. Phys.* **87**, 6927 (1987);
D.J.Leahy *et al.*, *J. Chem. Phys.* **97**, 4948 (1992).
- [17] F.Heiser *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 415 (1996).
- [18] J.L.Dehermer and D.Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).
- [19] U.Hergenhahn *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5704 (2001).
- [20] H.Kimura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1920 (1995).
- [21] Y.Kagoshima *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1289 (1992).
- [22] S.Krummacher, V.Schmidt, and F.Wuilleumier, *J. Phys.* **B 13**, 3993 (1980).

- [23] M.F.Herman, K.F.Freed, and D.L.Yeager, *Chem Phys.* **32**, 437 (1978).
- [24] P.W.Langhoff *et al*, *Chem. Phys.* **58**, 71 (1981).
- [25] S.K.Semenov *et al*, *Phys. Rev. A* **61**, 032704 (2000).

第 6 章

CO 分子の内殻光電離に関する完全実験

第 6 章 CO 分子の内殻光電離に関する完全実験 [1-3]

6.1 序論

気相分子の光電離に関する研究は、近年までランダムに配向した分子に関する光電離全断面積、光電離部分断面積、および光電離微分断面積に限られていた [4]。これらの実験では、測定によって得られる物理量は空間的に様々な配向をとる分子についての平均化した情報として得られる。その結果、これらの値は光電離過程を記述する電気双極子遷移行列要素 d_{α} と位相 δ_{α} を直接与えるものではない。近年、気相の光電離過程に関する研究において、分子の回転運動の影響を排除できるようになった [11]。これにより電気双極子遷移行列要素と位相の情報を引き出せるようになった。このような測定は、角度分解光電子-光イオン同時計測法 (AR - PEPICO) を行うことで実現される。なぜなら、解離に要する時間が分子の回転周期に比べて非常に短いとき、解離イオンの放出方向は光吸収時の分子軸方向と一致するからである [5-15]。

ここでは、配向 CO 分子からの C および O K 殻光電子の角度分布を σ^* 形状共鳴を含むイオン化しきい値から約 30 eV の領域で測定した結果を報告する。実験は直線偏光シンクロトロン放射光を用いて、入射光の電気ベクトルと分子軸が平行な場合と垂直な場合について行った。入射光の電気ベクトルと分子軸が平行な場合には、 $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移を抽出することになり、偏光ベクトルと分子軸が垂直な場合には $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移を抽出することになる。この二つの測定から、 $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移および $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移過程を記述する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)を決定した。これは分子の内殻光電離に関する初めての完全実験である。この実験結果と、Dehmer と Dill の多重散乱理論による計算結果 [16] および relaxed core Hartree Fock (RCHF) 計算による結果を比較し、ダイナミカルパラメータのレベルで形状共鳴ダイナミクスについて議論を行う。

6.2 実験方法

実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設 (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 で行った [17, 18]。アンジュレータ放射光は不等間隔平面回折格子分光器によって単色化された。実験装置は、入射光の電気ベクトルに対して平行および垂直な方向に固定した平行平板型イオンエネルギー分析器と光電子検出用の平行平板型エネルギー分析器から構成されている [1-3]。光電子検出用の平行平板型エネルギー分析器は入射光の光軸の周りに回転できる。配向 CO 分子からの光電子の角度分布は、2つのエネルギー分析器を用いた、角度およびエネルギー分解・光電子-光イオン同時計測法により測定した。分子配向は、入射光の電気ベクトルに平行および垂直である。

6.3 配向分子からの光電子の角度分布の記述

分子軸と電気ベクトルが平行な場合（平行遷移）

分子軸を Z 軸とした分子座標系を考える（図 6-1 参照）。そして、O 原子を $\theta_k = 0$ にとり、C 原子を $\theta_k = \pi$ とする。分子軸と電気ベクトルが平行な場合には、光電子の角度分布 $I_{\Lambda_i}^0(\mathbf{k}, \mathbf{e}_z)$ はルジャンドルの多項式による展開式で表される（原子単位； $\hbar = m = e = 1$ を採用する）。

$$I_{\Lambda_i}^0(\mathbf{k}, \mathbf{e}_z) = \frac{\sigma_{\Lambda_i}(\omega)}{4\pi} \frac{3}{B} \sum_{L=0}^{L_{\max}} A_L P_L(\cos\theta_k) \quad (6-1)$$

$$\text{ただし、} B = \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2)$$

ここで θ_k は光電子が放出される方向を示す方位角をあらわし、 $\sigma_{\Lambda_i}(\omega)$ はエネルギーが ω のときの光電離部分断面積である。

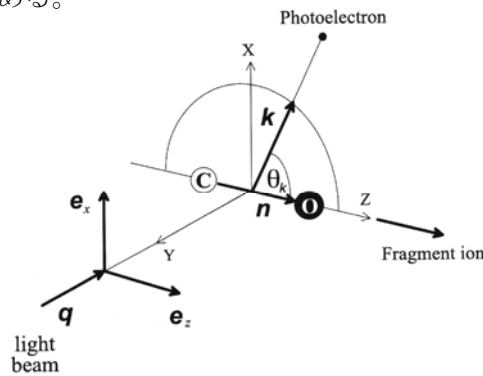


図 6-1： 実験配置の概略図。

(6-1) 式の係数 A_L は電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\sigma}$ と位相差 ($\delta_{\ell\sigma} - \delta_{\ell'\sigma}$) によって、 $\ell_{\max} = 5$ の場合は、分子軸と入射光の電気ベクトルが平行なので $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移が許容となり、以下のよう書くことができる。

$$A_0 = d_{0\sigma}^2 + d_{1\sigma}^2 + d_{2d\sigma}^2 + d_{3\sigma}^2 + d_{4\sigma}^2 + d_{5\sigma}^2 \quad (6-2a)$$

$$A_1 = -2\sqrt{3}d_{s\sigma}d_{p\sigma}\sin(\delta_{s\sigma} - \delta_{p\sigma}) - \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{5}}d_{p\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{d\sigma}) - \frac{18}{\sqrt{35}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\ - \frac{8}{\sqrt{7}}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) - \frac{18}{\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma} - \delta_{h\sigma}) \quad (6-2b)$$

$$A_2 = 2d_{p\sigma}^2 + \frac{10}{7}d_{d\sigma}^2 + \frac{4}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{100}{77}d_{g\sigma}^2 + \frac{50}{39}d_{h\sigma}^2 - 2\sqrt{5}d_{s\sigma}d_{d\sigma}\cos(\delta_{s\sigma} - \delta_{d\sigma}) \\ - 6\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{12}{7}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ - \frac{100}{3\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \quad (6-2c)$$

$$A_3 = 2\sqrt{7}d_{s\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{s\sigma} - \delta_{d\sigma}) + \frac{8}{\sqrt{3}}d_{p\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma}) + \frac{20\sqrt{5}}{3\sqrt{11}}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ - \frac{8}{3}\sqrt{\frac{7}{5}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{12}{11}\sqrt{7}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) - 6\sqrt{\frac{3}{5}}d_{p\sigma}d_{d\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{d\sigma}) \\ - \frac{120}{13\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma} - \delta_{h\sigma}) \quad (6-2d)$$

$$A_4 = \frac{18}{7}d_{d\sigma}^2 + \frac{18}{11}d_{f\sigma}^2 + \frac{1458}{1001}d_{g\sigma}^2 + \frac{18}{13}d_{h\sigma}^2 + 6d_{p\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ + \frac{10\sqrt{3}}{\sqrt{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 8\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{120}{77}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ + \frac{360}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \quad (6-2e)$$

$$A_5 = -2\sqrt{11}d_{s\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{s\sigma} - \delta_{h\sigma}) + \frac{10}{\sqrt{3}}d_{p\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma}) + \frac{20\sqrt{55}}{39}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ + \frac{20\sqrt{55}}{39}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{h\sigma}) - \frac{20}{3}\sqrt{\frac{5}{7}}d_{d\sigma}d_{f\sigma}\sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{120}{13\sqrt{7}}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ - \frac{12\sqrt{11}}{13}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma} - \delta_{h\sigma}) \quad (6-2f)$$

$$A_6 = \frac{100}{33}d_{f\sigma}^2 + \frac{20}{11}d_{g\sigma}^2 + \frac{80}{51}d_{h\sigma}^2 - \frac{12\sqrt{3}}{\sqrt{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) - \frac{30}{11}\sqrt{5}d_{d\sigma}d_{g\sigma}\cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$-\frac{14\sqrt{7}}{3\sqrt{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma}) \quad (6-2g)$$

$$A_7 = \frac{126\sqrt{5}}{13\sqrt{11}}d_{d\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{d\sigma}-\delta_{h\sigma}) - \frac{350}{143}\sqrt{7}d_{f\sigma}d_{g\sigma}\sin(\delta_{f\sigma}-\delta_{g\sigma}) - \frac{2800}{221\sqrt{11}}\sqrt{7}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma}) \quad (6-2h)$$

$$A_8 = \frac{490}{113}d_{g\sigma}^2 + \frac{490}{247}d_{h\sigma}^2 - \frac{784}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma}-\delta_{h\sigma}) \quad (6-2i)$$

$$A_9 = -\frac{5292}{221\sqrt{11}}d_{g\sigma}d_{h\sigma}\sin(\delta_{g\sigma}-\delta_{h\sigma}) \quad (6-2j)$$

$$A_{10} = \frac{15876}{4199}d_{h\sigma}^2 \quad (6-2k)$$

A_0 は $1s\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移の部分断面積に等しい。偶数の L をもつ係数 A_L は、電気双極子遷移行列要素の自乗値と位相差の余弦関数で表される干渉項から構成される。また、奇数の L をもつ係数 A_L は、位相差の正弦関数で表される干渉項のみで構成される。

等核二原子分子では、対称性により偶数の L をもつ係数 A_L しか残らない。そして、係数 A_L の数が電気双極子遷移行列要素と位相差の数よりも少なくなる。したがって、配向 N_2 分子からの $N\ 1s$ 光電子の角度分布からそれらの物理量を求めることはできなかった [20, 21]。CO 分子のような異核二原子分子では、奇および偶数の L が (6-2) 式で現れるので、電気双極子遷移行列要素と位相差の数が A_L の数と等しくなる。よって、配向 CO 分子からの光電子の角度分布測定によって、電気双極子遷移行列要素と位相差を実験データから決定することが可能になる。

分子軸と電気ベクトルが垂直な場合（垂直遷移）

電気ベクトルと分子軸が垂直な場合にも、光電子の角度分布 $I_{\Lambda_i}^0(\mathbf{k}, \mathbf{e}_x)$ はルジャンドルの多項式で表される。

$$I_{\Lambda_i}^0(\mathbf{k}, \mathbf{e}_x) = \frac{\sigma_{\Lambda_i}(\omega)}{4\pi} \frac{6}{B} \sum_{L=0}^{L_{\max}} C_L P_L(\cos\theta_k) \quad (6-3)$$

ここで、(6-3) 式の係数 C_L は電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\pi}$ と位相差 $(\delta_{\ell\pi} - \delta_{\ell'\pi})$ によって $\ell_{\max} = 4$ の場合は、分子軸と入射光の電気ベクトルが垂直なので $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移が許容となり、以下のように書くことができる。

$$C_0 = d_{p\pi}^2 + d_{d\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + d_{g\pi}^2 \quad (6-4a)$$

$$C_1 = -\frac{6}{\sqrt{5}} d_{p\pi} d_{d\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{d\pi}) - \frac{12\sqrt{2}}{\sqrt{35}} d_{d\pi} d_{f\pi} \sin(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{2\sqrt{15}}{\sqrt{7}} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4b)$$

$$C_2 = -d_{p\pi}^2 + \frac{5}{7} d_{d\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + \frac{85}{77} d_{g\pi}^2 - \frac{6\sqrt{2}}{\sqrt{7}} d_{d\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{10\sqrt{6}}{7} d_{d\pi} d_{g\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4c)$$

$$C_3 = \frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{3}} d_{p\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{g\pi}) + \frac{6}{\sqrt{5}} d_{p\pi} d_{d\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{d\pi}) - \frac{2\sqrt{14}}{3\sqrt{5}} d_{d\pi} d_{f\pi} \sin(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{2\sqrt{105}}{11} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4d)$$

$$C_4 = -\frac{12}{7} d_{d\pi}^2 + \frac{3}{11} d_{f\pi}^2 + \frac{729}{1001} d_{g\pi}^2 - \frac{6\sqrt{2}}{\sqrt{7}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) - \frac{30\sqrt{6}}{77} d_{d\pi} d_{g\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4e)$$

$$C_5 = -\frac{2\sqrt{10}}{\sqrt{3}} d_{p\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{p\pi} - \delta_{g\pi}) + \frac{10\sqrt{10}}{3\sqrt{7}} d_{d\pi} d_{f\pi} \sin(\delta_{d\pi} - \delta_{f\pi}) + \frac{2\sqrt{15}}{13\sqrt{7}} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4f)$$

$$C_6 = -\frac{25}{11} d_{f\pi}^2 - \frac{1}{11} d_{g\pi}^2 + \frac{20\sqrt{6}}{11} d_{d\pi} d_{g\pi} \cos(\delta_{d\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4g)$$

$$C_7 = \frac{70\sqrt{105}}{143} d_{f\pi} d_{g\pi} \sin(\delta_{f\pi} - \delta_{g\pi}) \quad (6-4h)$$

$$C_8 = -\frac{392}{143} d_{g\pi}^2 \quad (6-4i)$$

C_0 は $1s\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の部分断面積に等しい。 C_L は A_L と同様の構造をもつ。ただし、 $1s\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の場合、 C_L の数は含まれるダイナミカルパラメータの数よりもつねに 2 個だけ多い。しかし、 C_L には次の関係が成り立つので、すべて独立である訳ではない。

$$\sum_{L=0}^{L_{\max}} C_L = 0 \quad \sum_{L=0}^{L_{\max}} (-1)^L C_L = 0 \quad (6-5)$$

よって、独立な係数の数は $L_{\max} - 2$ 個になり、求める電気双極子遷移行列要素と位相差の数に一致する。(6-5) 式を (6-3) 式に代入すると、電気ベクトルと分子軸が垂直な場合は、光電子の角度分布において重要な性質が導かれる。すなわち、分子軸に沿った方向での光電子の放出強度が 0 になる。

6.4 解析方法

$\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移に関する光電子の角度分布測定からダイナミカルパラメータを決定する方法は、次の二段階で行った。第一段階では、(6-1) 式の係数 A_L を求めた。係数 A_L は測定した光電子の角度分布に次式、

$$I(\theta) \propto \sum_L^{2\ell_{\max}} Q_L A_L P_L(\cos \theta) \quad (6-6)$$

を最小二乗フィッティングして求めた。 Q_L は光電子エネルギー分析器の有限取り込み角 ($\theta \pm 10^\circ$) による減衰因子 ($Q_L = \int P_L(\cos \theta) d\Omega_{\text{det}} / (\int d\Omega_{\text{det}} = \Omega_{\text{acc}})$) である [26]。光電子の角度分布測定は絶対値測定ではなく、相対値測定であるため、 $A_0 = 1$ になるように規格化した。(6-2k) 式からわかるように、係数 A_{l_0} は常に正でなければならない。(6-6) 式の最小二乗フィッティングで A_{l_0} が負を取る場合には、 $L_{\max} = 10$ ($\ell_{\max} = 5$) では不充分であるとみなして更に高次まで多項式を取り入れるか、実験精度が不充分と考えてより低次で止める事を選択する。C K殻の結果では、幾つかのエネルギーでの測定で A_{l_0} が極端に大きい値と取る事や負の値をとる事があった。そこで、C K殻の実験に関しては $L_{\max} = 8$ ($\ell_{\max} = 4$) で打ち切ることにした。O K殻の実験に関しては $L_{\max} = 10$ ($\ell_{\max} = 5$) で解析を行

うことが可能であると判断した。第二段階では、(6-2) 式を解くことによってダイナミカルパラメータを求めた。(6-2) 式は二次の連立多項式なので、解は複数出てくることになる。例えば、10 個のダイナミカルパラメータを求めようとする、32 セットの解が得られることになる。これらの解から一つの解を選ぶ事は、現在得られている実験結果からだけではできない。そこで、今回は RCHF の計算結果をガイドラインに解を選んだ。

$\sigma \rightarrow \pi$ 遷移に関するダイナミカルパラメータを決定する方法も同様に、二段階で行った。第一段階では、測定した光電子の角度分布に次式、

$$I(\theta) \propto \sum_L^{2\ell_{\max}} Q_L C_L P_L(\cos \theta) \quad (6-7)$$

を最小二乗フィッティングして係数 C_L を求め、 $C_0 = 1$ になるように規格化した。(6-4i) 式からわかるように、 C_8 が負になるべき事がわかる。もし、 $\ell_{\max} = 4$ として(6-4) 式を実験結果にフィットして $C_8 < 0$ を得た場合、更に高次の多項式を考慮に入れた式を用いるべきか実験精度が悪いとして、8 次のルジャンドルの多項式を使った解析に耐えられないとみることができる。垂直遷移に関しては C K 殻および O K 殻のデータは $\ell_{\max} = 4$ で解析を行うことが可能であると判断し、平行遷移と同様の第二段階の手続きを行った。

6.5 Cooper 極小の記述

RCHF 計算において複素遷移モーメント $T_{\varepsilon\ell\lambda}^m$ は次のように表される。

$$T_{\varepsilon\ell\lambda}^m \equiv \langle \Lambda \varepsilon \ell \lambda | d_m | 0 \rangle = \exp(i\tau_{\ell\lambda}) d_{\ell\lambda} \quad (6-8)$$

この複素遷移モーメント $T_{\varepsilon\ell\lambda}^m$ を用いることで(6-2) 式および(6-4) 式の正の値で定義された電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\lambda}$ は次式で表される。

$$d_{\ell\lambda} = \sqrt{[\text{Re}(T_{\varepsilon\ell\lambda}^m)]^2 + [\text{Im}(T_{\varepsilon\ell\lambda}^m)]^2} \quad (6-9)$$

また、*short-range potential* による位相 $\tau_{\ell\lambda}$ は次式で表される。

$$\tau_{\ell\lambda} = \arctan \left[\frac{\text{Im}(T_{\varepsilon\ell\lambda}^m)}{\text{Re}(T_{\varepsilon\ell\lambda}^m)} \right] \quad (6-10)$$

(6-2) 式および (6-4) 式の位相 $\delta_{\ell\lambda}$ は、Coulomb 位相 $\eta_{\ell\lambda}$ と *short-range potential* による位相 $\tau_{\ell\lambda}$ の和である。

$$\delta_{\ell\lambda} = \tau_{\ell\lambda} + \eta_{\ell\lambda} \quad (6-11)$$

全ての求め得る物理量は位相差 ($\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda}$) にのみ依存しており、実験データから位相 $\delta_{\ell\lambda}$ そのものを求める事はできない。図 6-2 に示すように $h\nu \approx 307 \text{ eV}$ で RCHF による位相 $\tau_{\ell\lambda}$ は約 π ラジアンジャンプしている。他の位相はなめらかにつながっているので、全ての位相差 ($\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda}$) は $h\nu \approx 307 \text{ eV}$ でジャンプすることになる。図 6-3 を見るとわかるように 複素遷移モーメント $T_{\varepsilon\ell\lambda}^m$ が $h\nu \approx 307 \text{ eV}$ 近辺で原点を横切る。その結果として、Cooper 極小 [22-25] が C $1s \rightarrow \varepsilon s\sigma$ 遷移に現れる。もし、Cooper 極小の前後で位相差 ($\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda}$) をスムーズにつなごうとするなら、正と定義した電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\lambda}$ の符号を変えて、 $\tau_{\ell\lambda}$ の位相を π ラジアン変化させればよい。これによって、不連続な位相の変化を回避することができる。

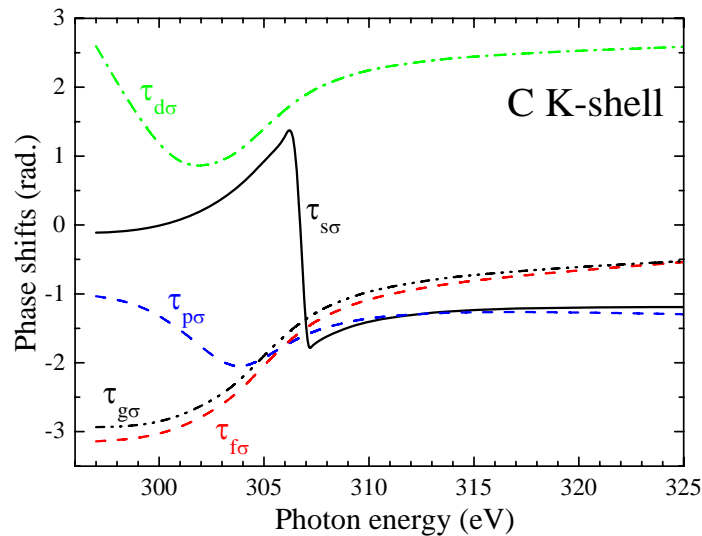


図 6-2: $\varepsilon\ell\sigma$ 部分波の *short-range potential* による 位相 $\tau_{\ell\sigma}$ 。CO の C $1s$ イオン化領域について行った RCHF 計算による値。

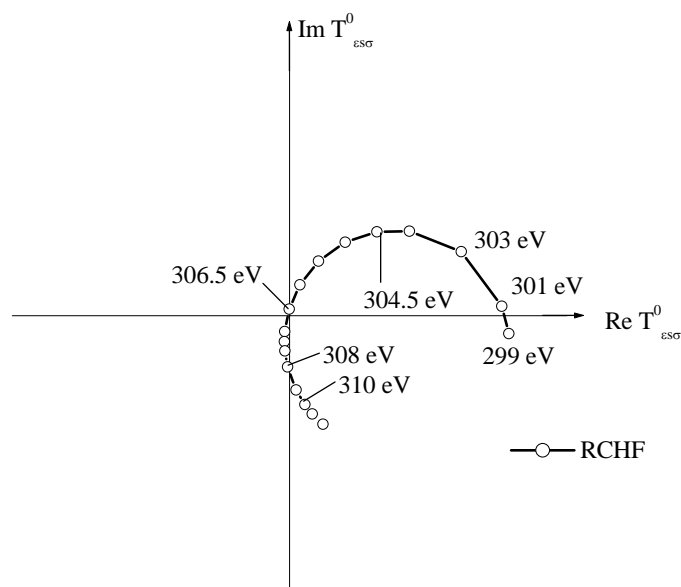


図 6-3: 複素遷移モーメント $T_{\epsilon\ell\lambda}^m$ 。値は RCHF 計算の結果。

6.6 結果

6.6.1 C 1s 光電子の角度分布

平行遷移 (C 1s $\rightarrow \epsilon\ell\sigma$)

