

学位論文

# CS<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離完全実験

Perfect C1s photoionization experiments  
of CS<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> molecules

平成 18 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

寺本 高啓

## 要旨

近年、放射光・レーザー光の技術が進展し、分子の内殻分光が盛んに行われるようになってきている。それにも関わらず分子の光電離過程は完全に解明されているわけではない。これまでの光電離の研究は光電離部分断面積、光電子角度分布、解離イオンの角度分布測定に限られていた。しかしこれらの測定では、光電離過程を記述する電気双極子遷移行列要素の振幅と位相差(ダイナミカルパラメーター)を直接決定することができない。そこで本研究ではダイナミカル・パラメータを実験データだけからユニークに決定する完全実験の方法論を確立し、内殻光電離ダイナミクスを第一原理から解明するとともに、いろいろな理論モデルの可否をダイナミカル・パラメータのレベルで評価することを目的とした。本研究では多重同時計測運動量画像分光法により得られるランダム配向分子からの光電子角度分布、ランダム配向分子からの解離イオン角度分布、任意配置での分子座標系での光電子の角度分布の全ての実験結果を用いた完全実験の新しい方法論を開発し、 $\text{CO}_2$  および  $\text{CS}_2$  の  $\text{C1s}$  光電離に適用することにより電気双極子遷移行列要素の振幅の絶対値および位相差を決定した。

$\text{CO}_2$  の  $\text{C1s}$  光電離の完全実験から、 $\text{CO}_2$  の  $\text{C1s}$  光電離に見られる形状共鳴は  $p$  部分波が支配的であることが明らかとなった。また  $f$  部分波および  $h$  部分波も協奏的に共鳴し、形状共鳴では多チャンネル間のカップリングが起こっていることが明らかとなった。また Time Dependent Density Functional Theory 計算、Hartree-Fock 計算と実験結果との比較を行った。その結果、分子の光電離を記述する際、電子緩和と分子振動の効果を考慮する必要があることが明らかとなった。

末端原子の違いによる光電離ダイナミクスを比較するため、 $\text{CS}_2$  分子の  $\text{C1s}$  光電離の完全実験を行った。その結果、 $\text{CS}_2$  分子の  $\text{C1s}$  光電離における形状共鳴では  $f$  部分波が支配的となり、 $p$  および  $h$  部分波は共鳴しないことが明らかとなった。 $\text{CO}_2$  分子と同様に  $\text{CS}_2$  分子でも形状共鳴において多チャンネル間のカップリングが起こっていることが明らかとなった。

ナノ秒レーザーを集光し生成した強レーザー場中の  $\text{CS}_2$  分子の配向を放射光で観測することを試みた。その結果、強レーザー場により若干分子が配向することが示された。

## Abstract

Recently, the technology of the synchrotron radiation and laser progresses, and the molecular inner-shell spectroscopy has come to be done actively. Despite of it, the photoionization process of the molecule has not been completely understood. Up to now, the researches of molecular photoionization were limited to the measurement of partial photoionization cross section, angular distribution of photoelectron and angular distribution of photoion. However, the electric dipole matrix elements and the phase shift differences (dynamical parameters that describe the photoionization process) cannot be determined by these measurements.

The purpose of this thesis is to establish a new approach of a complete experiment that determines the dynamical parameters from only the experimental data. The new approach of the complete experiment has been done using all data, photoelectron angular distribution from randomly oriented molecules, the angular distribution of photoions from randomly oriented molecules, molecular frame photoelectrons' angular distributions from arbitrarily configured molecules, that have been obtained by the photoelectron-photoion multiple coincidence velocity map imaging spectroscopy. By applying the new approach to the C1s photoionization of CO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> molecules, the matrix elements and phase shift differences have been determined.

From the complete experiment of the C1s photoionization of CO<sub>2</sub>, it has been revealed that p-partial waves dominate in the shape resonance. Moreover, it has been demonstrated that f-partial waves and h-partial waves also resonate due to the multi-channel couplings. The experimental results have been compared with Time Dependent Density Functional Theory calculations and the Hartree-Fock calculations. As a result, it has been suggested that the effect of electronic relaxation and nuclear motions must be included to describe the molecular photoionization properly. It has been revealed that f-partial waves become predominant in the shape resonance in the C1s photoionization of the CS<sub>2</sub>. Like CO<sub>2</sub>, it has been revealed that the multi-channel couplings occur in the shape resonance of CS<sub>2</sub>.

It has been tried to observe the molecular alignment of CS<sub>2</sub> molecules in intense laser fields by the synchrotron radiation. As a result, it has been shown that CS<sub>2</sub> aligns slightly in intense laser fields.