図 6-4 に入射光の電気ベクトルが分子軸と平行な場合の光電子の角度分布を示す。図には、DehmerとDillによるMS - X α (多重散乱 X α) 計算およびRCHF計算の結果を比較のため示してある。最も低いエネルギーでの測定 (図 6-4a) では $\sim 75^\circ$ に極大がある。それはエネルギーの増加とともに小さくなる。この傾向は計算では再現できていない。 σ^* 形状共鳴 (図 6-4c) では炭素サイドから出た光電子が酸素原子方向に強く放出されるが、共鳴から外れた領域 (図 6-4a や 図 6-4f) では主に炭素原子方向に放出される。最も高いエネルギーでの角度分布パターンは、隣接原子による光電子の後方散乱で説明できる

かも知れない。しかし、形状共鳴領域での角度分布のパターンは異なる部分波間の干渉によって決定されるので複雑である。

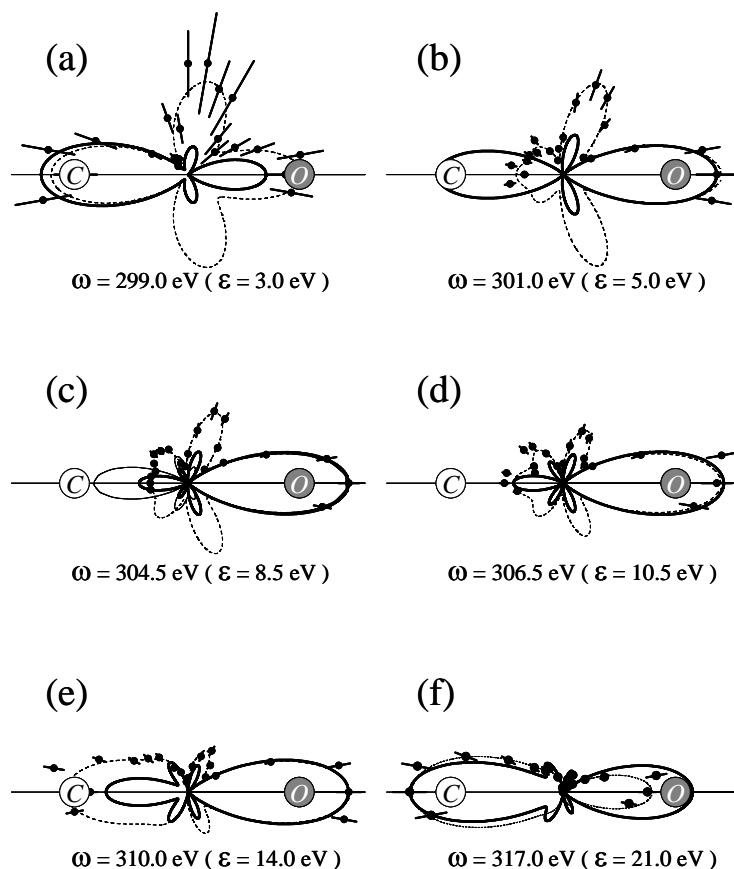


図 6-4: 配向した CO 分子からの C 1s 光電子の角度分布。分子配向および入射光のエネルギーは図中に記す通り。入射光の電気ベクトルは分子軸と平行な方向。ドットが測定値。点線は (6-6) 式によるフィッティングカーブ。太線は RCHF 計算で細線は MS - X α 計算。

図 6-5 に $\ell \leq 8$ の条件で求めた係数 A_L を示す。実験で求められる係数 A_L は相対的な強度であるため、 $A_0 = 1$ になるように規格化した。実験と RCHF 計算は定性的な一致を示すが、定量的には異なっている。特に、形状共鳴領域 (299 ~ 308 eV) での A_2, A_4, A_6 の差が大きい。これは明らかに $\sim 75^\circ$ にあるローブの大きさの違いが起因している。 $L = 6$ までの係数 A_L の強度は同程度の大きさをもっている。これは $\ell = 3$ までの部分波が重要であることを示す。また、 A_7 と A_8 の強度が小さいことは、(6-6) 式によるフィットの収束の良さを示す。

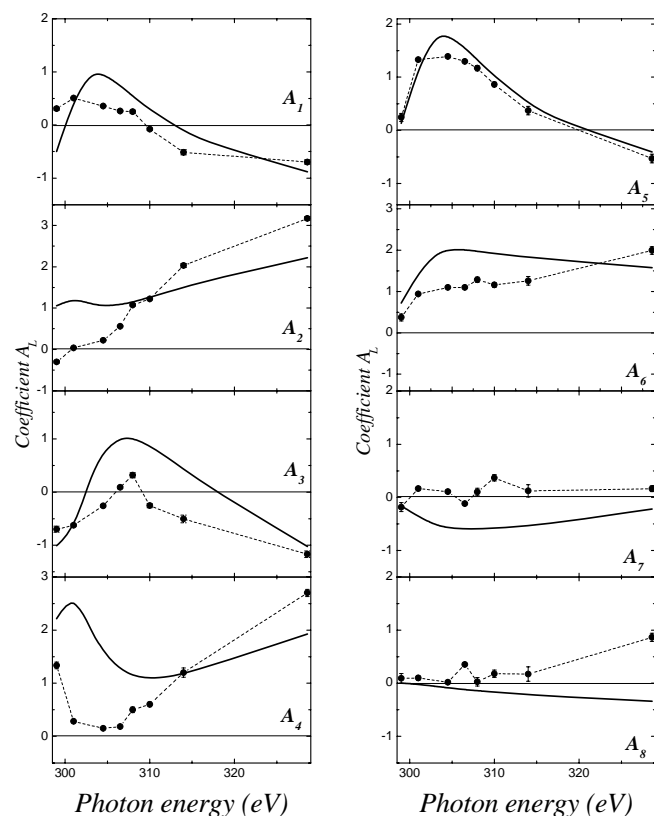


図 6-5: (6-6) 式で表される係数 A_L 。測定(ドット)および RCHF 計算による。
 $A_0 = 1$ になるように規格化した。

垂直遷移 ($C 1s \rightarrow \epsilon l \pi$)

電気ベクトルと分子軸が垂直な場合の光電子の角度分布を図 6-6 に示す。6.3b 節で述べたように、分子軸に沿って放出される光電子の強度は、ほぼ 0 になっている。これは、測定における角度分解能が結果にさほど影響を与えていない事を示す。MS - $X\alpha$ 計算は実験結果を定性的にさえ再現できていない。一方で、RCHF 計算は定性的には実験結果を再現しているといえる。この遷移過程においては形状共鳴が存在しないので、角度分布は光のエネルギーによって劇的な変化を見せず、主に二つのローブの強度比が変化する。図 6-6 に測定と RCHF 計算で求めた係数 C_L を示す。測定により求めた係数 C_L の変化と計算を比べると、 C_1 と C_3 は良く一致しているが、 C_2 と C_4 の差が大きい。

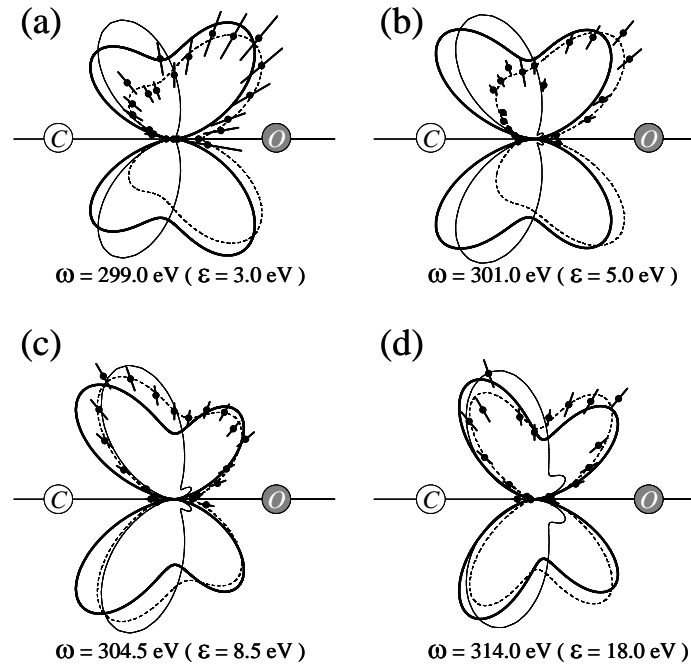


図 6-6: 配向した CO 分子からの C 1s 光電子の角度分布。分子配向および入射光のエネルギーは図中に記す通り。入射光の電気ベクトルは分子軸と垂直な方向。ドットが測定値。点線は (6-7) 式によるフィッティングカーブ。太線は RCHF 計算で細線は MS-X α 計算。

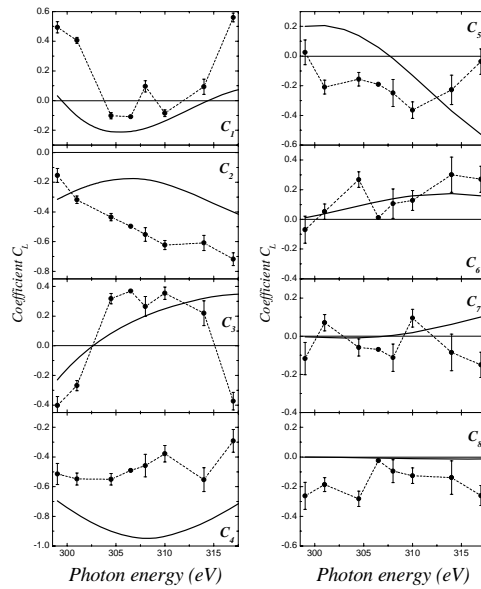


図 6-7: (6-7) 式で表される係数 C_L 。測定(ドット)および RCHF 計算による。 $C_0 = 1$ になるように規格化した。

6.6.2 C 1s 光電離の電気双極子遷移行列要素と位相差の決定

平行遷移 (C 1s → εlσ)

C 1s → εlσ 遷移過程について、 $L_{\max} = 8$ の条件で 4 つの電気双極子遷移行列要素の比 $d_{l\sigma} / d_{0\sigma}$ と 4 つの位相差 ($\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$) を求めた。正確に言えば、16 セットの解を求めた。電気双極子遷移行列要素の絶対値を求めるために、実験の C 1s → επ 遷移の相対部分断面積を 314 eV で計算結果に規格化した (図 6-8 参照)。この規格化定数を用いて、C 1s → εσ 遷移の相対部分断面積に絶対値を与えた。このとき、C 1s → εlσ の光吸収部分断面積は、

$$\sigma_{\Sigma}(\omega) = \frac{\sigma_{\Lambda_i}(\omega)}{4\pi} \frac{3}{B} \sum_{\ell} d_{l\sigma}^2 \quad (6-12)$$

で表されるので、この式と行列要素の比から電気双極子遷移行列要素の絶対値を求めた。最終的に 16 セット (8 つの電気双極子遷移行列要素 $d_{l\sigma}$ と、それぞれに対して 2 セットの位相差 ($\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$)) の解を求めた。

304.5 eV のデータについて求めた全ての解を表 6-1 に示す。図 6-9 と図 6-10 に、この 16 セットのから RCHF の計算結果をガイドラインに選んだ解の 1 つを示す。全体的に電気双極子遷移行列要素については実験と計算の合いが良い。一方、位相差については、実験と RCHF 計算の合いは悪く、特に形状共鳴での ($\delta_{p\sigma} - \delta_{s\sigma}$) や ($\delta_{d\sigma} - \delta_{s\sigma}$) は差が大きい。これは、光電子の角度分布における $\sim 75^\circ$ にあるローブの大きさの違いが起因している。

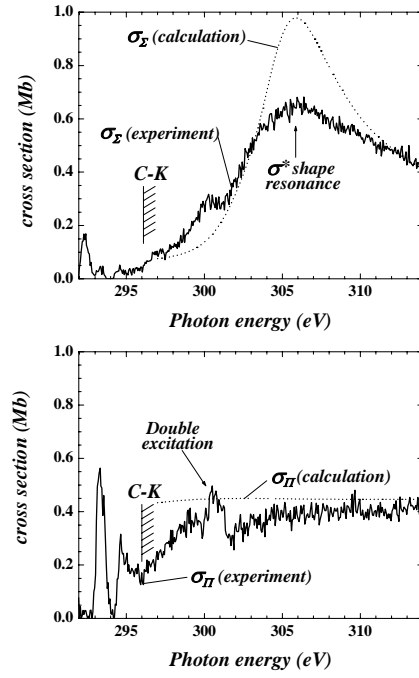


図 6-8: (a) C 1s $\sigma \rightarrow \sigma$ および (b) C 1s $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移過程に関する部分断面積。C 1s $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移に関する部分断面積を $h\nu=314\text{eV}$ で RCHF の計算の値に規格化した。

表 6-1: 電気双極子遷移行行列要素と位相差の全ての解。

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

※ C 1s $\rightarrow \epsilon\ell\sigma$ 遷移過程について、 $\ell_{\max}=4$ の条件で解析している。入射光のエネルギーは 304.5 eV。位相差の単位はradian。 $\Sigma d_{i\sigma}^2=1$ になるように規格化した。

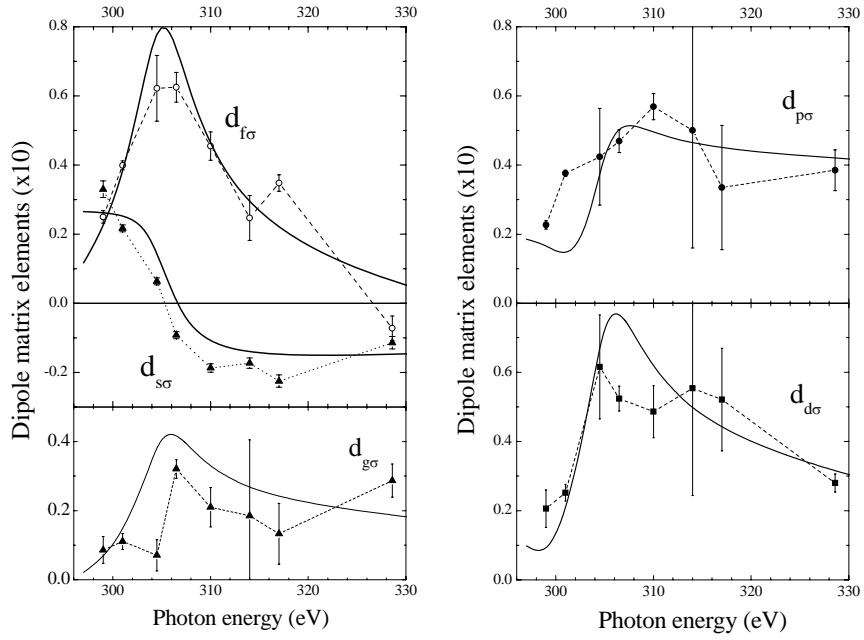


図 6-9 : C $1s \rightarrow \epsilon l \sigma$ 遷移遷移過程の電気双極子遷移行列要素(原子単位)。 $0 \leq l \leq 4$ の条件で求めており、縦軸は 10 倍にしてある。ドットが測定値。曲線は RCHF 計算。

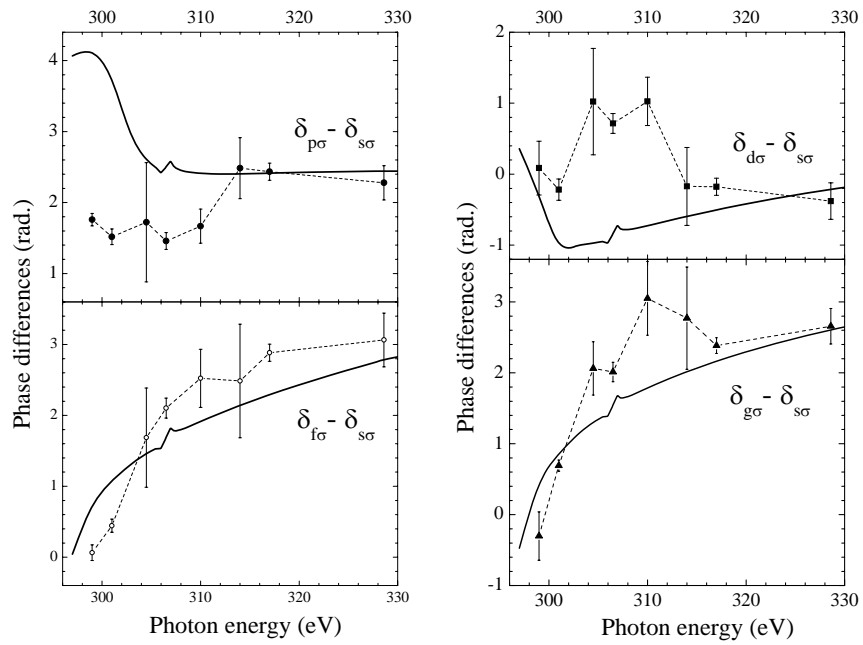


図 6-10 : C $1s \rightarrow \epsilon l \sigma$ 遷移過程の位相差 ($\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$)。 $0 \leq l \leq 4$ の条件でいる。ドットが測定値。曲線は RCHF 計算。

Dehmer と Dill による多重散乱理論では、形状共鳴では f 部分波が支配的であるとされている [16]。RCHF 計算と実験結果は両方とも、Dehmer と Dill が示すような単純な傾向は示さない。つまり、形状共鳴領域では $\ell = 1, 2, 3$ の電気双極子遷移行列要素が同程度に断面積に寄与している。このことから MS-X α 計算から推測された $\ell = 3$ の部分波のみが形状共鳴で支配的だとする結論にはならない。

C 1s \rightarrow $\epsilon s\sigma$ 遷移で RCHF 計算が Cooper 極小を示す事を 6.5 節で述べた。図 6-11 に再び RCHF 計算による複素遷移モーメント $T_{\epsilon s\lambda}^0$ を示す。図からわかるように、あるエネルギー領域で強度が 0 に近づき π ラジアン位相が変化している。そこで、これを避けるために図 6-9 に示すように $d_{s\sigma}$ の符号を逆転させている。実験による $T_{\epsilon s\lambda}^0$ を複素平面に示すには位相 $\delta_{s\sigma}$ を計算する必要がある。これは実験だけから求めることはできない。そこで以下の手続きを行った。RCHF 計算による位相差 ($\delta_{fs} - \delta_{s\sigma}$) は実験結果と比較的良く一致しているので、RCHF 計算による位相 δ_{fs} と位相 $\delta_{s\sigma}$ を分離して解析に利用した。すなわち、(6-2) 式から

$$(\delta_{fs} - \delta_{s\sigma}) = \tau_{fs} - \tau_{s\sigma} + (\eta_f - \eta_s) \quad (6-13)$$

となるので、近似的に実験から求めた位相 $\tau_{0s|exp}$ は次式で定義できる。

$$\tau_{s\sigma}|_{exp} = \tau_{fs}|_{RCHF} - (\delta_{fs} - \delta_{s\sigma})|_{exp} + (\eta_f - \eta_s) \quad (6-14)$$

この手続きで求めた $T_{\epsilon s\lambda}^0$ を図 6-11 に示してある。図を見ると実験結果も原点を横切ることがわかる。これは C 1s \rightarrow $\epsilon s\sigma$ 遷移で Cooper 極小が存在することの実験的な証明である。同じように C 1s \rightarrow $\epsilon f\sigma$ 遷移に関しても解析を行った結果、RCHF では 337 eV に実験では 325 eV に Cooper 極小が存在することがわかった。

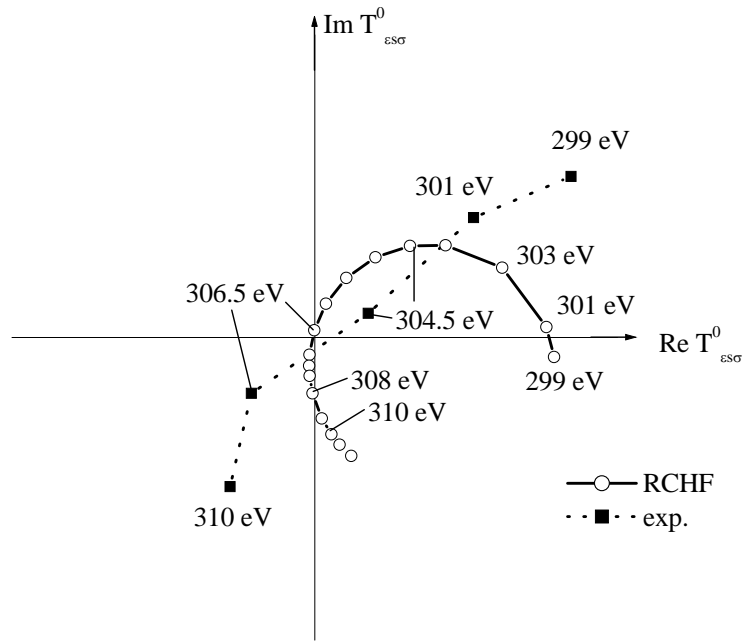


図 6-11: 複素遷移モーメント $T^m_{\epsilon\ell\lambda}$ 。白丸は RCHF 計算で黒四角は実験値。

垂直遷移 ($C\ 1s \rightarrow \epsilon\ell\pi$)

ルジャンドルの多項式を 8 次まで考慮した (6-2) 式を使って、 $C\ 1s \rightarrow \epsilon\pi$ 遷移過程について 4 つの電気双極子遷移行列要素と 3 つの位相差を実験結果から求めた。これを図 6-12 に示す。図からわかるように RCHF 計算は $d_{p\pi}$ が常に支配的である。実験結果もこの傾向を示す解を選んだ。図 6-13 に実験から導いた他の電気双極子遷移行列要素のセットを示すが、これらは RCHF 計算とは異なる。図 6-12 における $\ell = 2, 3$ の電気双極子遷移行列要素は、理論と充分一致しているとは言えないが、全体的には同程度の値で推移する。一方で、 $\ell = 4$ の電気双極子遷移行列要素は理論と実験の差が大きい。これは係数 C_8 の差が直接反映されている。しかし、より深刻な相違を示すのは位相差の方で、特に 315 eV 付近での $(\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi})$ は全く違っている。これは角度分布パターン (図 6-6) の相違が反映されている。RCHF 計算は電気双極子遷移行列要素を半定量的に再現していると言え、位相差については定性的な一致のみ認めることができた。

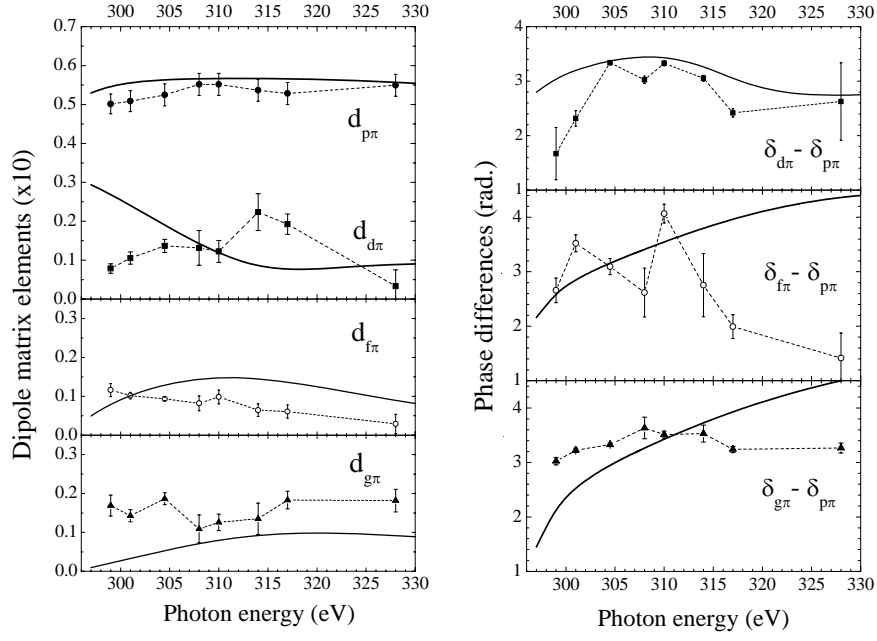


図 6-12: $C\ 1s \rightarrow \varepsilon l\pi$ 遷移過程の電気双極子遷移行列要素(原子単位)。 $0 \leq l \leq 4$ の条件で求めている。電気双極子遷移行列要素については縦軸は 10 倍にしてある。ドットが測定値。曲線は RCHF 計算。

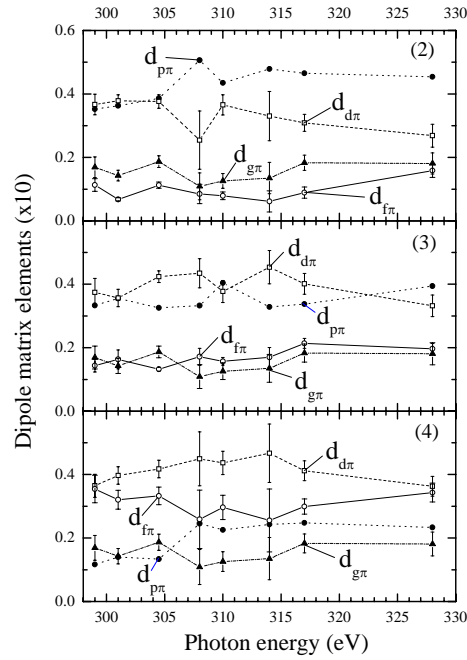


図 6-13: $C\ 1s \rightarrow \varepsilon l\pi$ 遷移過程について $0 \leq l \leq 4$ の条件で求めた電気双極子遷移行列要素(原子単位)の他の 3 セット。縦軸は 10 倍してある。曲線は RCHF 計算。

6.6.3 O 1s 光電子の角度分布

平行遷移 (O 1s $\rightarrow \epsilon\ell\sigma$)

ここで CO の O 1s の光電離を議論する。図 6-14 に入射光の電気ベクトルが分子軸と平行な場合の光電子の角度分布を示す。図には、DehmerとDillによるMS - X α (多重散乱 X α) 計算およびRCHF計算の結果を比較のため示してある。6.6.3節のC K 殻の結果と同じように、MS - X α 計算と比べて、RCHF 計算の方が測定結果を良く再現している。特に、545 eV (図 6-14a) では実験結果を良く再現している。また、分子軸に沿った方向への光電子の放出強度に着目すると、C K 殻の結果と逆の傾向を示す。つまり、 σ^* 形状共鳴 (~552 eV) では酸素サイドから出た光電子が炭素原子方向に強く放出されるが、共鳴から外れた領域 (545 eV) では主に酸素原子方向に放出される。やはり、隣接原子による光電子の後方散乱で説明できるかも知れないが、形状共鳴領域での角度分布のパターンは異なる部分波間の干渉によって決定されるので複雑である。

図 6-15 に $L \leq 10$ の条件で測定結果から求めた A_L と RCHF 計算による A_L を示す。実験で求められる係数 A_L は相対的な強度であるため、 $A_0 = 1$ になるように規格化した。O K 殻のデータは C K 殻のデータと異なり、 $L \leq 10$ の条件でのフィッティングの方が $L \leq 8$ の条件でのフィッティングよりも χ^2 値を下げたので、10 次のルジャンドルの多項式まで考慮に入れて解析した。計算は実験によるパラメータのエネルギー変化について、全体の傾向は再現していると言える。しかし、定量的な差は存在している。 $L = 8$ までの係数 A_L の強度は同程度の大きさをもっている。これは $\ell = 4$ までの部分波が重要であることを表す。つまり、解析において 10 次のルジャンドルの多項式まで考慮に入れる必要性を示している。また、 A_9 と A_{10} の強度が小さいことは、(6-6) 式によるフィットの収束の良さを示す。

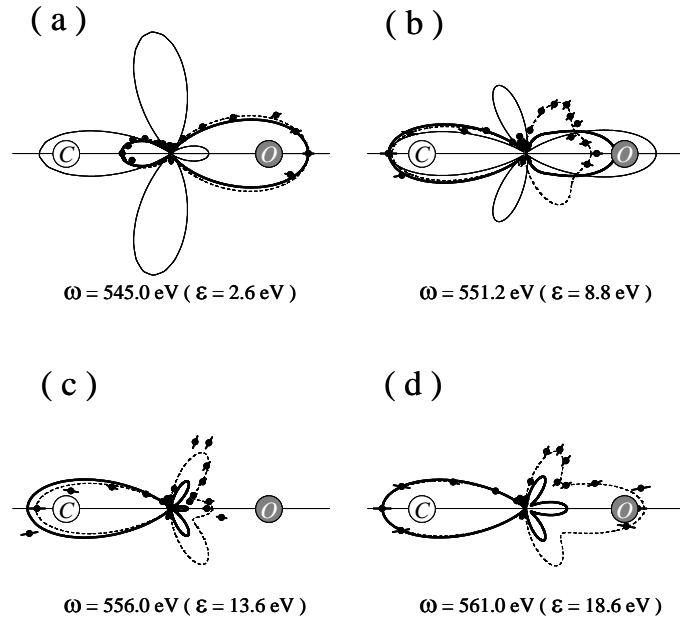


図 6-14: 配向した CO 分子からの O 1s 光電子の角度分布。分子配向および入射光のエネルギーは図中に記す通り。入射光の電気ベクトルは分子軸と平行な方向。ドットが測定値。点線は (6-6) 式によるフィッティングカーブ。太線は RCHF 計算で細線は MS-X α 計算。

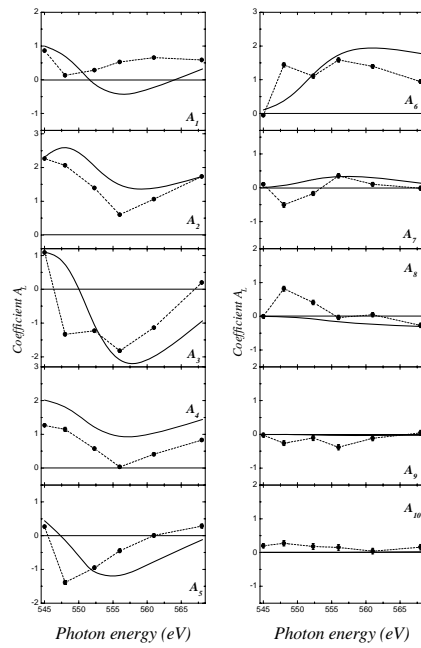


図 6-15: (6-6) 式で表される係数 A_L 。測定(ドット)および RCHF 計算による。 $A_0 = 1$ になるよう規格化した。

垂直遷移 ($O\ 1s \rightarrow \epsilon l \pi$)

電気ベクトルと分子軸が垂直な場合の光電子の角度分布を図 6-16 に示す。6.3b 節および 6.6.1b 節で述べたように、分子軸に沿って放出される光電子の強度は、ほぼ 0 になっている。MS - $X\alpha$ 計算は実験結果を定性的にさえ再現できていない。一方で、RCHF 計算は定性的には実験結果を再現しているといえる。この遷移過程においては形状共鳴が存在しないので、角度分布は光のエネルギーによって劇的な変化を見せず、6.6.3 節の C K 殻の垂直遷移の結果と同じように、主に二つのローブの強度比が変化する。図 6-17 に測定と RCHF 計算で求めた係数 C_L を示す。測定により求めた係数 C_L の変化と計算を比べると、 C_1 と C_3 は良く一致しているが、 C_2 と C_4 の差が大きい。これは C K 殻の結果と同じ傾向である。

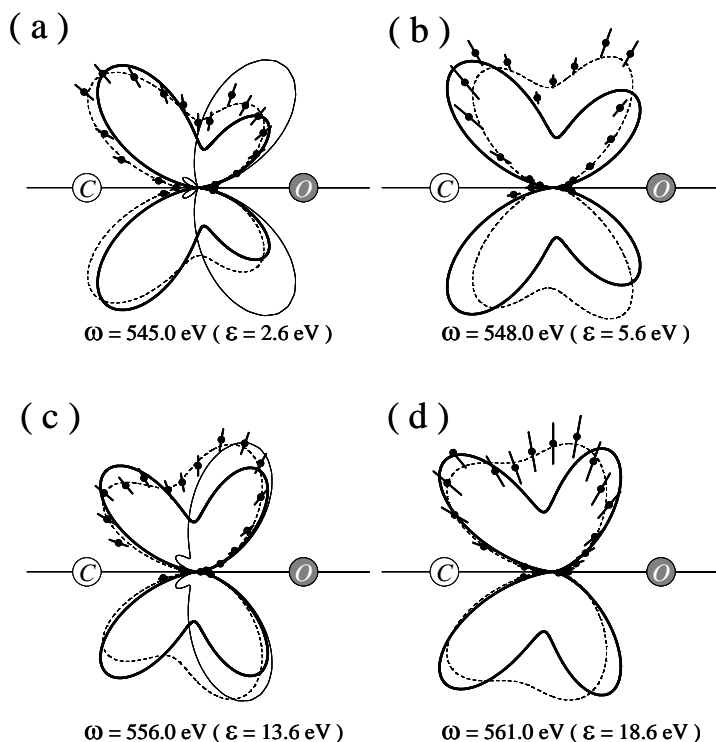


図 6-16: 配向した CO 分子からの O 1s 光電子の角度分布。分子配向および入射光のエネルギーは図中に記す通り。入射光の電気ベクトルは分子軸と垂直な方向。ドットが測定値。点線は (6-7) 式によるフィッティングカーブ。太線は RCHF 計算で細線は MS - $X\alpha$ 計算。

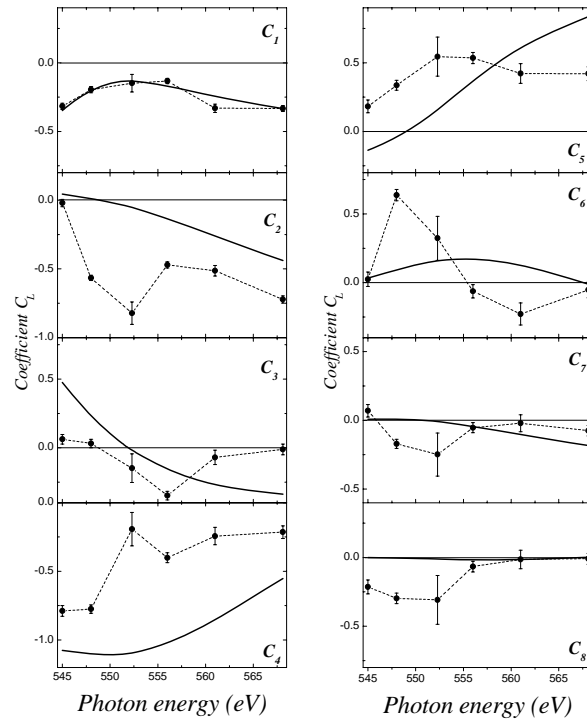


図 6-17 : (6-7) 式で表される係数 C_L 。測定(ドット)および RCHF 計算による。 $C_0 = 1$ になるよう規格化した。

6.6.4 O 1s 光電離の電気双極子遷移行列要素と位相差の決定

平行遷移 (O 1s $\rightarrow \epsilon l \sigma$)

O 1s $\rightarrow \epsilon l \sigma$ 遷移過程について、 $L_{\max} = 10$ の条件で 5 つの電気双極子遷移行列要素の比 $d_{l\sigma} / d_{s\sigma}$ と 5 つの位相差 ($\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$) を求めた。6.6.3節の C 1s $\rightarrow \epsilon l \sigma$ の解析と同じように、電気双極子遷移行列要素の絶対値を求めるために、実験の O 1s $\rightarrow \epsilon \pi$ 遷移過程の相対部分断面積を 560 eV で計算結果に規格化した (図 6-18)。この規格化定数を用いることで、O 1s $\rightarrow \epsilon \sigma$ 遷移の絶対部分断面積も求める事ができる。最終的に 32 セット (16 個の電気双極子遷移行列要素 $d_{l\sigma}$ と、それぞれに対して 2 セットの位相差 ($\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$)) を求めた。552.3 eV のデータについて求めた全ての解を表 6-2 に示す。形状共鳴領域である 550 eV 付近では、実験結果も RCHF 計算も $l = 0, 1, 2, 3$ の電気双極子遷移行列要素が同程度に断面積に寄与しており、 $l = 4, 5$ の電気双極子遷移行列要素が同程度に小さい

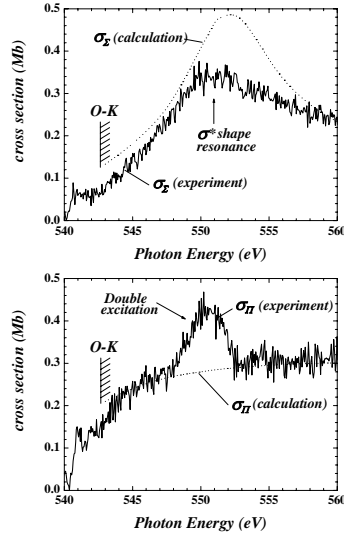


図 6-18 : (a) $O\ 1s \rightarrow \sigma$ および (b) $O\ 1s \rightarrow \pi$ 遷移過程に関する部分断面積。 $O\ 1s \rightarrow \pi$ 遷移に関する部分断面積を $h\nu = 560\text{ eV}$ で RCHF 計算の値に規格化した。

表 6-2 : 電気双極子遷移行行列要素と位相差の全ての解。

$d_s \sigma$	$d_p \sigma$	$d_d \sigma$	$d_f \sigma$	$d_g \sigma$	$d_h \sigma$	$\delta p \sigma - \delta s \sigma$	$\delta d \sigma - \delta s \sigma$	$\delta f \sigma - \delta s \sigma$	$\delta g \sigma - \delta s \sigma$	$\delta h \sigma - \delta s \sigma$
0.304	0.22	0.279	0.305	0.077	0.126	1.69	-3.88	1.66	0.3	-0.24
						-4.83	3.88	-4.8	-0.3	-2.91
0.064	0.344	0.348	0.201	0.185	0.126	3.11	-3.38	3.25	-1.31	-1.53
						-6.26	3.38	-6.4	1.31	-1.61
0.084	0.509	0.111	0.035	0.198	0.126	1.41	-1.42	1.34	-2.37	-5.31
						-4.55	1.42	-4.48	2.37	2.17
0.13	0.246	0.038	0.348	0.344	0.126	2.59	-1.02	0.45	-2.69	-5.72
						-5.72	1.02	-3.59	2.69	-2.58
0.145	0.503	0.125	0.116	0.123	0.126	0.79	5.82	5.83	-2	-4.61
						-3.93	-5.82	-8.97	2	1.47
0.157	0.294	0.323	0.187	0.261	0.126	3.19	-3.57	3.62	-1.85	-2
						-6.33	3.57	-6.77	1.85	-1.14
0.222	0.174	0.306	0.366	0.105	0.126	0.1	-4.43	1.36	-2.75	-3.14
						-3.25	4.43	-4.5	2.75	0
0.252	0.316	0.284	0.118	0.246	0.126	1.01	-5.83	3.44	-2.76	-2.92
						-4.15	5.83	-6.58	2.76	-0.22
0.259	0.282	0.063	0.408	0.039	0.126	2.15	-4.29	6.92	0.31	-1.21
						-5.3	4.3	-3.83	-0.31	-1.93
0.274	0.253	0.21	0.238	0.28	0.126	1	-3.03	2.3	-4.49	-4.63
						-4.14	3.03	-5.44	4.49	1.49
0.301	0.441	0.032	0.175	0.043	0.126	2.74	-3.55	1.55	-1.3	-2.45
						-5.98	3.55	-4.69	1.3	-0.69
0.349	0.327	0.21	0.111	0.183	0.126	1.24	-1.18	3.97	-3.57	-3.79
						-4.38	1.18	-7.11	3.57	0.65
0.36	0.186	0.272	0.279	0.051	0.126	1.48	-4.14	0.45	-2.98	-3.86
						-4.62	4.14	-3.59	2.98	0.72
0.394	0.376	0.055	0.092	0.102	0.126	2.8	-4.45	0.75	3.76	-2.92
						-5.94	4.45	-3.89	-3.76	-0.22
0.395	0.189	0.235	0.251	0.091	0.126	0.27	-2.26	0.47	-5.05	-1.46
						-3.41	2.26	-3.61	5.05	-1.68
0.433	0.094	0.27	0.149	0.164	0.126	0.33	-1.92	0.74	-4.32	-0.93
						-3.47	1.92	-3.88	4.32	-2.21

※ $O\ 1s \rightarrow \epsilon \ell \sigma$ 遷移過程について、 $\ell_{\max} = 5$ の条件で解析している。入射光のエネルギーは 552.3 eV。位相差の単位はradian。 $\Sigma d_{\ell s}^2 = 1$ になるように規格化した。

寄与している事がわかる。つまり、 $C\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$ 遷移過程と同様に $O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$ 遷移過程でも、 $MS - X\alpha$ 計算から導かれた推測されたような $\ell = 3$ の部分波のみが形状共鳴で支配的だとする結論にはならない。

(6-14) 式を使って $C\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$ と同様の手続きを行い、電気双極子遷移行列要素 $d_{d\sigma}$ について $T_{el\lambda}^0$ を複素平面に描くと (図 6-18)、実験と RCHF 計算の差が大きい事がわかる。RCHF 計算は常に原点から距離をおいて推移している。一方で、実験結果は、高いエネルギーで測定を行えば、原点を横切りそうである。つまり、Cooper 極小を観測しそうである。図 6-19 と図 6-20 において d 部分波が Cooper 極小を示すような解を選んだ。この手続きで位相差の急激なジャンプを避けることができ、また、RCHF 計算との一致も良くなった。

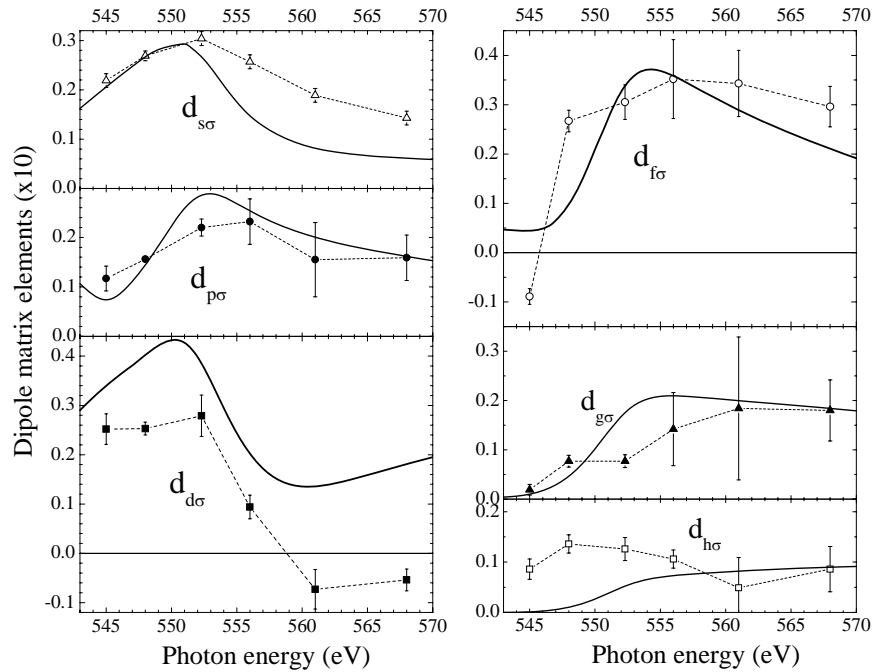


図 6-19: $O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$ 遷移過程の電気双極子遷移行列要素(原子単位)。 $0 \leq \ell \leq 5$ の条件で求めており、縦軸は 10 倍にしてある。ドットが測定値。曲線は RCHF 計算。

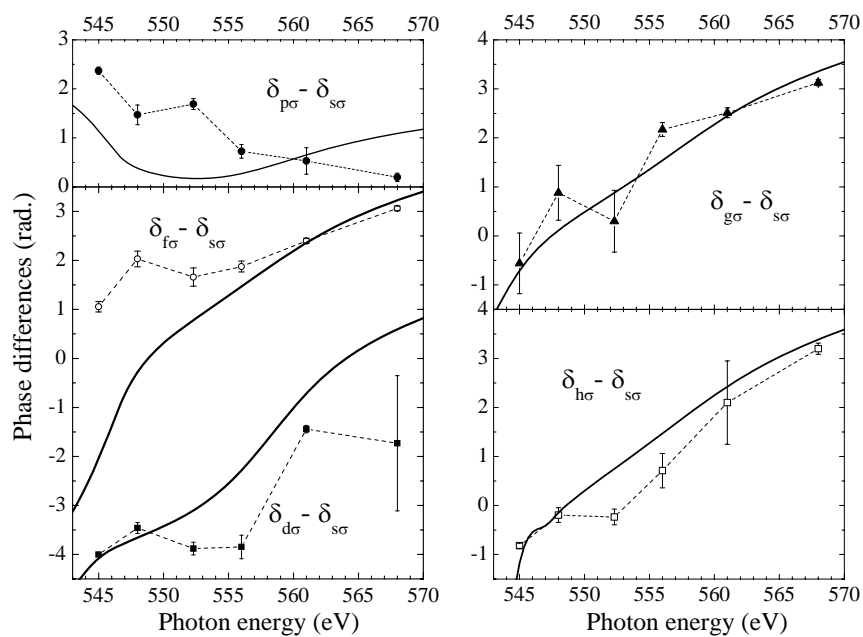


図 6-20 : $O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\sigma$ 遷移過程の位相差 ($\delta_{\ell\sigma} - \delta_{0\sigma}$)。 $0 \leq \ell \leq 5$ の条件でいる。ドットが測定値。曲線は RCHF 計算。