## 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 分子の内殻分光	1
1.2 分子の光電離ダイナミクスの研究	1
1.3 分子の内殻励起および電離過程の特徴	2
1.4 光電離における形状共鳴の解釈	4
1.5 MFPAD による内殻光電離ダイナミクス研究の展開	8
1.6 分子の光電離の完全実験	9
1.7 分子配向	10
1.8 本研究の概要	11
<b>第2章 光電離の摂動論</b>	<b>23</b>
2.1 光電離の記述式	23
2.1.1 分子座標系における光電子の角度分布の記述式	23
2.1.2 解離イオンの角度分布	25
2.1.3 ランダム配向分子の光電子の角度分布	26
2.2 一般式の本実験装置への適用	27
2.3 完全実験の流れ	28
<b>第3章 光イオン・光電子多重同時計測運動量画像法</b>	<b>31</b>
3.1 光源	31
3.2 光電子・光イオン同時計測運動量画像法	34
3.2.1 装置の原理と特徴	34
3.2.2 分子線	35
3.2.3 Wiley-McLaren 型 TOF と Velocity Mapping Imaging	37
3.2.4 検出器とデータの蓄積	39
3.3 データ処理	42
3.3 実測例	46
<b>第4章 CO<sub>2</sub> の C1s 光電離の完全実験</b>	<b>48</b>
4.1 序論	48
4.2 実験方法	50

4.3	実験結果	51
4.3.1	解離イオンの角度分布	51
4.3.2	光電子の角度分布	54
4.3.3	分子座標系における光電子の角度分布(MFPAD)	57
4.3.4	遷移行列要素と位相差の決定	59
4.3.5	解析結果	72
4.4	議論	79

---

<b>第5章</b>	<b>CS<sub>2</sub>のC1s光電離の完全実験</b>	<b>87</b>
5.1	序論	87
5.2	実験方法	88
5.3	実験結果	89
5.3.1	解離イオンの角度分布	89
5.3.2	光電子の角度分布	92
5.3.3	分子座標系における光電子の角度分布(MFPAD)	95
5.3.4	遷移行列要素と位相差の決定	97
5.3.5	解析結果	110
5.4	議論	117

---

<b>第6章</b>	<b>まとめ</b>	<b>121</b>
------------	------------	------------

---

<b>付録A</b>	<b>強レーザー場中分子の内殻光電離実験</b>	<b>123</b>
A.1	序論	123
A.2	理論モデル	124
A.3	実験	126
A.3.1	実験方法	126
A.3.2	放射光とレーザーの空間的重ね合わせ	126
A.3.3	放射光とレーザーの時間同期	129
A.3.4	分子線	131
A.4	実験結果	131
A.5	議論	134

---

<b>謝辞</b>	<b>137</b>
-----------	------------

---

# 第 1 章 序論

---

## 1.1 分子の内殻分光

X 線を照射した際に見られる内殻電子のイオン化閾値付近に見られる微細吸収構造 (Near-Edge X ray Absorption Fine Structure: NEXAFS) は生体分子や吸着表面分子などの分子構造決定に利用されている[1-5]。NEXAFS は特定の原子種を選択的に励起し、分子内でのその原子との結合 (分子内結合) や表面一原子などの分子間結合を調べる手法であり、結合の種類 (C-C 結合、C=C 結合など) や結合長、表面上や固体中の分子や官能基の配向が決定できる。しかし NEXAFS の解析にはまだ標準的な方法はなく、問題に応じていろいろな近似の程度の計算結果と対応させたり、あるいは定性的に類似物質との比較に完全に頼っている状況である。

これらの問題を解決するためにも、内殻分光の礎になる光電離ダイナミクスの詳細についての知見が求められる。

## 1.2 分子の光電離ダイナミクスの研究

近年、放射光・レーザーの技術が進展し、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[6,7]。分子の光電離過程を理解するためには、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の観測が欠かせない。すなわち光電離断面積、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物理量をもとに光電離過程の理解を深める必要がある。

分子の光電離ダイナミクスに関する研究の多くは、原子に関する光電離ダイナミクスの研究の考え方を反映している。しかし原子とは違い、分子の光電離の理解のためには、多中心的な分子場の異方性や回転振動モード間の相互作用などを考える必要がある。

分子の光電離ダイナミクスの研究で、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[6]らは大きく 4 つのステージに分類している。第 1 のステージは様々な手法による VUV から X 線領域までの幅広い励起エネルギーに対する全光電離断面積測定である[8,9]。これらの測定から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る。第 2 のステージは、基本的な

---

分子の光電離断面積スペクトルに現れる構造の詳細についての研究[10-21]である。そのようなスペクトル構造には形状共鳴、Cooper 極小および自動イオン化共鳴状態などがある[22-111]。第3のステージでは multichannel quantum defect theory(MQDT 理論)の分子の光電離への適用がある[112-125]。これは自動イオン化状態の定量的な解釈の土台を提供し、すでに2原子分子において成功をおさめている。そして第4のステージは実験技術の進歩である。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た[22,126-189]。つまり光電子を励起波長・光電子エネルギー・光電子放出角の3つの独立な変数の関数として測定が可能となった。励起波長の可変性は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の研究に適している。また光電子エネルギーの解析からは個別の振動イオン化チャンネルを分離、選択が可能となる。そして光電子角度分布測定では光電離の動的な情報を得ることが可能になる。