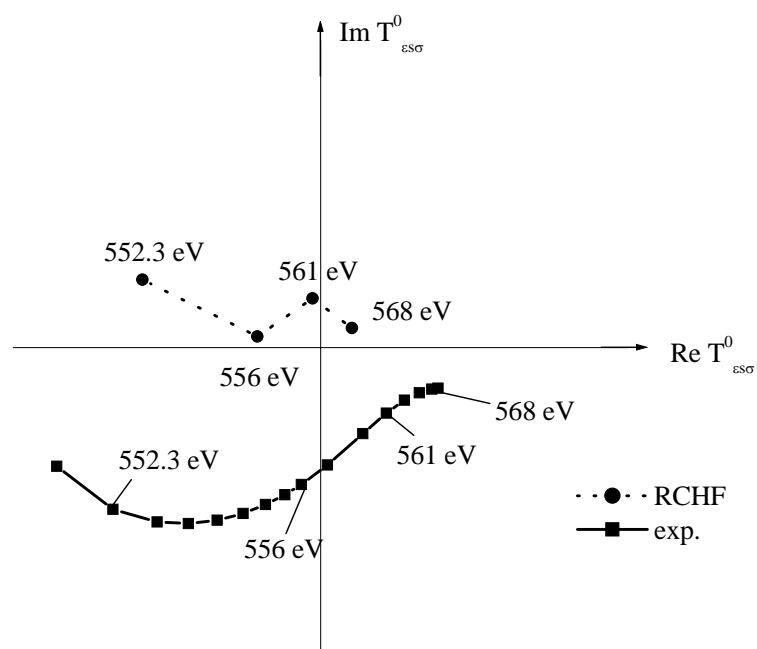


図 6-21 : 複素遷移モーメント $T^m_{\varepsilon\ell\lambda}$ 。白丸は RCHF 計算で黒四角は実験値。

垂直遷移 ($O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\pi$)

ルジャンドルの多項式を 8 次まで考慮した (6-7) 式を使って、 $O\ 1s \rightarrow \varepsilon\pi$ 遷移過程について 4 の電気双極子遷移行列要素と 3 つの位相差を実験結果から求めた。これを図 6-22 に示す。図からわかるように RCHF 計算は $d_{d\pi}$ が支配的で、実験結果もこの傾向を示す解を選んでいる。しかし、 $\ell=1, 3$ の電気双極子遷移行列要素は実験と RCHF 計算で大きく異なる。位相差 ($\delta_{d\pi}-\delta_{p\pi}$) と ($\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}$) も 560 eV より高いエネルギー領域での一致が悪い。図 6-22 に示した以外の 3 つの電気双極子遷移行列要素の候補を図 6-23 に示す。これらは全て $\ell=1$ の電気双極子遷移行列要素が支配的な解になっている。解 2 (図 6-23 (2)) と解 3 (図 6-23 (3)) は図 6-22 の解と大きく異なる。また、解 4 (図 6-23 (4)) は $\ell=1$ が最も強調される解で、 $C\ 1s \rightarrow \varepsilon\pi$ の結果に近い。しかし、RCHF 計算は $C\ 1s \rightarrow \varepsilon\pi$ と $O\ 1s \rightarrow \varepsilon\pi$ で異なる結果を示しており、実験結果は RCHF の計算結果を参考にした。

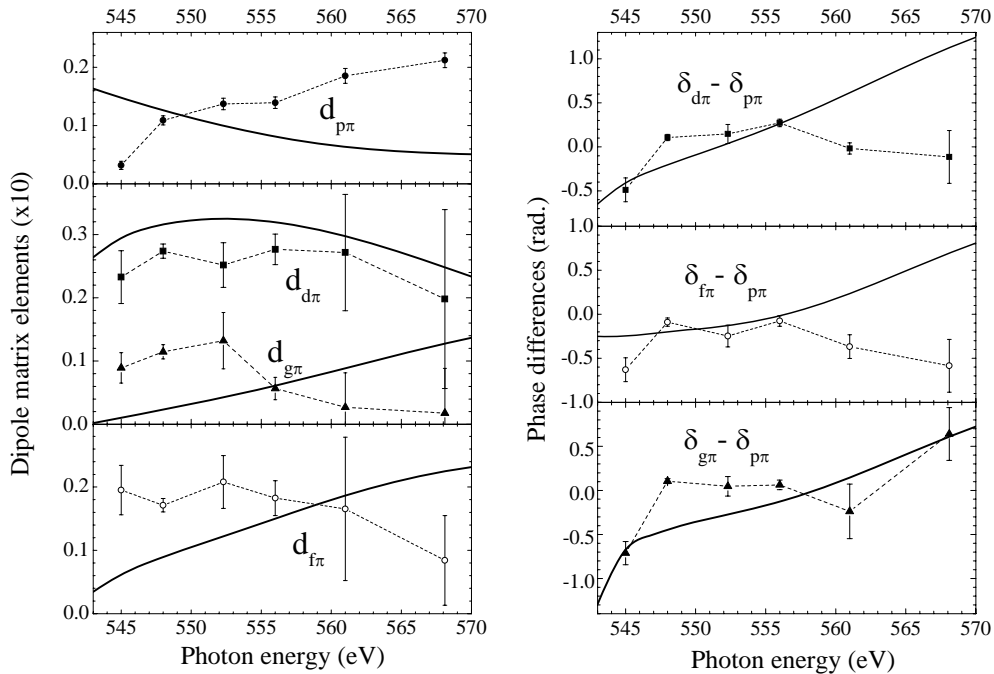


図 6-22: $O\ 1s \rightarrow \varepsilon\ell\pi$ 遷移過程の電気双極子遷移行列要素(原子単位)。 $0 \leq \ell \leq 4$ の条件で求めてある。電気双極子遷移行列要素については縦軸は 10 倍にしてある。ドットが測定値。曲線は RCHF 計算。

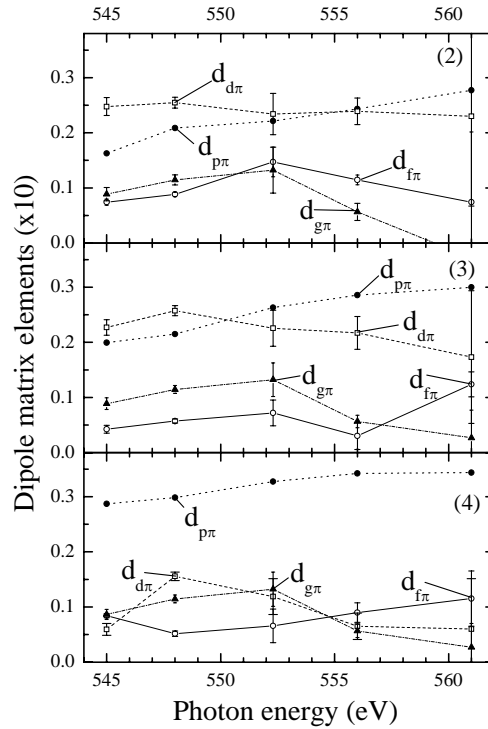


図 6-23: $O\ 1s \rightarrow \epsilon l \pi$ 遷移過程について $0 \leq l \leq 4$ の条件で求めた電気双極子遷移行列要素(原子単位)の他の 3 セット。縦軸は 10 倍してある。曲線は RCHF 計算。

6.7 まとめ

配向 CO 分子からの C よび O 1s 光電子の角度分布を、電気ベクトルと分子軸が平行および垂直な方向を向く条件で測定した。これを解析することで C 1s については 16 個のダイナミカルパラメータ (9 個の電気双極子遷移行列要素と 7 個の位相差) を O 1s については 18 個のダイナミカルパラメータ (10 個の電気双極子遷移行列要素と 8 個の位相差) を求めた。つまり、完全実験を行った。しかし、厳密には私達が行った研究は完全実験ではない。その理由の一つに、ルジャンドルの多項式を無限次まで取り入れてない事である。また、これが良い近似であるとしても、次のことを考慮する必要がある。 $1s \rightarrow e l \sigma$ 遷移過程を記述する部分波と $1s \rightarrow e l \pi$ の遷移過程を記述する部分波の間の位相差を求めている事である。これを測定するには円偏光を用いた異なる光のモードで測定を行う必要がある。

参考文献

- [1] 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).
- [2] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 33**, 527-533 (2000).
- [3] 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).
- [4] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionisation, and Photoelectron Spectroscopy* (Academic Press, NY, 1979)
- [5] J.H.D.Eland, *J. Chem. Phys.* **70**, 2926 (1979).
- [6] K.G.Low, P.D.Hampton, and I.Powis, *Chem. Phys.* **100**, 401 (1985).
- [7] A.V.Golovin, N.A.Cherepkov, V.V.Kuznetsov, *Z. Phys.* **D 24**, 371 (1992).
- [8] E.Shigemasa, T.Hayaishi, T.Sasaki, and A.Yagishita, *Phys. Rev.* **A 47**, 1824 (1993).
- [9] E.Shigemasa, J.Adachi, M.Oura, and A.Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [10] E.Shigemasa, J.Adachi, K.Soejima, N.Watanabe, A.Yagishita, and N.A.Cherepkov. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622 (1998).
- [11] F.Heiser, O.Gessner, J.Viefhaus, K.Wieliczek, R.Hentges, and U.Becker, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2435 (1997).
- [12] 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).
- [13] O.Gessner, F.Heiser, N.A.Cherepkov, B.Zimmermann, and U.Becker, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **113**, 101-103 (1999).
- [14] P.Downie and I.Powis, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2864 (1999).
- [15] D.Dowek, J.C.Brenot, P.M.Guyon, J.C.Houder, A.Lafosse, M.Lebech, O.Jagutzski, and L. Spielberger, *Nucl. Instr. and Meth.*, to be published.
- [16] J.L.Dehmer and D.Dill, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 213 (1975); *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).
- [17] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, Y. Yan, and A. Yagishita, *Proc. SPIE.* 3150, 58

- (1997).
- [18] A. Yagishita, *Photonic, Electronic and Atomic Collisions* (Invited Papers of the 20 th Int. Conf. On Physics of Electronic and Atomic Collisions) ed F. Aumayr and H. Winter (Singapore: World Scientific) p149.
 - [19] E.Shigemasa, T.Hayaishi, T.Sasaki, and A.Yagishita, *Phys. Rev. A* **47**, 1824 (1993).
 - [20] E.Shigemasa, J.Adachi, M.Oura, and A.Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
 - [21] N.A.Cherepkov, S.K.Semenov, Y.Hikosaka, K.Ito, S.Motoki, and A.Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 250 (2000).
 - [22] J.W.Cooper, *Phys. Rev.* **128**, 681 (1962).
 - [23] U.Fano and J.W.Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
 - [24] T.A.Carlson, M.O.Krause, F.A.Grimm, and T.A.Whitley, *J. Chem. Phys.* **78**, 638 (1983).
 - [25] J. A. Stephens and V. McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 889 (1989).
 - [26] V. Schmidt. *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation*, p401. (Cambridge: Cambridge Univ. Press 1997).

第 7 章

CO₂ 分子のC 1s 光電離における σ_u 形状共鳴メカニズムの解明

第 7 章 CO₂ 分子のC 1s 光電離における σ_u 形状共鳴メカニズムの解明 [1]

7.1 序論

分子の内殻光励起ではイオン化しきい値から数十 eV の連続状態に幅の広い共鳴が現れる [2–5]。この現象は、遠心力ポテンシャル障壁による光電子の一時的なトラップによる形状共鳴と理解されている [6–8]。一方で、分子軌道理論では非占有分子軌道への遷移と説明される [9, 10]。N₂ 分子の場合、*Eigen channel wave function* と非占有分子軌道の contour map の類似から、散乱理論による形状共鳴の解釈と分子軌道理論によるそれは対応関係がつけられた [11]。このような対応関係が三原子分子でも成立するか否か疑問が生じてくる。三原子分子の形状共鳴では、散乱理論では散乱体が増え、分子軌道理論では節の数が増えるので、二原子分子とは形状共鳴ダイナミクスが異なるであろう。

CO₂ と N₂ 分子を比較すると、両者は $D_{\infty h}$ 点群に属し形状共鳴は両者とも σ_u 対称性を有している。よって、CO₂ と N₂ の形状共鳴メカニズムに相違があるならば、それは分子構造および電子構造の相違によることになる。したがって、CO₂ は三原子分子の形状共鳴メカニズムの研究に格好のサンプルと言える。また、CO₂ 分子の $2\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$ 遷移は、遷移許容な連続状態の部分波の数が対称性によって制限される。ゆえに、電気双極子遷移行列要素と位相差を求める「完全実験」の対象として CO₂ 分子は最適なサンプルである。

7.2 実験

実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設 (Photon Factory) の (Photon 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 で行った [12, 13]。アンジュレータ放射光は不等間隔平面回折格子分光器によって単色化された。実験装置は、入射光の電気ベクトルに対して平行および垂直な方向に固定した平行平板型イオンエネルギー分析器と光電子検出用の平行平板型エネルギー分析器から構成されている [14, 15]。光電子検出用の平行平板型エネルギー分析器は入射光の光軸の周り

に回転できる。この研究では、解離イオンを観測することで分子配向を決定した。解離イオンと光電子の角相関情報を得るために、角度およびエネルギー分解した光電子ー光イオン コインシデンス測定を行った。本研究では、入射光の電気ベクトルに平行に配向した CO_2 分子からの $\text{C } 1s$ 光電子の角度分布に限って議論を行う。

7.3 結果および考察

図 7-1 に CO_2 の $\text{C } 1s$ 励起領域の対称性分離光吸収スペクトルを示す [16]。横軸は入射光のエネルギーで、白丸は $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移による光吸収量を、黒丸は $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移による光吸収量を表す。 CO_2 の $\text{C } 1s$ イオン化しきい値は $h\nu = 297.0 \text{ eV}$ である [17]。 $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移の光吸収スペクトルに形状共鳴による吸収増大が $h\nu \cong 312.7 \text{ eV}$ をピークに $\sim 8 \text{ eV}$ の幅で認められる。 CO_2 の $\text{C } 1s$ 励起領域に現れる形状共鳴は、分子軌道理論から図 7-2 に示す $4\sigma_u^*$ 非占有分子軌道に帰属されている [18, 19]。

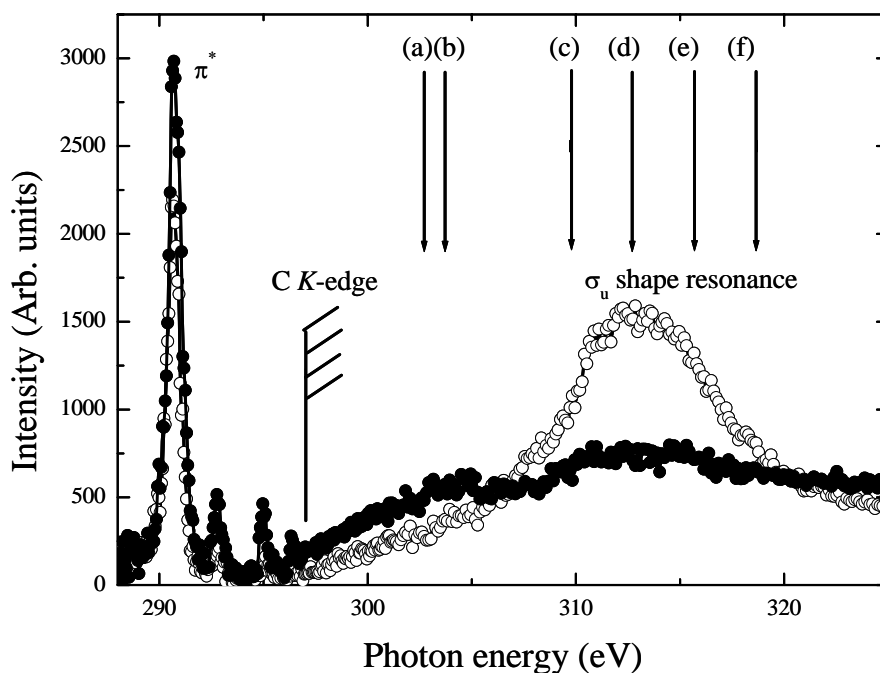


図 7-1: CO_2 の $\text{C } 1s$ 励起領域の対称性分離光吸収スペクトル : 白抜きは $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移を表し、黒点は $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移を表す。

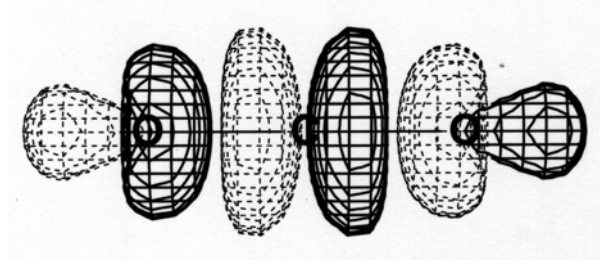


図 7-2: CO₂の 4σ_u非占有分子軌道。

図 7-3 に配向 CO₂ 分子からの C 1s 光電子の角度分布を示す。イオン化しきい値に近い測定点 (図 7-3a, b) での光電子の角度分布は、分子軸方向の大きなローブと分子軸方向から ~80° の方向の小さなローブから成っている。この小さな構造は入射光のエネルギーが高くなると徐々に小さくなる。そして、形状共鳴での光電子の角度分布 (図 7-3d) は比較的単調な形状である。N₂ については形状共鳴に帰属される 3σ_u^{*} 非占有分子軌道の節の数は三つあるのに対して、形状共鳴での光電子の角度分布も節の数が三つある構造を示した [20]。また、CO に関する研究でも形状共鳴に帰属される 6σ^{*} 非占有分子軌道と光電子の角度分布の間には対応関係が成立した [14]。これに反して、CO₂ の結果に関しては、このような対応関係が成り立っていない。4σ_u^{*} 非占有分子軌道は 5 本の節を持つ構造であるが (図 7-2)、形状共鳴位置での光電子の角度分布は、ひとつの節構造しかもたない。

CO₂ の C 1s 光電離を記述する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) は以下の手続きで決定した。CO₂ の C 1s 軌道は gerade 対称性をもつので、終状態の波動関数は ungerade 対称性に限られる。よって、遷移許容な部分波は C 1s → εpσ_u, εfσ_u, εhσ_u, …になる。そこで gerade 対称性を有する部分波は寄与しないので、光電子の角度分布 $I(\theta)$ は、偶数次のルジャンドルの多項式の和で表される [21]

$$I(\theta) \propto \sum_{K_{\text{even}}}^{2\ell_{\text{max}}} Q_{K_{\text{even}}} A_{K_{\text{even}}} P_{K_{\text{even}}}(\cos \theta) \quad (7-1)$$

ここで、 $P_{K_{\text{even}}}$ はルジャンドルの多項式である。 ℓ_{max} は光電子が持つ最大の軌道角運動量、 θ は分子軸から測った光電子の放出方向を表す角度である。また、 $Q_{K_{\text{even}}}$ は光電子エネルギー分析器の有限取り込み角 (±10°) による減衰因子 ($Q_L = \int P_L(\cos \theta) d\Omega_{\text{det}} / (\int d\Omega_{\text{det}} = \Omega_{\text{acc}})$) である [22]。

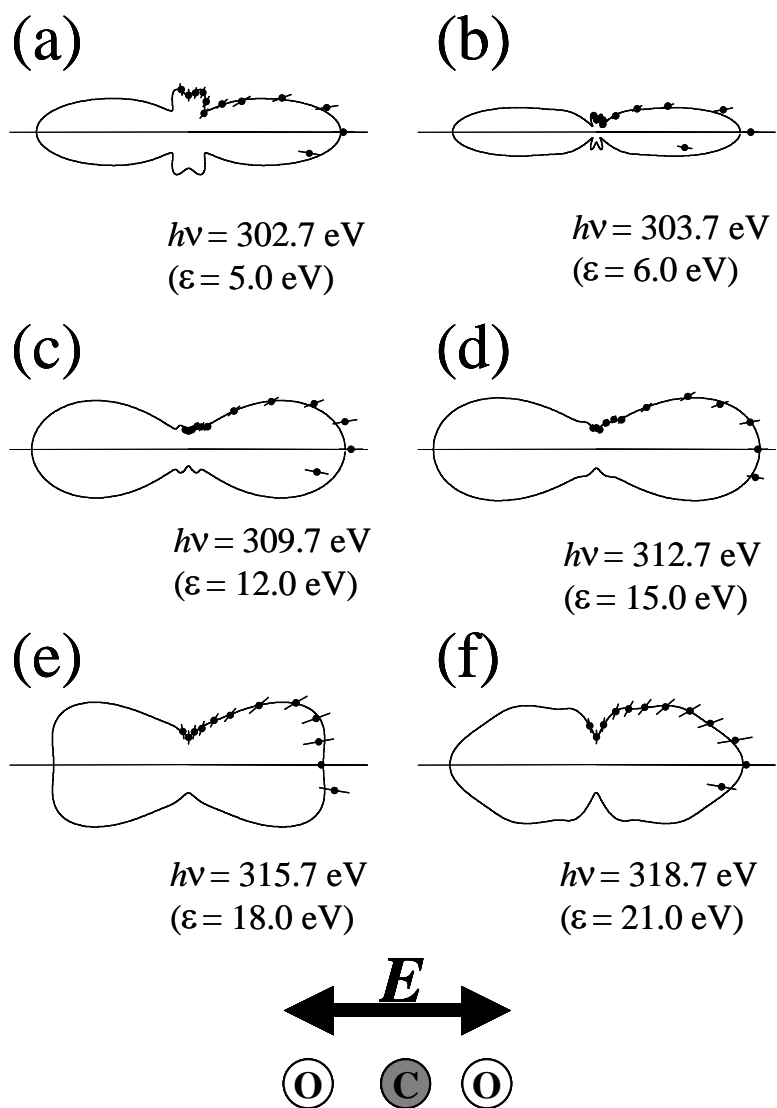


図 7-3: CO_2 分子からの C 1s 光電子の角度分布。測定点はエラーバーと共に極座標表示によりドットで示す。分子配向と入射光の電気ベクトルの関係は図中に示す通り。曲線はルジャンドルの多項式によるフィッティングカーブ。

$\sigma \rightarrow \sigma$ の平行遷移の場合、係数 A_{Even} は電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\sigma_u}$ と位相差 ($\delta_{\ell\sigma_u} - \delta_{\ell'\sigma_u}$) から構成され、以下のように表される [21, 23] 。

$$A_0 = d_{p\sigma_u}^2 + d_{f\sigma_u}^2 + d_{h\sigma_u}^2 \quad (7-2a)$$

$$A_2 = 2d_{p\sigma_u}^2 + \frac{4}{3}d_{f\sigma_u}^2 + \frac{50}{39}d_{h\sigma_u}^2 - 6\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma_u}d_{f\sigma_u}\cos(\delta_{p\sigma_u} - \delta_{f\sigma_u}) \\ - \frac{100}{3\sqrt{77}}d_{f\sigma_u}d_{h\sigma_u}\cos(\delta_{f\sigma_u} - \delta_{h\sigma_u}) \quad (7-2b)$$

$$A_4 = \frac{18}{11}d_{f\sigma_u}^2 + \frac{18}{13}d_{h\sigma_u}^2 - 8\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma_u}d_{f\sigma_u}\cos(\delta_{p\sigma_u} - \delta_{f\sigma_u}) \\ - \frac{360}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma_u}d_{h\sigma_u}\cos(\delta_{f\sigma_u} - \delta_{h\sigma_u}) + 10\sqrt{\frac{3}{11}}d_{h\sigma_u}d_{p\sigma_u}\cos(\delta_{h\sigma_u} - \delta_{p\sigma_u}) \quad (7-2c)$$

$$A_6 = \frac{100}{33}d_{f\sigma_u}^2 + \frac{80}{51}d_{h\sigma_u}^2 + 12\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma_u}d_{h\sigma_u}\cos(\delta_{p\sigma_u} - \delta_{h\sigma_u}) \\ - \frac{14}{3}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma_u}d_{h\sigma_u}\cos(\delta_{f\sigma_u} - \delta_{h\sigma_u}) \quad (7-2d)$$

$$A_8 = \frac{490}{247}d_{h\sigma_u}^2 - \frac{112}{13}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma_u}d_{h\sigma_u}\cos(\delta_{f\sigma_u} - \delta_{h\sigma_u}) \quad (7-2e)$$

$$A_{10} = \frac{15876}{4199}d_{h\sigma_u}^2 \quad (7-2f)$$

(7 - 1) 式を光電子の角度分布データにフィッティングすることにより係数 A_{Even} を求めた。そして、この値を (7 - 2) 式に代入して、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)を決定した。表 7 - 1a に全測定点についての係数 A_{Even} を、表 7 - 1b に、ここから導き出した行列要素および位相差を示す。行列要素および位相差は全部で 4 セット (2 セットの行列要素と、それぞれ対して 2 の位相差) 得られる。電気双極子遷移行列要素は、以下のように規格化した ；

$$A_0 = \sum_{\ell=\text{odd}}^5 d_{\ell\sigma_u}^2 = 1 \quad (7-3)$$

この 2 セットを 図 7 - 4 に示す。ここで部分断面積に比例する (7 - 3) 式の A_0 は、各々のエネルギーで図 7 - 1 の $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移の部分断面積に規格化した。

表 7-1a: (7-1)式のフィットで得られた係数 $A_{K_{even}}$						
	A_0	A_2	A_4	A_6	A_8	A_{10}
$K.E.=5\text{ eV}$	1	0.93	0.92	0.91	-1.06	1.25
$K.E.=6\text{ eV}$	1	1.83	1.73	0.92	-0.18	1.61
$K.E.=12\text{ eV}$	1	1.84	0.92	0.25	-0.78	0.55
$K.E.=15\text{ eV}$	1	1.73	0.69	0.33	-0.68	0.42
$K.E.=18\text{ eV}$	1	1.37	0.05	0.07	-0.74	0.46
$K.E.=21\text{ eV}$	1	1.01	-0.13	0.41	-0.57	0.66

※ $A_0 = 1$ で規格化。

表 7-1b: 実験から求めた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)

	$d_{p\sigma}$	$d_{f\sigma}$	$d_{h\sigma}$	$\delta f\sigma - \delta p\sigma$	$\delta h\sigma - \delta p\sigma$
$K.E.=5\text{ eV}$	0.19	0.8	0.57	206.95	149.98
				153.05	210.02
	0.66	0.49	0.57	257.43	284.57
				102.57	75.43
$K.E.=6\text{ eV}$	0.39	0.65	0.65	176.97	107.53
				183.03	252.47
	0.63	0.43	0.65	217.83	275.58
				142.17	84.42
$K.E.=12\text{ eV}$	0.51	0.77	0.38	232.8	174.64
				127.2	185.36
	0.8	0.46	0.38	242.22	269.04
				117.78	90.96
$K.E.=15\text{ eV}$	0.55	0.77	0.34	244.67	185.3
				115.33	174.7
	0.84	0.42	0.34	108	86.53
				252	273.47
$K.E.=18\text{ eV}$	0.59	0.73	0.35	258.21	202.48
				101.79	157.52
	0.84	0.41	0.35	265.54	266.93
				94.46	93.07
$K.E.=21\text{ eV}$	0.48	0.77	0.42	91.37	156.75
				268.63	203.25
	0.85	0.32	0.42	285.62	278.18
				74.38	81.82

※ 表 7-1a の係数 A_K から求めた全ての解。電気双極子遷移行列要素の自乗和が1になるように規格化してある。位相差の単位は degree。

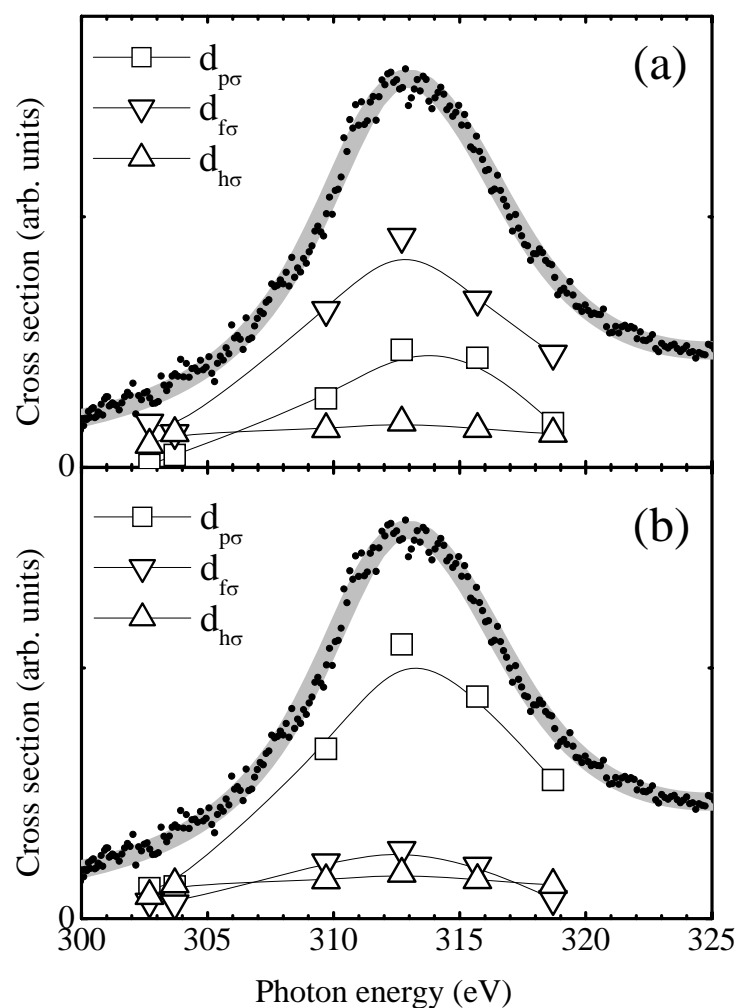


図 7-4: 電気双極子遷移行列要素 $d_{i\sigma}$ 。(a)表 7-1bの上段の解。(b) 表 7-1bの上段の解。

実験で求めた電気双極子遷移行列要素の自乗和を $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移過程の部分断面積で規格化している。小さいドットは $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移の部分断面積。

図 7-4a は、 f 部分波の電気双極子遷移行列要素が支配的であり、図 7-4b は、 p 部分波の電気双極子遷移行列要素が支配的である。

図 7-5 に *ab initio* SCF 計算で求めた一電子ポテンシャルに、C原子を原点にとって部分波ごとの遠心力ポテンシャルを加えたものを示す。C O₂は二原子分子に比べて

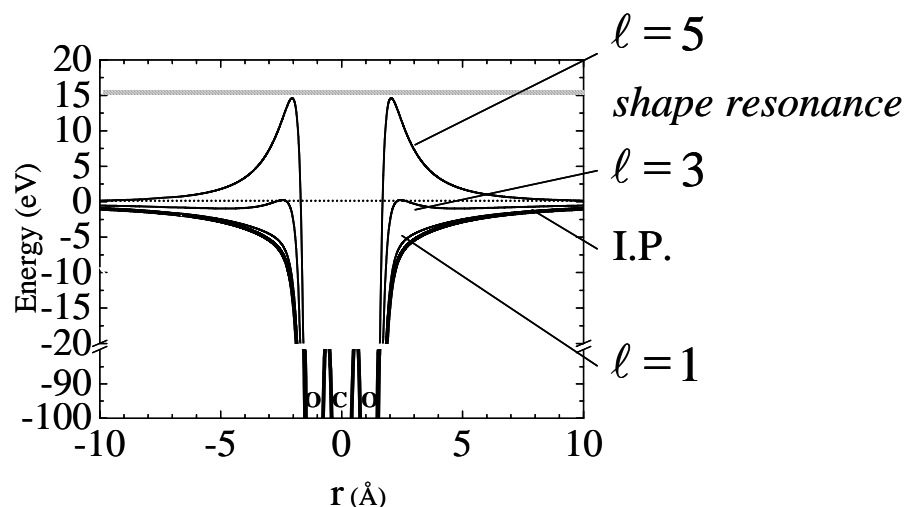


図 7-5: 角運動量 l をもつ部分波が感じる一電子有効ポテンシャル。ab initio SCF 計算で求めた一電子ポテンシャルに角運動量 l をもつ光電子が感じる遠心力ポテンシャルを加えている。

分子サイズが大きい。そのために、分子領域に光電子を閉じ込めるポテンシャル障壁を形成するためには、高い軌道角運動量が必要になる。図 7-5 は、 $l=5$ の遠心力ポテンシャル障壁により、分子の周辺にポテンシャル障壁が形成されることを示している。このポテンシャル障壁によって、形状共鳴エネルギー $h\nu = 313 \text{ eV}$ で生成された光電子 $\varepsilon = 15 \text{ eV}$ が分子内に閉じ込められる。 $4\sigma_u^*$ 非占有分子軌道は節の数が 5 本あり $l=5$ 部分波の節構造と一致する。従って、 $4\sigma_u^*$ と同じ節構造をもつ $l=5$ 部分波が共鳴を起こすものと考えられる。しかし、図 7-4 を見てわかるように 実験結果は $l=3$ 部分波もしくは $l=1$ 部分波が形状共鳴で支配的であることを示している。

P. M. Dittman 等が CO_2 の価電子軌道の光電離 ($4\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$) について MS-X α 計算による理論的研究 [23] を行っている。P. M. Dittman 等の研究は、本研究と始状態が異なる (本研究は $2\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$ に対して、P. M. Dittman 等は $4\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$) が、対称性は同じである。そこで、始状態の空間的な広がりが違うだけなので、彼等の研究結果を、本研究結果を定性的に解釈するために援用できる。P. M. Dittman 等の MS-X α 計算によると、断熱近似で Ψ_α の位相 μ_α は図 7-6 のように変化する。図中の $\mu_{1,3}$ は、 $\tilde{\Psi}_{l=1}$ の寄与が最も大きく、次に $\tilde{\Psi}_{l=3}$ の寄与が大きい Eigen channel wave function Ψ_α の位相を表す。彼等の理論によれ

ば、*Eigen channel wave function* Ψ_α は次式で表される。

$$\Psi_\alpha = \sum_{\ell} \tilde{\Psi}_\ell U_{\ell\alpha} \quad (7-4)$$

ここで、 $\tilde{\Psi}_\ell$ は無限遠で角運動量 ℓ を持った部分波の波動関数で、 Ψ_α は分子領域から遠方まで保存される良い量子数 α をもつ波動関数である。つまり、*Eigen channel wave function* Ψ_α は、 K 行列を対角化する行列 $U_{\ell\alpha}$ によって $\tilde{\Psi}_\ell$ の一次結合で表される。図 7-6 から、共鳴よりも低いエネルギーで μ_5 が上昇しはじめ、共鳴位置では μ_5 が $\mu_{3,1}$ と非交差をおこすことがわかる。つまり、位相の変化を非断熱的に見れば、 $\ell=5$ の部分波が形状共鳴を起こすが、チャンネル結合によって、 μ_5 が $\mu_{3,1}$ に移ることを示している。図 7-7 に P. M. Dittman 等の MS-X α 計算による $\ell=3$ を主成分にもつ *Eigen channel wave function* Ψ_α を示す [23]。図 7-7 (b) の中央の contour map を見ると、*Eigen channel wave function* Ψ_α は分子領域で $4\sigma_u$ 非占有分子軌道に似た形状をしているが、分子領域から離れると節が 3 本の構造になっており、 $\tilde{\Psi}_{\ell=3}$ が増大していることが良くわかる。

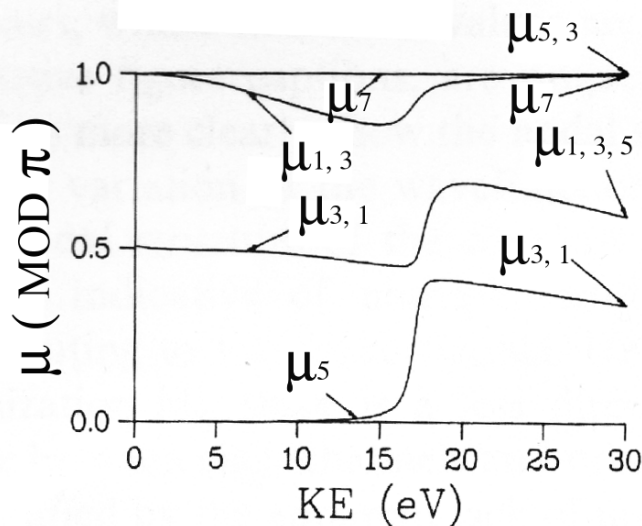


図 7-6: σ_u チャンネルの *Eigen phase* μ [23]。縦軸は π ラジアンを単位にしている。

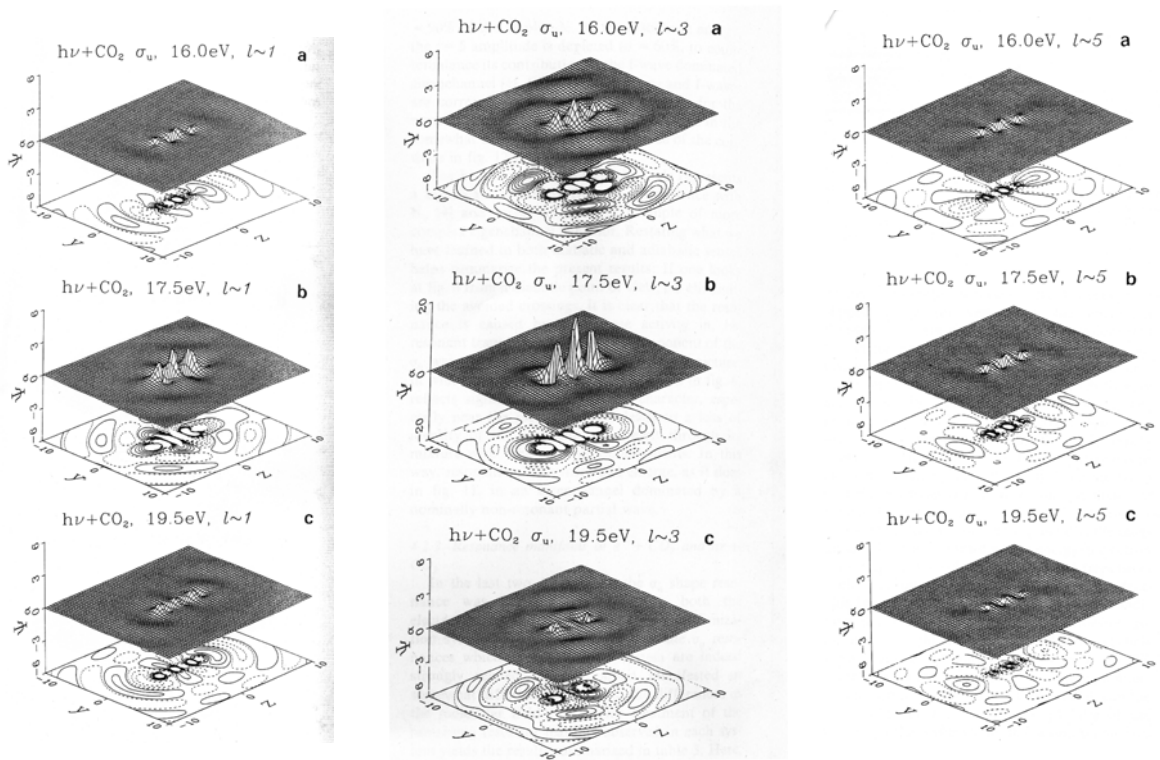


図 7-7: Eigen channel wave function Ψ_α [23]。図の Ψ_α は左から、 $\tilde{\Psi}_{l=1}$ $\tilde{\Psi}_{l=3}$ $\tilde{\Psi}_{l=5}$ が主成分。

光電子の運動エネルギーは (a) 16.0 eV (b) 17.5 eV (c) 19.5 eV。CO₂ 分子は yz 平面内にあり、分子軸は y 軸に沿った方向。

P. M. Dittman 等のこの結果を援用すると、本研究で導いた行列要素の 2 つのセットからひとつを決めることができる。すなわち $l=3$ が共鳴増大を起こす表 7-1b の上段のセット、すなわち、図 7-4a が正しい解のセットであると結論づけることができる。

この結果は、N₂ の N 1s 光電離における形状共鳴ダイナミクスと大きく異なるものである。仮に図 7-6 を非断熱的に見れば、すなわち非交差を無視すれば、形状共鳴では $\tilde{\Psi}_{l=5}$ が増大する。しかし、断熱近似の描像では、図 7-6 に示したように μ の非交差によって、チャンネル結合が起こる。特に形状共鳴領域でのチャンネル結合は強いので $l=5$ の特徴が失われることになる。結果的に、形状共鳴では非共鳴部分波 ($l=3$) によって支配される Eigen channel wave function Ψ_α が生じる。

7.4 まとめ

三原子分子の1 s 電離領域に現れる形状共鳴ダイナミクスの解明を目的に、プロトタイプとしてCO₂分子を光電子の角度分布測定を行った。解析の結果は、P. M. Dittman等が価電子軌道の光電離における形状共鳴に対して行った理論的研究の結果を定性的に示したことから、以下の考察を与えた。

分子サイズが大きくなると、形状共鳴を作り出す部分波はより大きな角運動量が必要とする。N₂分子の光電離では $\ell=3$ 部分波が形状共鳴を引き起こすのに対して、CO₂の4 σ_u *形状共鳴では $\ell=5$ 部分波が形状共鳴を起こす。そして、他の部分波との結合によって、結果的に $\ell=3$ 部分波に行列要素の増大があらわれる。

参考文献

- [1] S. Motoki *et. al.*, to be published.
- [2] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62** 36 (1989).
- [3] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47** 1824 (1993).
- [4] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102** 7369 (1995).
- [5] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **107** 4919 (1997).
- [6] J. L. Dehmer and D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).
- [7] D. Dill, J. Shiegel, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **65**, 3158 (1976).
- [8] J. W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 945 (1976).
- [9] V. Yavna, A. Nadolinsky, A. Hopersky, and S. Yavna, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 246 (2001).
- [10] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).
- [11] J. Stöhr, “*NEXAFS Spectroscopy*”, (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [12] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, Y. Yan, and A. Yagishita, *Proc. SPIE.* 3150, 58 (1997).
- [13] A. Yagishita, *Photonic, Electronic and Atomic Collisions* (Invited Papers of the 20 th Int. Conf. On Physics of Electronic and Atomic Collisions) ed F. Aumayr and H. Winter (Singapore: World Scientific) p149.
- [14] 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).
- [15] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 33**, 527-533 (2000).
- [16] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996).
- [17] C. J. Allan, U. Gelius, D. A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn, and K. Siegbahn, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **1**, 131 (1972).
- [18] I. Harrison and G. C. King, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **43**,155 (1987).
- [19] N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, A. Yagishita, N. G. Fominykh, and A. A. Pavlychev, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 26, 4910 (1997).

- [20] N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2, 250 (2000).
- [21] V. Schmidt, “ *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation* ”, p401. (Cambridge: Cambridge Univ. Press 1997).
- [22] 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).
- [23] P. M. Dittman, D. Dill, and J. L. Dehmer, *Chem. Phys.* **78**, 405 (1983).

第 8 章

OCS 分子の C 1s 光電離における σ 形状共鳴の原子効果

第 8 章 OCS 分子の C 1s 光電離における σ 形状共鳴の原子効果 [1]

8.1 序論

二原子分子の軟X線光吸収スペクトルには、イオン化しきい値から数十eVの領域に、形状共鳴と呼ばれる幅の広い構造が現れる [2–5]。形状共鳴は本質的に一電子によるダイナミクスで記述される。そして、形状共鳴は高い軌道角運動量を持った光電子が分子周辺にできる遠心力ポテンシャル障壁によって分子内に一時的にトラップされる現象として定性的に解釈されている [6–8]。しかし、形状共鳴のダイナミクスを直接解明する実験の試みはなかった。近年、実験手法の進歩により配向分子からの光電子の角度分布測定が実現され、形状共鳴における光電子の波動関数の軌道角運動量の成分が明らかにされた [9–11]。実験から明らかにされた形状共鳴ダイナミクスは複雑ではあるが、“光電子の捕獲モデル”で説明し得る現象と理解される [6]。しかしながら、分子の全領域にわたって光電子が一時的にトラップされる結果としての形状共鳴の解釈が、大きな分子に対して適用できるかどうかという重大な疑問が生じてくる。Swanson 等は B 1s 光電離領域に現れる BF₃ の形状共鳴に関して、二原子分子に対する光電子の捕獲モデルとは異なる解釈を与えた [12]。つまり、B 1s 光電離領域の形状共鳴は、F 原子のまわりのポテンシャル障壁によって光電子が捕獲されることによると解釈した。そのポテンシャル障壁は、軌道角運動量 ($\ell=1$) の遠心力と F 原子の電子間反発力によって形成される。光電子の捕獲メカニズムは、分子サイズ、対称性、構成要素に依存するであろう。このような観点から、分子サイズ・構成要素に依存した形状共鳴メカニズムを解明することを目的として、多原子分子のプロトタイプとして硫化カルボニルO-C-Sを研究対象とした。

8.2 実験

実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設(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で行った[13, 14]。

アンジュレータ放射光は不等間隔平面回折格子分光器によって単色化された。実験装置は、入射光の電気ベクトルに対して平行および垂直な方向に固定した平行平板型イオンエネルギー分析器と光電子検出用の並行平板型エネルギー分析器から構成されている [8]。光電子検出用の並行平板型エネルギー分析器は入射光の光軸の周りで回転可能になっている。この研究では、解離イオンを観測することで分子配向を決定した。解離イオンと光電子の角相関情報を得るために、角度およびエネルギー分解・光電子-光イオン コインシデンス測定を行った [8]。また、光電子と同時計測する解離イオン種として酸素原子方向の情報を得るために S^+ そして硫黄原子サイドの情報を得るために CO^+ を選んだ。

8.3 結果および議論

図 8-1 に OCS の C 1s 励起領域の対称性分離光吸収スペクトルを示す [15]。横軸は入射光のエネルギーで、白丸は $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移による光吸収量を、黒丸は $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移による光吸収量を表す。OCS の C 1s イオン化しきい値は $h\nu = 295.5 \text{ eV}$ である [16]。 $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移の光吸収スペクトルに、 $h\nu \cong 310 \text{ eV}$ をピークに 20 eV の幅で形状共鳴による吸収増大が認められる。この形状共鳴に関する明確な帰属は行われていないが、 $10\sigma^*$ または $11\sigma^*$ 分子軌道に帰属する可能性が報告されている [17-21]。しかし、これらの帰属は内殻空孔の影響が考慮されていない分子軌道計算に基づいて行われたものである。

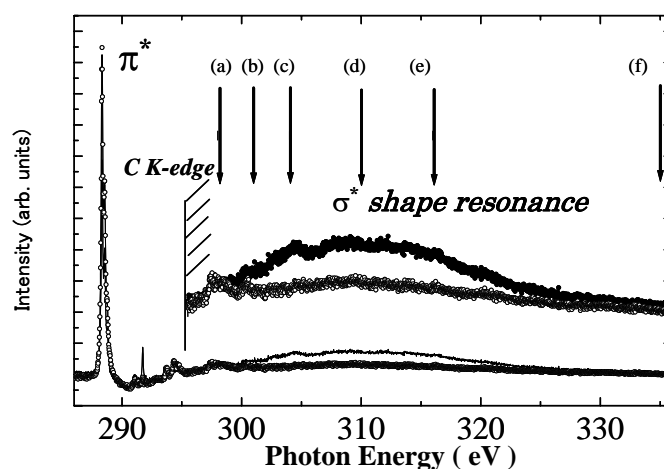


図 8-1: OCS の C 1s 励起領域の対称性分離光吸収スペクトル。白丸は $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移による光吸収量を、黒丸は $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移による光吸収量を表す。

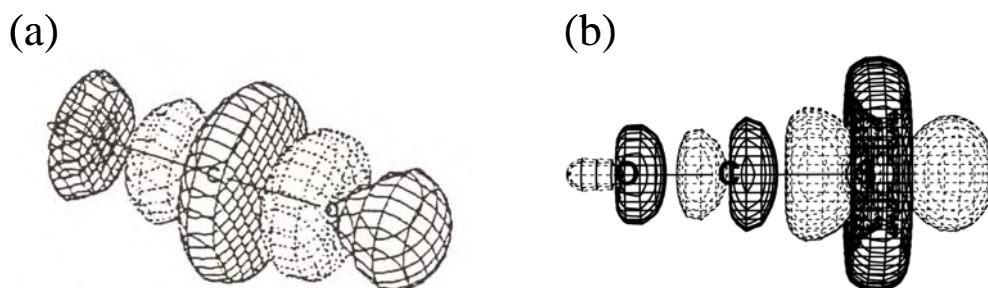


図 8-2: 形状共鳴に帰属される分子軌道。(a) 最小基底 ab initio SCF 計算による $11\sigma^*$ 非占有分子軌道。(b) 基底関数に硫黄原子の 3d 軌道を加えた ab initio SCF 計算による $12\sigma^*$ 非占有分子軌道。

本研究では連続状態に現れる形状共鳴の帰属を分子軌道理論から帰属するために、最小基底関数を用いた ab initio SCF 計算による $11\sigma^*$ 非占有分子軌道の計算と、基底関数に S 3d 軌道を含んだ ab initio SCF 計算による $12\sigma^*$ 非占有分子軌道の計算を行った。二つの MO を図 8-2a および図 8-2b に示す。 $12\sigma^*$ は S $3d_{z^2}$ 軌道の成分が強く、局所的には S $3d_{z^2}$ の形状を反映している。形状共鳴は硫黄の S $3d_{z^2}$ 原子軌道の成分を多く持つ非占有分子軌道 $12\sigma^*$ に帰属される。

図 8-1 の 6 点 (a ~ f) で測定した配向 OCS 分子からの C 1s 光電子の角度分布の結果を図 8-3 に示す。ドットが測定点でエラーバーは統計誤差 ($\pm\sigma$) を表す。曲線はルジャンドルの多項式のフィットラインである。分子配向と電気ベクトルの関係は、お互いに平行で右側が酸素原子方向で左側が硫黄原子方向である。原子における 1s 光電子の角度分布は純粋な p_z の形状で電気ベクトルの方向にのみ極大を示すが、OCS 分子からの C 1s 光電子の角度分布は分子軸から外れた方向へも強度をもち、入射光のエネルギーに依存して形状が変化する。イオン化しきい値に最も近いエネルギーでの測定結果 (図 8-3a) は統計精度が悪いが、分子軸から外れた方向にも光電子が強く放出されている。分子軸から外れた方向への光電子の放出強度は入射光のエネルギーが高くなるにつれて徐々に小さくなる傾向を示す。酸素原子方向と硫黄原子方向の光電子放出強度を比較すると、(図 8-3b) で硫黄原子方向が強く、この傾向は (図 8-3e) まで続く。そして、(図 8-3f) では酸素および硫黄原子方向への光電子の放出強度が同程度になる。光電子の角度分布の形状は形状共鳴の領域で、入射光のエネルギーの変化に対して比較的穏やかな変化を示している。

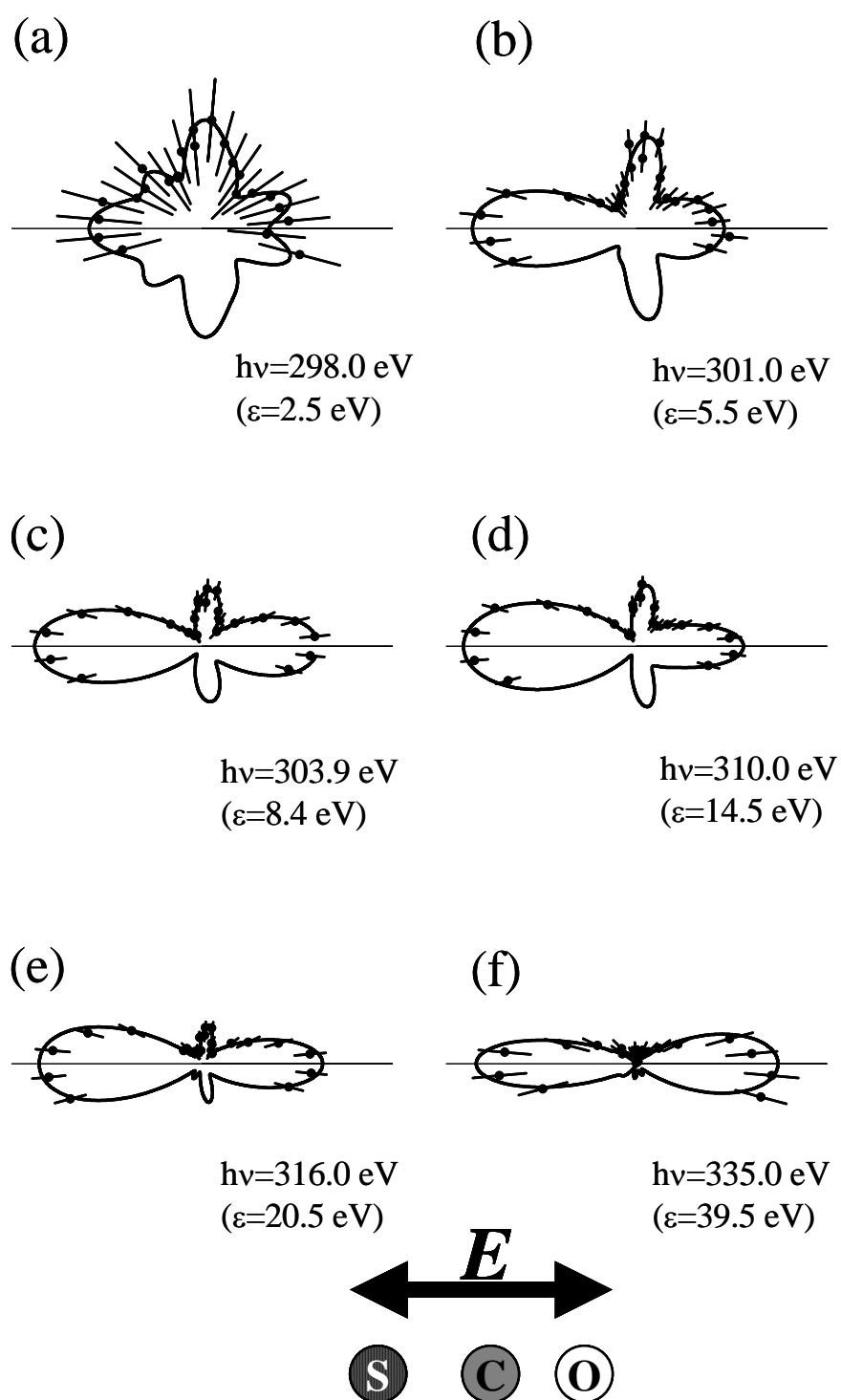


図 8-3: 配向 OCS 分子からの C 1s 光電子の角度分布。測定点はエラーバーと共に極座標表示によりドットで示す。分子配向と入射光の電気ベクトルの関係は図中に示す通り。曲線はルジャンドルの多項式によるフィッティングカーブ。

配向直線分子の光電子の角度分布 $I(\theta)$ は、以下の式で表される [22] 。

$$I(\theta) \propto \sum_K^{2\ell_{\max}} Q_K A_K P_K(\cos \theta) \quad (8-1)$$

ここで、 P_K はルジャンドルの多項式である。 ℓ_{\max} は光電子が持つ最大の軌道角運動量、 θ は分子軸から測った光電子の放出方向を表す角度である。また、 Q_K は光電子エネルギー分析器の有限取り込み角 ($\pm 10^\circ$) による減衰因子 ($Q_L = \int P_L(\cos \theta) d\Omega_{\text{det}} / (\int d\Omega_{\text{det}} = \Omega_{\text{acc}})$) である [22]。係数 A_K は電気双極子遷移行列要素 $d_{l\sigma}$ と位相差 ($\delta_{l\sigma} - \delta_{l'\sigma}$) から構成され、以下のように表される。

$$A_0 = d_{s\sigma}^2 + d_{p\sigma}^2 + d_{d\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{g\sigma}^2$$

$$A_1 = -\frac{18}{\sqrt{35}} d_{d\sigma} d_{f\sigma} \sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{8}{\sqrt{7}} d_{f\sigma} d_{g\sigma} \sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_2 = 2d_{p\sigma}^2 + \frac{10}{7} d_{d\sigma}^2 + \frac{4}{3} d_{f\sigma}^2 + \frac{100}{77} d_{g\sigma}^2 - 6\sqrt{\frac{3}{7}} d_{p\sigma} d_{f\sigma} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\ - \frac{12}{7} \sqrt{5} d_{d\sigma} d_{g\sigma} \cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_3 = -\frac{8}{3} \sqrt{\frac{7}{5}} d_{d\sigma} d_{f\sigma} \sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{12}{11} \sqrt{7} d_{f\sigma} d_{g\sigma} \sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) \\ - 6\sqrt{\frac{3}{5}} d_{p\sigma} d_{d\sigma} \sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{d\sigma}) + \frac{8}{\sqrt{3}} d_{p\sigma} d_{g\sigma} \sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_4 = \frac{18}{7} d_{d\sigma}^2 + \frac{18}{11} d_{f\sigma}^2 + \frac{1458}{1001} d_{g\sigma}^2 + 8\sqrt{\frac{3}{7}} d_{p\sigma} d_{f\sigma} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{120}{77} \sqrt{5} d_{d\sigma} d_{g\sigma} \cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_5 = -\frac{20}{3} \sqrt{\frac{5}{7}} d_{d\sigma} d_{f\sigma} \sin(\delta_{d\sigma} - \delta_{f\sigma}) - \frac{120}{13\sqrt{7}} d_{f\sigma} d_{g\sigma} \sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma}) + \frac{10}{\sqrt{3}} d_{p\sigma} d_{g\sigma} \sin(\delta_{p\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_6 = \frac{100}{33} d_{f\sigma}^2 + \frac{20}{11} d_{g\sigma}^2 - \frac{30}{11} \sqrt{5} d_{d\sigma} d_{g\sigma} \cos(\delta_{d\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_7 = -\frac{350}{143} \sqrt{7} d_{f\sigma} d_{g\sigma} \sin(\delta_{f\sigma} - \delta_{g\sigma})$$

$$A_8 = \frac{490}{143} d_{g\sigma}^2 \quad (8-2)$$

実験データから電気双極子遷移行列要素と位相差を決定するために、まず、(8-1) 式を光電子の角度分布データにフィッティングして係数 A_K を求めた。そして、この値を(8-2) 式に代入して、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）を求めた。 $P_{10}(\cos\theta)$ まで含んだフィッティングでは $A_{10} \cong 0$ ($\ell_{\max}=5$) を与えたので、本解析では(8-1) 式の和は 8 ($\ell_{\max}=4$) で打ち切った。表 8-1 に $h\nu = 335.0 \text{ eV}$ での角度分布に関して得た係数 A_K を表 8-2 に係数 A_K から導き出した行列要素および位相差を示す。

表 8-1: 係数 A_K 。

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
1.000	-0.253	2.073	-0.189	1.651	-0.094	0.415	-0.309	0.516

※入射光のエネルギーが $h\nu = 335.0 \text{ eV}$ での角度分布に対する結果。 $A_K = 1$ で規格化。

表 8-2 : 行列要素 $d_{i\sigma}$ および位相差 ($\delta_{i\sigma} - \delta_{0\sigma}$)。

$d_{s\sigma}$	$d_{p\sigma}$	$d_{d\sigma}$	$d_{f\sigma}$	$d_{g\sigma}$	$\delta_{p\sigma} - \delta_{s\sigma}$	$\delta_{d\sigma} - \delta_{s\sigma}$	$\delta_{f\sigma} - \delta_{s\sigma}$	$\delta_{g\sigma} - \delta_{s\sigma}$
0.209	0.379	0.489	0.651	0.388	3.271	3.091	6.202	3.250
					6.154	3.192	3.223	3.033
0.293	0.719	0.269	0.416	0.388	2.044	0.841	4.608	1.766
					1.098	5.442	4.817	4.517
0.308	0.074	0.856	0.129	0.388	3.349	2.242	5.133	3.857
					6.076	4.041	4.292	2.426
0.344	0.399	0.718	0.238	0.388	2.596	2.691	1.681	1.139
					0.546	3.592	1.461	5.144
0.353	0.831	0.050	0.180	0.388	6.042	1.675	2.119	6.015
					3.383	4.608	1.022	0.268
0.390	0.701	0.230	0.392	0.388	5.205	0.869	2.119	1.800
					4.219	5.414	1.022	4.483
0.397	0.476	0.598	0.328	0.388	3.978	3.748	5.572	5.188
					5.447	2.535	3.853	1.096
0.787	0.047	0.457	0.138	0.388	4.521	3.523	6.269	5.170
					4.904	2.761	3.156	1.113

※ 表 8-1 の係数 A_K から求めた全ての解。電気双極子遷移行列要素の自乗和が 1 になるように規格化してある。位相差の単位はラジアン。

行列要素および位相差は全部で 16 セット(8 セットの行列要素と、それぞれ対して 2 セットの位相差)得られる。複数の解のセットから、物理的に意味のある解を選び出す手続きは以下の様に行った。測定エネルギーが隣り合う点での行列要素がスムーズにつながるようなセットを選び出すために、 α を次式で定義した。

$$\alpha = \sum_{n=1}^5 \sum_{\ell=0}^4 (d_{\ell\sigma}|_{E_n} - d_{\ell\sigma}|_{E_{n+1}})^2 \quad (8-3)$$

ここで、 $d_{\ell\sigma}|_{E_n}$ は $h\nu = E_n$ での測定から決められた ℓ 部分波に関する電気双極子遷移行列要素の解のひとつである。(8-3) 式を用いて α の値を評価した結果、エネルギー変化に対してスムーズに変化する解の組は 2 つに絞られた。つまり、 $\varepsilon d\sigma$ と $\varepsilon p\sigma$ の強度が強いセットと $\varepsilon d\sigma$ と $\varepsilon s\sigma$ の強度が強いセットである。この 2 セットを図 8-4 に示す。図では各電気双極子遷移行列要素の自乗和を $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移の部分断面積で規格化してある。

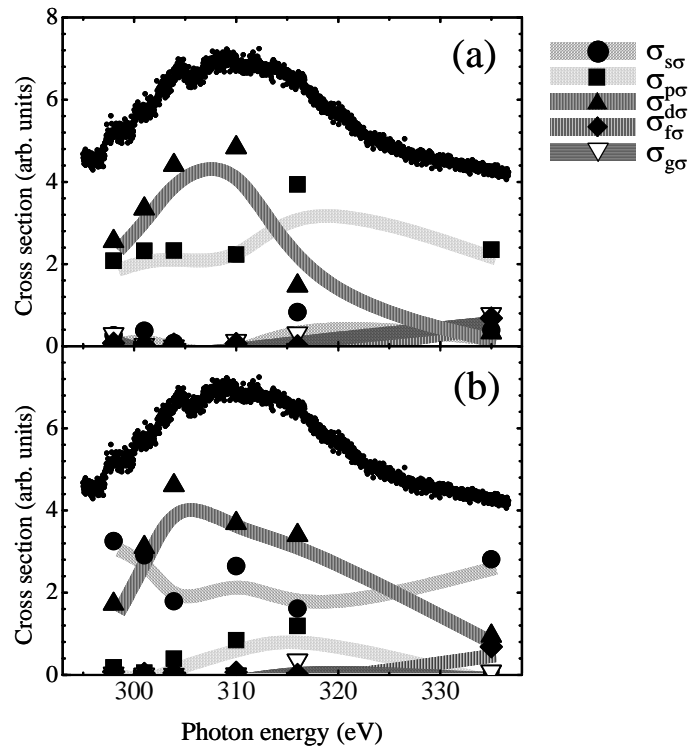


図 8-4: 電気双極子遷移行列要素 $d_{\ell\sigma}$ 。 α が小さい値を示す部分波毎の部分断面積の二候補 (a) および (b)。実験で求めた電気双極子遷移行列要素の自乗和を $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移過程の部分断面積で規格化している。

図 8-4 から分かるように、OCS の形状共鳴は、 N_2 [22] や CO [23] の形状共鳴とは異なり、低い軌道角運動量 ($\ell = 2$ と $\ell = 1$ または $\ell = 0$) を持った部分波が支配的である。8-4a は d 部分波と p 部分波に強い電気双極子遷移行列要素を与える解であり、図 8-4b は d 部分波と s 部分波に弱い増強を与える解である。光電子の運動エネルギーが高く分子ポテンシャルの影響が少なくなる高エネルギー領域では、原子様の $s \rightarrow p$ 遷移が支配的になるので、高エネルギー領域で p 部分波成分が最も強くなっている図 8-4a に示す解が最も妥当なものと考えられる。

図 8-5 に ab initio SCF 計算で求めた一電子ポテンシャルに、質量中心を原点にとって部分波ごとの遠心力ポテンシャル $V_c(r_e)$

$$V_c = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\ell(\ell+1)}{r_e^2} \quad (8-4)$$

を加えたものを示す。OCS は二原子分子に比べて分子サイズが大きい。そのために、分子領域に光電子を閉じ込めるポテンシャル障壁を形成するためには、高い軌道角運動量が必要になる。図 8-5 は、 $\ell = 6$ の遠心力ポテンシャル障壁により、分子の周辺にポテンシャル障壁が形成されることを示している。このポテンシャル障壁によって、形状共鳴エネルギー $h\nu = 310 \text{ eV}$ で生成された $\varepsilon = 14.5 \text{ eV}$ の光電子が分子内に閉じ込められる。硫黄の 3d 原子軌道を含んだ $12\sigma^*$ 非占有分子軌道 (図 8-2b) は節の数が 6 本あり $\ell = 6$ 部分

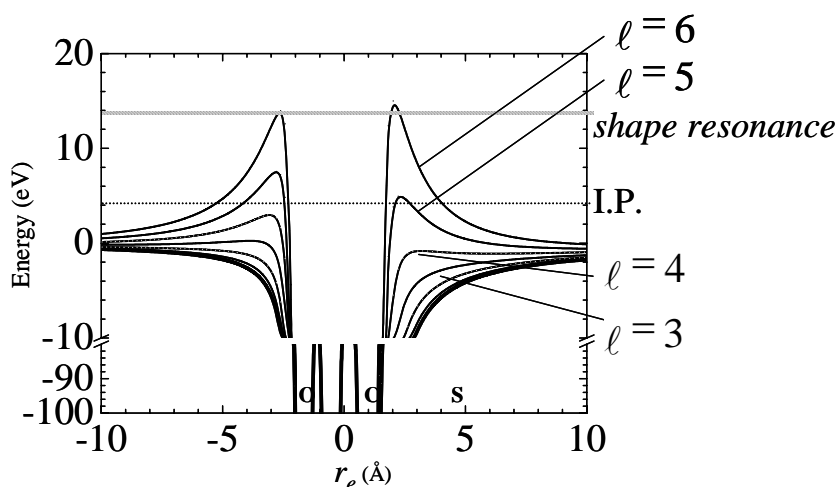


図 8-5: 角運動量 ℓ をもつ部分波が感じる一電子有効ポテンシャルの概略図。ab initio SCF 計算で求めた一電子ポテンシャルに角運動量 ℓ をもつ光電子が感じる遠心力ポテンシャルを加えている。

波の節構造と一致する。従って、 $12\sigma^*$ と同じ節構造をもつ $\ell=6$ 部分波が共鳴を起こすものと考えられる。しかし、図 8-4a からわかるように、軌道角運動量 $\ell=6$ は形状共鳴に全く寄与していない。光電子の角度分布が $S\ 3d_{z^2}$ に似た形状をしている事と (図 8-3d)、d 部分波が形状共鳴の部分断面積に支配的であることは (図 8-4a)、S 原子の周辺に光電子が局所的にトラップされていることを示唆している。また、形状共鳴の幅 (20 eV) が二原子分子の形状共鳴の幅 ($N_2 \sim 10\text{ eV}$, $CO \sim 8\text{ eV}$) に比べて広いことも、光電子が狭い領域に局在していることを示している。OCS 分子の C 1s 形状共鳴のメカニズムは次のように理解される。 $\ell=6$ 部分波が形状共鳴するものの、非等方的な分子ポテンシャルが $\ell=6$ 部分波と他の部分波のカップリングをおこす。そして、最終的に主成分として S 原子の周囲に大きな振幅を持つ d 部分波が支配的になるものと考えられる。

8.4 まとめ

分子サイズの大きさと構成要素に依存して形状共鳴ダイナミクスがどのように変化するかを解明するために、プロトタイプとして OCS 分子を選び C 1s 光電子の角度分布測定を行った。二原子分子の光電離過程における形状共鳴では、 $\ell=3$ 遠心力ポテンシャル障壁が重要な役割をなしていた。これに対して OCS の C 1s 光電離過程における形状共鳴では、高い軌道角運動量成分の寄与が小さく、d 部分波が重要である結果を得た。これは大きなクーロン引力と電気陰性度の高い S 原子によって、d 部分波が局所的にトラップされることによるものと解釈した。

参考文献

- [1] S. Motoki *et. al.*, to be published.
- [2] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62** 36 (1989).
- [3] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47** 1824 (1993).
- [4] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995).
- [5] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **107**, 4919 (1997).
- [6] J. L. Dehmer and D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).
- [7] D. Dill, J. Shiegel, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **65**, 3158 (1976).
- [8] J. W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 945 (1976).
- [9] 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).
- [10] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 33**, 527-533 (2000).
- [11] 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).
- [12] J. R. Swanson, D. Dill and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 619 (1981).
- [13] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, Y. Yan, and A. Yagishita, *Proc. SPIE.* 3150, 58 (1997).
- [14] A. Yagishita, *Photonic, Electronic and Atomic Collisions* (Invited Papers of the 20 th Int. Conf. On Physics of Electronic and Atomic Collisions) ed F. Aumayr and H. Winter (Singapore: World Scientific) p149.
- [15] 第 9 章参照
- [16] C. J. Allan, U. Gelius, D. A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn, and K. Siegbahn, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **1**, 131 (1972).
- [17] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **4**, 335 (1974).
- [18] 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).

- [19] T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz, and J. S. Tse, *Phys. Rev. A* **40**, 652 (1989).
- [20] P. Erman *et. al.*, *Phys. Rev. A* **56**, 2705 (1997).
- [21] V. Schmidt. “ *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation* “, p401.
(Cambridge: Cambridge Univ. Press 1997).
- [22] E. Shigemasa, K. Ukai, Y. Sato, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 5, 2915
(1992).
- [23] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47**, 3, 1824 (1993).

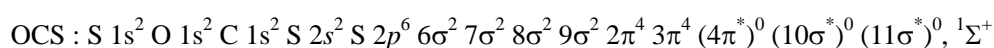
第 9 章

OCS の炭素、酸素および硫黄 K 殻対称性分離光吸収スペクトル

第 9 章 OCS の炭素、酸素および硫黄 K 殻対称性分離光吸収スペクトル [1]

9.1 序論

OCS 分子は基底状態において直線形を安定構造とする基本的な分子である。基底状態の電子配置は次のように表すことができる。



K 殻以外に硫黄の L 殻を内殻にもつ OCS は、*Auger* 終状態の研究対象として幾つかの研究が行われている [2–5]。しかしながら、その光吸収スペクトルの報告例は極めて少ない。炭素および酸素 1s 励起スペクトルは [6–9] で報告されており、硫黄 1s 励起スペクトルは [10, 11] 等がある。しかし、これらのスペクトルはエネルギー分解能が悪く明瞭な *Rydberg* 系列が現れていないために、電子状態を議論するには十分と言えない。近年、*R. Feng* 等が光吸収断面積の絶対値測定を S 2s, S 2p, C 1s 励起領域で行った [12]。この報告も内殻励起状態に由来する微細構造に対しては触れられていない。

OCS の光吸収スペクトルにおける π^* 遷移に基づくピークの帰属は容易である。これに対して Σ 対称性を有する $10\sigma^*$ および $11\sigma^*$ 原子価性軌道への遷移および *Rydberg* 状態に対する明白な帰属は行われていない。近年の軟 X 線領域の放射光源と実験技術の進歩により、*Rydberg-valence* 混合の重要性が報告されるようになった。つまり、*Rydberg* 状態が存在するエネルギー領域に原子価性軌道が存在する場合、原子価性軌道と同じ対称性を有する *Rydberg* 状態のポテンシャルカーブは非交差を繰り返しながら混合状態を作る。この様に *Rydberg* 状態と原子価性軌道の両方を考慮することで初めて正しい解釈を与える事が可能となる。

本研究では OCS 分子の 1s 励起スペクトルに完全な解釈を与えることを目的として、高分解能対称性分離 1s 光吸収スペクトルおよび *ab initio* SCF [13, 14] 計算を行った。

9.2 実験方法 [15-22]

実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設(Photon Factory)で行った C 1s および O 1s 励起スペクトル測定は、不等間隔平面回折格子分光器 [23, 24] によって $h\nu = 250 \text{ eV} \sim 1400 \text{ eV}$ の単色化した軟 X 線放射光を利用できるビームライン BL - 2C で行なった。C 1s および O 1s 励起対称性分離イオン収量スペクトルは、直線偏光アンジュレータ放射光の電気ベクトルに対して平行、および垂直な方向に設置したチャンネルトロン検出器による解離イオン収量を光のエネルギーの関数として測定した。また、S 1s 励起スペクトル測定は、二結晶回折格子分光器 [25] によって $h\nu = 800 \text{ eV} \sim 6000 \text{ eV}$ の単色化した X 線放射光を利用できるビームライン BL - 2A で行なった。S 1s 励起対称性分離イオン収量スペクトル測定時には、直線偏光アンジュレータ放射光の電気ベクトルに対して平行、および垂直な方向に設置した平行平板型イオンエネルギー分析器を用いた。

9.3 結果および議論

9.3.1 C, O および S の 1s 励起スペクトルの全体像

炭素、酸素、硫黄 1s イオン化領域の対称性分離イオン収量スペクトルを図 9 - 1 に示す。各図の横軸はイオン化しきい値を揃えて表示してある。白丸は 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、黒丸は直線偏光アンジュレータ放射光の電気ベクトルに対して 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。最も低いエネルギーに現れる強い吸収構造は、OCS の LUMO にあたる $4\pi^*$ への遷移に帰属される。また、このピークからイオン化しきい値にかけて現れている構造は *Rydberg-valence* 混合状態への遷移に帰属される。

イオン化しきい値よりも高いエネルギー領域に現れる吸収構造は二電子励起と形状共鳴に帰属される。形状共鳴は光吸収スペクトル上に幅の広いピークとして現れ、 σ 対称性を有しているのが特徴である [16, 17, 26]。しかし、形状共鳴の帰属に関して一致した見解が得られていない場合が多い。殊に、 σ 対称性を有する複数の非占有分子軌道が存在する場合は問題が更に複雑になる。最小基底分子軌道計算によれば、OCS については σ 対称性を有する二つの非占有分子軌道 ($10\sigma^*$ と $11\sigma^*$) が得られる。これらの分子軌道的一方、

もしくは両方に対応する形状共鳴が光吸収スペクトルに現れる可能性がある。炭素、酸素、硫黄 1s の I_0 スペクトルに、二つの構造 $h\nu = 305 \text{ eV}$ と $h\nu = 310 \text{ eV}$ (図 9 - 1a)、 $h\nu = 544 \text{ eV}$ と $h\nu = 553 \text{ eV}$ (図 9 - 1b)、 $h\nu = 2483 \text{ eV}$ と $h\nu = 2496 \text{ eV}$ (図 9 - 1c) をそれぞれ確認することができる。 *T. K. Sham* 等は炭素 1s 光吸収スペクトルに現れる $h\nu = 305 \text{ eV}$ 付近の構造を $10\sigma^*$ 形状共鳴に、そして $h\nu = 310 \text{ eV}$ 付近の構造を $11\sigma^*$ 形状共鳴に帰属している [8]。私達は内殻ホールによる電子的緩和を考慮した *ab initio* SCF 計算を行った。その結果、 $(C - 1s)^{-1}(10\sigma^*)^{+1}$, $(O - 1s)^{-1}(10\sigma^*)^{+1}$, $(S - 1s)^{-1}(10\sigma^*)^{+1}$ 励起状態のエネルギー値は、それぞれ $h\nu = 294.7 \text{ eV}$, $h\nu = 536.4 \text{ eV}$, $h\nu = 2472.5 \text{ eV}$ で、 $(C - 1s)^{-1}(11\sigma^*)^{+1}$, $(O - 1s)^{-1}(11\sigma^*)^{+1}$, $(S - 1s)^{-1}(11\sigma^*)^{+1}$ 励起状態のエネルギー値は、それぞれ $h\nu = 310.0 \text{ eV}$, $h\nu = 549.9 \text{ eV}$, $h\nu = 2494.7 \text{ eV}$ となった。従って、 I_0 スペクトル上に現れた幅の広いピーク $h\nu = 310 \text{ eV}$ (図 9 - 1a), $h\nu = 553 \text{ eV}$ (図 9 - 1b), $h\nu = 2496 \text{ eV}$ (図 9 - 1c) は $11\sigma^*$ 形状共鳴に帰属される。 $h\nu = 305 \text{ eV}$ (図 9 - 1a), $h\nu = 544 \text{ eV}$ (図 9 - 1b), $h\nu = 2483 \text{ eV}$ (図 9 - 1c) の構造は二電子励起に帰属される。

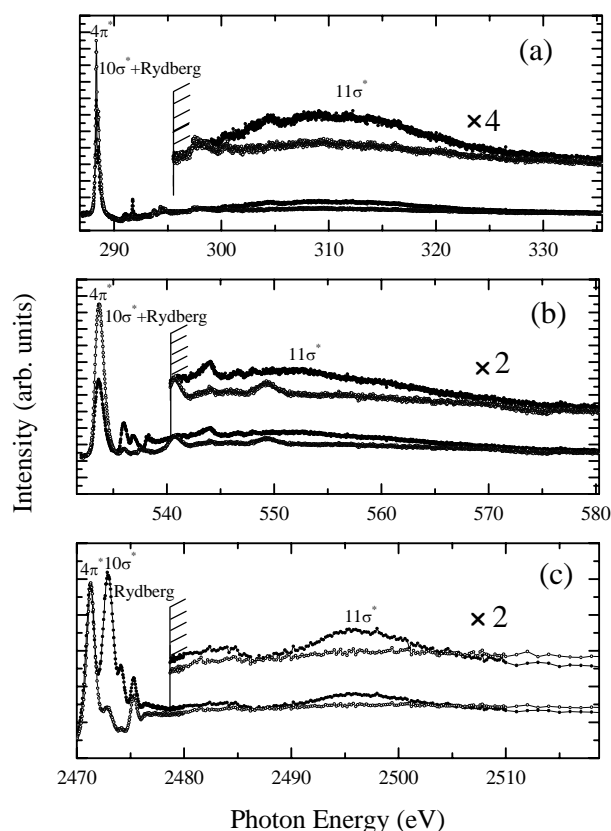


図 9-1: OCS 分子の (a) C 1s, (b) O 1s, (c) S 1s 対称性分離イオン収量スペクトル。白丸は入射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、黒丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。

9.3.2 C, OおよびS $1s \rightarrow 4\pi^*$

図 9-1 の C, Oおよび S $1s \rightarrow 4\pi^*$ 励起によるピークに注目する。OCS の LUMOにあたる $4\pi^*$ への遷移に帰属されるピークは I_{90} と I_0 の双方に見ることができる。 *axial recoil* 近似が成り立っていれば、 $1s \rightarrow 4\pi^*$ によるピークは I_{90} にのみ現れるはずである。 $1s \rightarrow Rydberg$ によるピークについては I_{90} と I_0 が良く分離されていることから、原子価性軌道への遷移($1s \rightarrow 4\pi^*$ 遷移)だけに対称性が破れる原因がある事がわかる。対称性が破れる原因として、屈曲モードの励起が考えられる [19 - 21]。屈曲した構造をもつ分子の解離では、イオンは分子軸から外れた方向にも運動量を持つことができる。そこで π 対称性の情報を失った解離イオンを 90 度方向のアナライザーだけでなく、0 度方向のアナライザーでも検出することになる。実際、OCS分子の縮退した π^* 励起状態は、*Renner-Teller*分裂により屈曲した構造が安定になる。表 9-1 に *ab initio* SCF 計算により求めた OCS の($C 1s^{-1}, 4\pi^1$)、($O 1s^{-1}, 4\pi^1$)、($S 1s^{-1}, 4\pi^1$)励起状態の安定化結合角および結合長を示す。

C $1s \rightarrow 4\pi^*$ 励起(図 9-1a)では、ピークAは二つのピークと一つの肩構造に分裂している。これらはOCS($C 1s^{-1}, 4\pi^1$)の反対称伸縮振動の $v=0, 1, 2$ に帰属できる。一方O $1s \rightarrow 4\pi^*$ 励起(図 9-1b)では、C $1s \rightarrow 4\pi^*$ 励起(図 9-1a)と異なり、複数の振電状態が含まれているために微細構造が現れていない。また、 I_{90} と I_0 に現れる π^* ピークトップの位置のずれが大きい。C $1s$ 励起スペクトルに現れる π^* ピークでも、 I_{90} と I_0 のピーク位置は異なっているが、その差はO $1s$ 励起スペクトルの方が大きい。これは炭素と酸素の内殻励起状態における*Renner-Teller*効果の大きさの違いを反映している。内殻励起状態のポテンシャルカーブのモデルを図 9-2 に示す。曲がった構造では、面外方向の π^* 軌道準位が高エネルギー側に、面内の π^* 励起状態が低エネルギー側に位置する。面外 π^* 励起状態の安定構造は基底状態と同じ直線形であるが、面内 π^* 励起状態では分子が曲がった構造が安定である。

表 9-1: π^* 励起状態の分子構造。

	θ_e (O-C-S)	r_e (O-C)	r_e (C-S)
C $1s^{-1}, 4\pi^{+1}$	137°	1.19 Å	1.55 Å
O $1s^{-1}, 4\pi^{+1}$	132°	1.30 Å	1.53 Å
S $1s^{-1}, 4\pi^{+1}$	129°	1.13 Å	1.84 Å

※ θ_e は安定結合角、 r_e は結合長。いずれも*ab initio* SCF 法による計算結果。

図 9-2 のように変角振動の基準座標で *Franck-Condon* 因子を考えると、直線構造からの垂直遷移では面外 π^* の零点振動準位への励起が強い。このエネルギー準位を基準にして、低エネルギー側では面内 π^* 励起準位、高エネルギー側では面外 π^* 励起準位への遷移がそれぞれ強くなる。このとき、高エネルギー側の面外 π^* では変角振動が励起されないのに対し、低エネルギー側の面内 π^* は高い変角振動励起が強く起こる。 I_0 に観測される解離イオンは、変角振動が励起され構造変化が起きていることに基づくため、低エネルギー側で相対的に I_0 のイオン収量が増大することになる。したがって、 I_0 に現れた π^* ピークは I_{90} のものに比べ低エネルギー側に極大を持つ。実際、表 9-1 に示すように O 1s 励起状態の方が C 1s 励起状態に比べて大きな結合角をもった位置で安定構造をとる。

S 1s \rightarrow 4 π^* 励起(図 9-1c)でも、90° 方向だけでなく 0° 方向にも解離イオンが観測されており、0° 方向に観測されたピーク極大の位置は 90° 方向に観測されたものより約 0.09 eV 低エネルギー側にある。この結果も、C 1s および O 1s 励起の場合と同様 *Renner-Teller* 効果によるものである

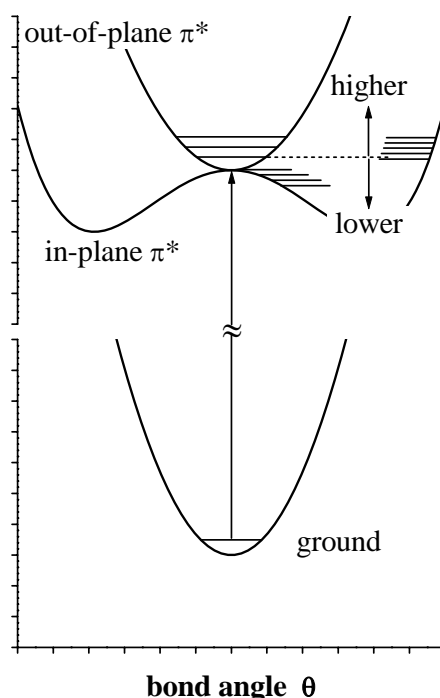


図 9-2: Renner-Teller 効果を示すモデルポテンシャル。

9.3.3 C 1s→Rydberg/10σ* 励起

図 9-3 にC 1s励起対称性分離イオン収量スペクトルを示す。白丸は直線偏光アンジュレータ放射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、黒丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。 $h\nu = 290$ eVからイオン化しきい値($h\nu = 295.5$ eV)にかけて、C 1sイオン化しきい値に収斂するRydberg状態への遷移によるピークがある。この領域の光吸収スペクトルの報告例は少ないが、*P. Erman* 等による全イオン収量スペクトルが報告されている [9]。本研究での測定結果は、彼等よりも高いエネルギー分解能での測定であるため、より多くの微細構造が現れている。例えば、彼等のスペクトルではピーク I と J およびピーク K と L は分離されていない。しかし、私達のスペクトルでは明らかに、それぞれ二つのピークから構成されている。また、対称性を分離して測定を

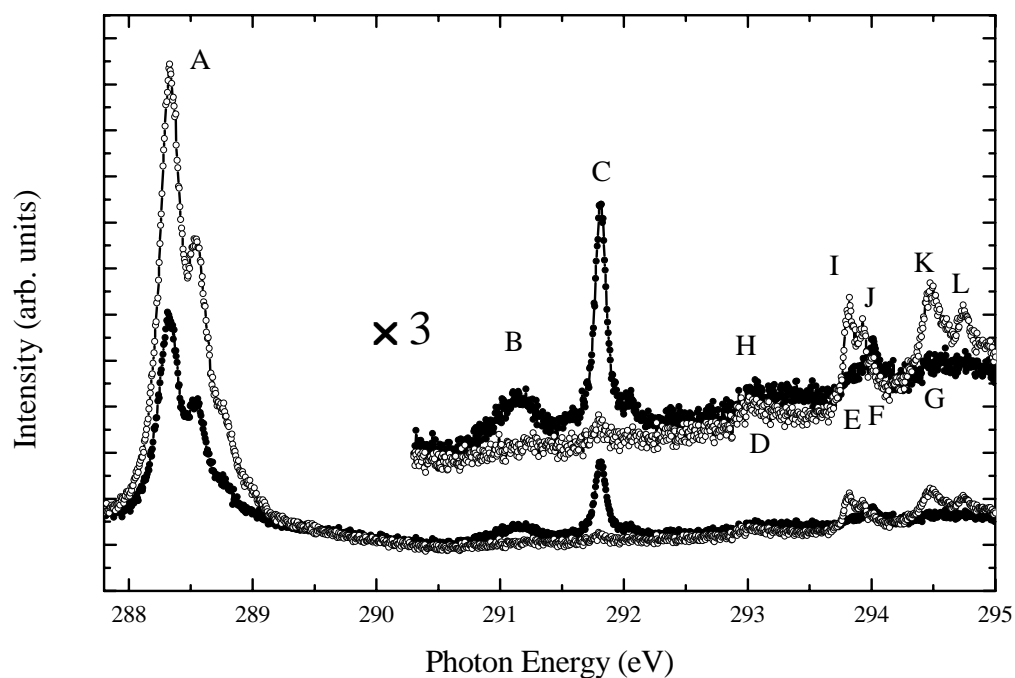


図 9-3: OCS分子のC 1s角度分解イオン収量スペクトル。黒丸は入射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、白丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。

行った結果としてピークJの隣に σ 対称性のピークが存在することがわかった。二原子分子のように直線三原子分子のRydberg状態は対称性がよく分離されている。表9-2に ab initio SCF 計算と測定による各ピークのエネルギー位置と帰属を示す。 π 対称性をもつ Rydberg 状態の有効主量子数 n^* は理論と比較的よく一致している。ピークI, Kは $3d\pi$, $4d\pi$ に、ピークH, J, Lは $3p\pi$, $4p\pi$, $5p\pi$ に帰属できる。一方で、 σ 対称性をもつ Rydberg状態の有効主量子数 n^* は理論との一致が悪い。これは、Rydberg-valence混合により説明できる。内殻空孔による電子的緩和を考慮に入れた ab initio SCF 計算では、 $10\sigma^*$ はイオン化しきい値から数eV低いところに現れる。図9-4に示す概略図のように、 $10\sigma^*$ のポテンシャルカーブは $n\sigma$ Rydberg 状態のポテンシャルカーブと非交差を繰り返しながら、これらの状態とRydberg-valence混合を起こす。このようなRydberg-valence混合によってC 1s→Rydberg遷移は二原子分子の場合のような純粋なRydberg状態への遷移と比べて、振動子強度や有効主量

表9-2: OCS 分子の C 1s→Rydberg 領域の角度分解イオン収量スペクトルに対する帰属。

Orbital	calculation					experiment		
	T	n^*	E (eV)	f	label	T	n^*	E (eV)
π^* , v=0	7.17		288.33			6.92		288.33
π^* , v=1	6.97		288.53			6.7		288.55
π^* , v=2	6.77		288.73			6.52		288.73
3p π	2.173	2.5	295.077	2E-07	H	2.2	2.49	293.05
4p π	1.099	3.52	296.151	1.97E-05	J	1.33	3.2	293.92
5p π	0.662	4.53	296.588	2.01E-05	L	0.64	4.61	294.61
3d π	1.404	3.11	295.846	0.000208	I	1.43	3.08	293.82
						1.23	3.33	294.02
4d π	0.794	4.14	296.456	0.000103	K	0.78	4.18	294.47
						0.51	5.16	294.74
3s σ	3.318	2.02	293.932	0.000115	B	4.08	1.83	291.17
4s σ	1.532	2.98	295.718	2.57E-05	D	2.21	2.48	293.04
5s σ	0.861	3.97	296.389	0.000014				
$\sigma^*+3p\sigma$	2.484	2.34	294.766	0.000377	C	3.44	1.99	291.81
3p σ + σ^*	1.934	2.65	295.316	0.00006				
4p σ	1.058	3.59	296.192	5E-07	F	1.25	3.3	294
5p σ	0.644	4.6	296.606	0				
3d σ	1.203	3.36	296.047	0.000106	E	1.39	3.13	293.86
4d σ	0.707	4.39	296.543	0.000044	G	0.68	4.47	294.57
C(1s-1)			297.25					295.25

※ T は項値、 n^* は有効主量子数、 E は励起エネルギー、 f は振動子強度。

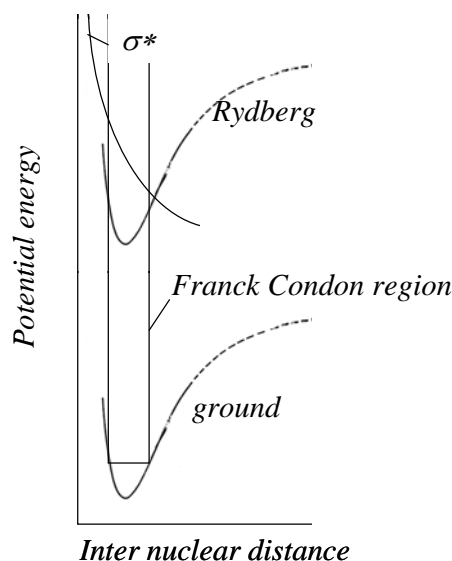


図 9-4：原子価性軌道と Rydberg 軌道の非交差を示すモデルポテンシャル。

子数 n^* の値が異常を示す。C 1sイオン化領域の $10\sigma^*$ は $np\sigma$ とよく混ざる。このことからピークCとFは $np\sigma$ に帰属した。また幅の広いピークBは項値および n^* の値から $3s\sigma$ に帰属するのは妥当である。ピークD, E, Gは強度が弱いので、ピーク位置を定めることは難しい。しかし、ab initio SCF 計算との比較から、それぞれ $4s\sigma$, $3d\sigma$, $4d\sigma$ に帰属できる。

9.3.4 O 1s→Rydberg/ $10\sigma^*$ 励起

図 9-5 に酸素 1s励起対称性分離イオン収量スペクトルを示す。白丸は直線偏光アンジュレータ放射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、黒丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。1974年にWight等が電子衝撃法により[6]、1989年にT. K. Sham等が光吸収スペクトルを報告している[8]。しかし、これらのスペクトルはS/N比とエネルギー分解能が悪いので、幅の広いO 1s→ $4\pi^*$ によるピーク以外の構造は確認できていない。これらの報告以外にOCSのO K-edge光吸収スペクトルは報告されていない。今回測定を行ったスペクトルはエネルギー分解能とS/Nの両面で過去に測定されたデータを遙に凌ぐものであり、O 1s→Rydberg遷移によるピークを初めて観測した。

$h\nu = 535 \text{ eV}$ からイオン化しきい値にかけて、O 1s イオン化しきい値に収斂する *Rydberg* 状態への遷移によるピークがある。表 9-3 に *ab initio* SCF 計算と測定による各ピークのエネルギー位置および帰属をまとめる。C 1s 励起スペクトル(図 9-3)と比べてピーク形状

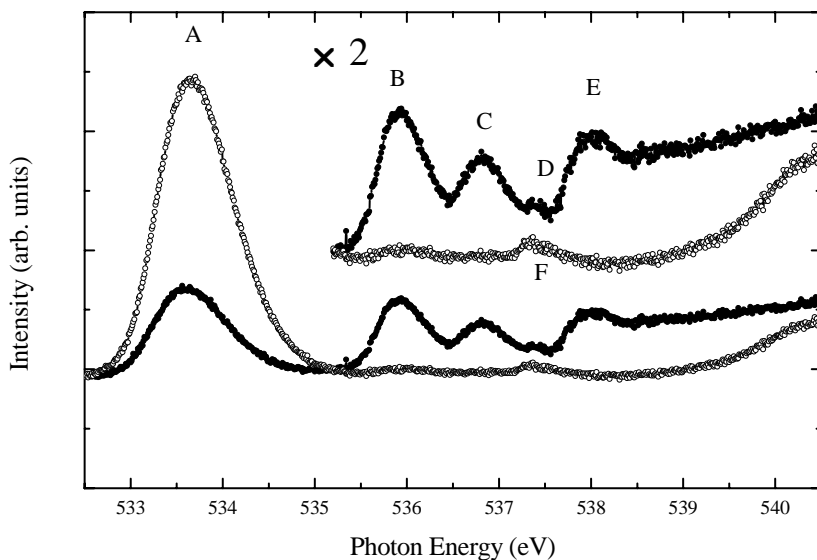


図 9-5: OCS 分子の O 1s 角度分解イオン収量スペクトル。黒丸は入射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、白丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。

表 9-3: OCS 分子の O-1s \rightarrow *Rydberg* 領域の角度分解イオン収量スペクトルに対する帰属。

Orbital	calculation					experiment		
	T	n^*	$E \text{ (eV)}$	f	label	T	n^*	$E \text{ (eV)}$
π^*	6.33		533.69			6.6		533.7
$3p\pi$	2.24	2.47	537.78	0.000115	F	2.93	2.15	537.37
$4p\pi$	1.12	3.49	538.9	2.41E-05				
$3s\sigma + \sigma^*$	3.63	1.93	536.38	0.003962	B	4.36	1.77	535.94
	2.5	2.33	537.51	0.00212	C			
$3p\sigma$	2.15	2.51	537.86	0.000438	D	2.94	2.15	537.36
$4p\sigma$	1.06	3.59	538.96	4.92E-05				
$3d\sigma$	1.71	2.82	538.3	0.001384	E	2.25	2.46	538.05
$4d\sigma$	1.1	3.51	538.91	0.000515				
O-1s			540.01					540.3

※ T は項値、 n^* は有効主量子数、 E は励起エネルギー、 f は振動子強度。

が異なる。つまり、ピーク幅が広く *Rydberg* 状態への遷移によるピークの強度が $4\pi^*$ への遷移によるピークの強度に対して相対的に強い。ピーク幅については C 1s 励起に比べて O 1s 励起の方が $10\sigma^*$ *Rydberg-valence* 混合が強くおきているためポテンシャルカーブが解離性の強い形状になっているためと考えられる。そして、*Rydberg* 状態への遷移強度が強いのは $10\sigma^*$ 軌道への遷移強度から多く強度をもらうためとだと考えられる。C 1s 励起 では $10\sigma^*$ への遷移強度が弱く、O 1s 励起では強い。これは分子軌道の形状から定性的に解釈できる (図 9-6)。ローカルに見れば C 1s $\rightarrow 10\sigma^*$ 遷移は $s \rightarrow s$ タイプに似た遷移で弱い禁制になり、O 1s $\rightarrow 10\sigma^*$ 遷移は $s \rightarrow p$ タイプで許容になると考えられる。両者の遷移のタイプの違いによって、C 1s 励起と O 1s 励起の $10\sigma^*$ と *Rydberg* の混合状態の強度の違いが説明できる。O 1s の $10\sigma^*$ は $ns\sigma$ および $nd\sigma$ とよく混ざる。これらからピーク B, C はそれぞれ $\sigma^* + 3s\sigma$, $3s\sigma + \sigma^*$ に、またピーク E は $3d\sigma$ に帰属できる。ピーク D は *ab initio* SCF 計算による振動子強度 f から $3p\sigma$ に帰属できる。 σ 性の *Rydberg* に比べて π 対称性の *Rydberg* は、混合する原子価分子軌道がないので非常に弱い。ピーク F は *ab initio* SCF 計算による振動子強度を参考にして $3p\pi$ に帰属した。

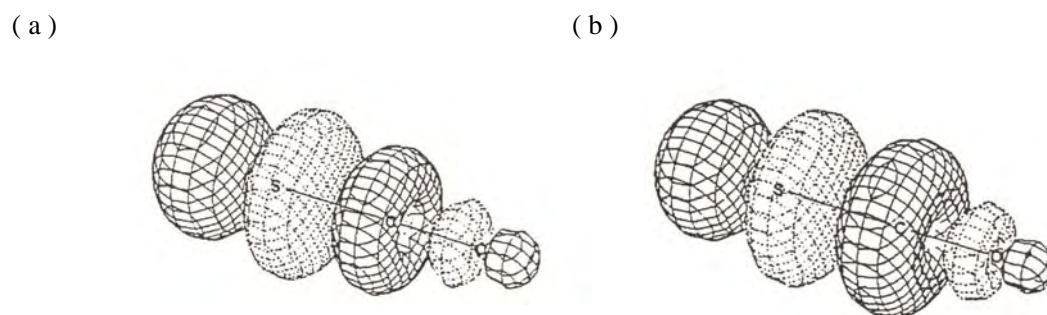


図 9-6: *ab initio* SCF 計算による (a) C 1s にホールができた $10\sigma^*$ 非占有分子軌道と (b) O 1s にホールができた $10\sigma^*$ 非占有分子軌道。

9.3.5 S 1s→Rydberg 励起

図9-7に硫黄 1s励起対称性分離イオン収量スペクトルを示す。白丸は直線偏光アンジュレータ放射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、黒丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。イオン化しきい値以下には少なくとも5つのピークが確認できる(表9-4)。ピークBは主に 0° 方向に観測され、 σ 性の軌道への励起であることがわかった。ピークBの強度と項値の大きさから判断すると、 $10\sigma^*$ valence励起状態であると考えられる。このピークは明らかにピークAよりも幅が広く、分離されていないけれども、いくつかの振動準位を含んでいるためである。ピークCに関してPerera等は σ^* valence励起に帰属しているが[10]、Nenner等はRydberg状態に帰属している[11]。私達は ab initio SCF 計算結果からRydbergに帰属した。ピークDは 0° と 90° に同程度の強度で観測されている。 0° と 90° 方向に観測されたピーク極大の位置に、わずかに違い(約 0.05 eV)が観測された。これは、 σ 性と π 性の 4π Rydberg軌道への励起が擬縮重しているためと考えられる。ピークEは σ 性の寄与がわずかに大きく、いくつかのRydberg励起状態からの寄与が重なっているが、主に $5s\sigma$ Rydberg励起に帰属できる。

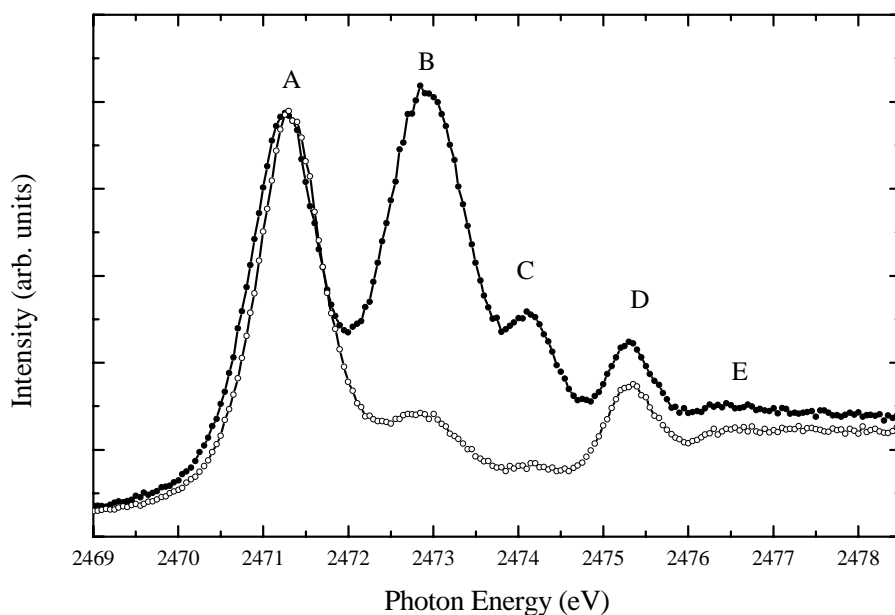


図 9-7: OCS分子のS 1s角度分解イオン収量スペクトル。黒丸は入射光の電気ベクトルに対して 0° 方向で観測された解離イオン収量 I_0 を、白丸は 90° 方向で観測された解離イオン収量 I_{90} を示す。

表 9-4 : OCS 分子の S 1s Rydberg 領域の角度分解イオン収量スペクトルに対する帰属

Orbital	calculation					experiment		
	T	n^*	E (eV)	f	label	T	n^*	E (eV)
4 π^*	-4.68	1.71	2474.02	0.001468	A	6.5		2471.3
10 σ^*	-2.47	2.35	2476.23	0.001951	B	4.9		2473.8
4p π	-2.28	2.44	2476.42	7.56E-05	F	2.4	2.37	2476.28
5p π	-1.13	3.47	2477.57	2.49E-05				
4s σ	-3.69	1.92	2475.01	0.001337	C	3.6	1.94	2475.08
5s σ	-1.6	2.92	2477.1	1.05E-05	D	1.4	3.17	2477.35
4p σ	-2.47	2.35	2476.23	0.000962	E	2.5	2.35	2476.23
S-1s			2478.7					2478.7

※ T は項値、 n^* は有効主量子数、 E は励起エネルギー、 f は振動子強度。

9.4 まとめ

OCS 分子の炭素、酸素および硫黄 1s 励起対称性分離光吸収スペクトルを測定し、ab initio SCF 計算を参考に各ピークに帰属を与えた。また、励起する原子サイトの違いによるスペクトル形状の違いを、Rydberg-valence 混合と Renner-Teller 効果によって説明した。

参考文献

- [1] S. Motoki *et. al.*, to be published.
- [2] T. X. Carroll and T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.* **90** 3479 (1989).
- [3] B. Esser U. Ankerhold, N. Anders, and F. von Busch, *J. Phys.* **B 30** 1191 (1997).
- [4] U. Ankerhold, B. Esser, and F. von Busch, *J. Phys.* **B 30**, 1207 (1997).
- [5] J. J. Neville, T. T. Tyliczszak, and A. P. Hitchcock, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **101** 119 (1999).
- [6] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **4**, 335 (1974).
- [7] 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).
- [8] T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz, and J. S. Tsc, *Phys. Rev.* **A 40**, 652 (1989).
- [9] P. Erman *et. al.*, *Phys. Rev.* **A 56**, 2705 (1997).
- [10] R. C. C. Peera, and E. Lavilla, *J. Phys.* **B 13** 3375 (1984).
- [11] I. Nenner, VUV and Sof X-ray Photoionization, 1996, pp. 291.
- [12] R. Feng, G. Cooper, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **252**, 359 (2000).
- [13] N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett*, **190**, 481 (1992).
- [14] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- [15] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai, and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1, 36 (1989).
- [16] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A 47** 1824 (1993).
- [17] E. Shigemasa, K. Ukai, Y. Sato, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A 45**, 5, 2915 (1992).
- [18] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **107**, 13 4919 (1997).
- [19] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102** 7369 (1995).
- [20] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 427 (1999).
- [21] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, P. A. Hatherly, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **79**, 491 (1996).

- [22] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996).
- [23] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, Y. Yan, and A. Yagishita, *Proc. SPIE.* 3150, 58 (1997).
- [24] A. Yagishita, *Photonic, Electronic and Atomic Collisions* (Invited Papers of the 20 th Int. Conf. On Physics of Electronic and Atomic Collisions) ed F. Aumayr and H. Winter (Singapore: World Scientific) p149.
- [25] Y. Kitajima, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 167 (1999).
- [26] J. L. Dehmer and D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976).

第 10 章

まとめ

第 10 章 まとめ

二原子分子および直線三原子分子の光電離における形状共鳴ダイナミクスを解明することを目的に、二原子分子として N_2 と CO 、直線三原子分子として CO_2 と OCS を対象として研究を行った。

第 5 章で、配向 N_2 分子の $2\sigma_g$ 軌道からの光電子角度分布を、直線および楕円偏光を用いて角度分解光電子-光イオン同時計測法により測定した。このデータから、 $\epsilon p\sigma_u$, $\epsilon f\sigma_u$, $\epsilon p\pi_u$, $\epsilon f\pi_u$ の 4 つの連続チャンネルに対応する電気双極子遷移行列要素を導出し、部分断面積に対して規格化することにより、それらに絶対値を与えた。そして、光電離断面積に現れる共鳴に主たる寄与を与えるのは $f\sigma_u$ 部分波であり、その共鳴領域において位相差 ($\delta_{fs} - \delta_{ps}$) が $\sim \pi$ ラジアンだけ増大することを示した。これは、Dill 等によって与えられたように、形状共鳴ダイナミクスを支持する結果であった。つまり、 N_2 の $2\sigma_g$ の光電離における形状共鳴は $\ell = 3$ の軌道角運動量をもつ $\epsilon f\sigma_u$ 部分波が支配的だとわかった。

第 6 章で、配向 CO 分子からの C よび O $1s$ 光電子の角度分布を、電気ベクトルと分子軸が平行および垂直な方向を向く条件で測定した。これを解析することで C $1s$ については 16 個のダイナミカルパラメータ (9 個の電気双極子遷移行列要素と 7 個の位相差) を O $1s$ については 18 個のダイナミカルパラメータ (10 個の電気双極子遷移行列要素と 8 個の位相差) を求めた。そして、relaxed core Hartree Fock 計算結果をガイドラインに一つの解を選択した。C $1s \rightarrow \epsilon l\sigma$ および O $1s \rightarrow \epsilon l\sigma$ に現れる形状共鳴は、 N_2 の N $1s \rightarrow \epsilon l\sigma_u$ とは異なり、 $\ell = 3$ 部分波以外の成分 (C $1s \rightarrow \epsilon l\sigma$ では $\ell = 1, 2, 3$ 、O $1s \rightarrow \epsilon l\sigma$ では $\ell = 0, 1, 2, 3$) も共鳴に大きく寄与していることがわかった。 N_2 の光電離と比較した場合、CO は反転対称性がないので奇の角運動量に対応する光電離チャンネルが生まれる。そこで、形状共鳴では $\ell = 3$ 部分波が共鳴を起こすが、チャンネル間の結合が起こり $\ell = 3$ 以外のチャンネルも形状共鳴で増大すると考えられる。

第 7 章で、三原子分子の $1s$ 電離領域に現れる形状共鳴ダイナミクスの解明を目的に、プロトタイプとして CO_2 分子を光電子の角度分布測定を行い、P. M. Dittman等の理論

的研究を参考にダイナミカルパラメータを決定した。対称性が同じ N_2 分子の結果と比較すると、 CO_2 は分子サイズが大きくなるので、形状共鳴状態を保持する部分波はより大きな角運動量を必要とする。 CO_2 の $\text{C } 1s \rightarrow \varepsilon \ell \sigma_u$ における形状共鳴は $\ell = 5$ 部分波が共鳴を起こす。ただし、他の部分波との結合によって、結果的に $\ell = 3$ 部分波に行列要素の増大があらわれる。

第 8 章で、分子サイズの大きさと構成要素に依存して形状共鳴ダイナミクスがどのように変化するかを解明するために、プロトタイプとして OCS 分子を選び $\text{C } 1s$ 光電子の角度分布測定を行い、 $\text{C } 1s \rightarrow \varepsilon \ell \sigma$ 光電離のダイナミカルパラメータを求めた。二原子分子では $\ell = 3$ が、 CO_2 では $\ell = 5$ 部分波が形状共鳴を起こしていた。 OCS の $\text{C } 1s$ 光電離過程における形状共鳴では、高い軌道角運動量成分の寄与が小さく、 $\ell = 2$ 部分波が重要である結果を得た。本研究で最も分子サイズが大きい OCS は $\ell = 6$ 部分波が形状共鳴を起こすと考えられる。しかし、大きなクーロン引力と電気陰性度の高い S 原子によって、 $\ell = 2$ 部分波が局所的にトラップされると解釈した。

従来から行われてきた光電離断面積測定からでは形状共鳴ダイナミクスの詳細（電気双極子遷移行列要素と位相差の情報）を得ることはできなかった。しかし、本研究では、配向分子からの光電子の角度分布を測定し、電気双極子遷移行列要素と位相差を導いた。

二原子分子の形状共鳴ダイナミクスは、古くから信じられている“ポテンシャル障壁による光電子の一時的なトラップ”とゆう描像で説明しうる結果を得た。ただし、 CO の結果から分かるように、電離チャンネルが複数存在する場合にはチャンネル結合により様々な部分波が形状共鳴領域で増大することがわかった。

直線三原子分子の形状共鳴ダイナミクスは、分子サイズが大きくなるために部分波を保持するために大きな角運動量成分が必要になることがわかった。ただし、 OCS の研究で示したように、硫黄のような重い元素が含まれる場合には、局所的なトラップが起こる可能性がある。

形状共鳴ダイナミクスは、分子の対称性および分子サイズの相違により大きく異なる。対称性、分子サイズ、および構成原子について様々な系を対象に研究を続けることで、形状共鳴ダイナミクスの全容解明が可能となる。

謝辞

物質構造科学研究所の柳下明教授には、修士課程より 5 年間に渡り御指導頂きました。本研究を進めるにあたって、常に適切な助言を頂きました。心より感謝致します。また、物質構造科学研究所の伊藤健二助教授には実験技術について丁寧な指導をして頂きました。心より感謝致します。物質構造科学研究所の足立純一助手には、研究における疑問から学生生活での相談まで、熱心に聞いて頂きました。心より感謝致します。

分子科学研究所の小杉信博教授には、分子軌道計算について丁寧に指導して頂きました。心より感謝致します。分子科学研究所の繁政英治助教授には、データ解析の方法について、多くの助言を頂きました。心より感謝致します。

東北大学多元研の高橋正彦助教授、新潟大学の副島浩一助教授には多くの時間を割いて実験を手伝って頂きました。心より感謝致します。

I would like to acknowledge Prof. N. A. Cherepkov for his collaboration and discussion.

私の博士論文は、PF スタッフをはじめとする、本当に多くの方々の支援があって成し遂げることができました。深く感謝致します。

最後に、物心両面でサポートしてくれた両親に深く感謝致します。