最近になり、さらなる実験技術の進展により光電離の研究は第5のステージに到達した。すなわち Dehmer および Dill[190]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（分子座標系における光電子角度分布の測定）が可能となってきた[191-201]。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。これらの研究は完全実験と呼ばれ、分子の光電離を第一原理から理解するための非常に重要な情報を提供してくれる。

### 1.3 分子の内殻励起および電離過程の特徴

本研究では分子の内殻光電離過程に着目している。そのため分子の内殻励起および電離過程での特徴を具体例とともに述べる。

典型的な内殻スペクトルの例として、図 1-1 に  $N_2$  分子の N1s 励起スペクトルを示す[202]。図 1-1(a)の最も低エネルギー側には、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応する強い吸収増大がある。それより高エネルギー側には、イオン化しきいに収斂する Rydberg 系列が観測される。そしてイオン化閾値より高エネルギー側には、複雑な微細構造が観測されてる。これらは2電子励起に起因する構造である。更に高エネルギー側には幅広い吸収増大が現れる。この構造が一般的に形状共鳴と呼ばれている。各吸収増大についての詳細を述べる。

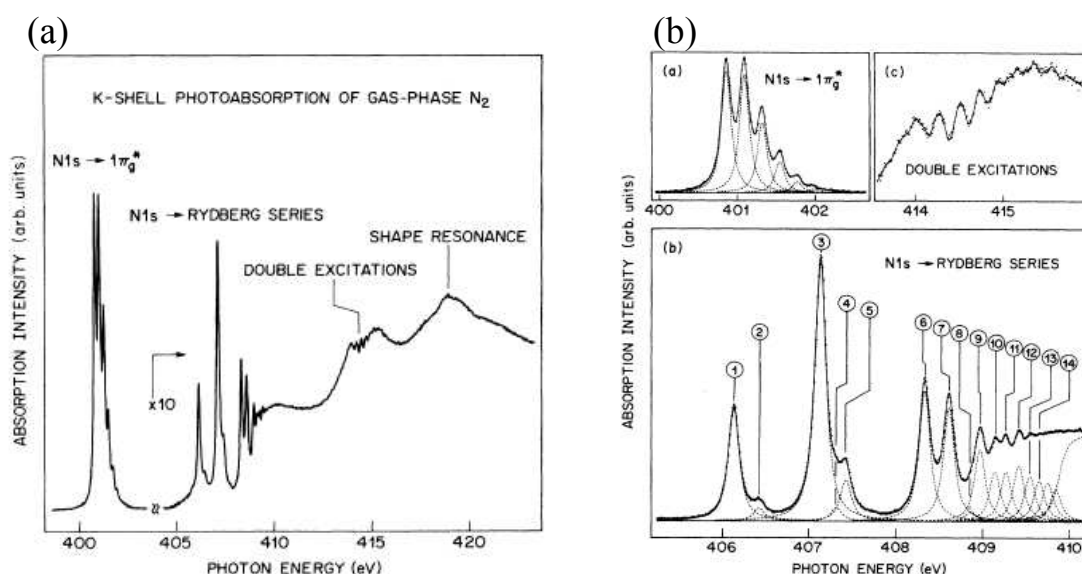


図 1-1.  $N_2$  分子の  $N1s$  励起スペクトル[202]

(a) 全体像 (b) 拡大図

## $\pi^*$ 励起

$N_2$  分子の最低非占有軌道(LUMO)は  $1\pi_g^*$  分子軌道である。 $1\pi_g^*$  分子軌道は  $N$  原子の  $2p_{x,y}$  原子軌道からなり、分子軸と直交方向に節を持つため弱い反結合性をしめす。 $1\pi_g^*$  軌道の反結合性により  $N-N$  結合距離が変化し、 $1\pi_g^*$  励起状態のポテンシャルエネルギー曲線が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となる。このため  $1\pi_g^*$  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、水素原子的に電子が +1 価の核を感じて運動していると近似できる励起状態である。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  $1s(1\sigma_{g,u}) \rightarrow ns\sigma_g, np\sigma_u, n\pi_u, nd\pi_u$  系列が観測されている[124]。



---

## 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  $(1s)^{-1}(\text{val.})^{-1}(1\pi_g^*)^1(\text{Ryd})^1$  のような電子遷移 (val は  $1\pi_u$  あるいは  $3\sigma_g$  軌道、Ryd は Rydberg 軌道を表す) に起因している可能性が高い。つまり  $(1s)^{-1}(\text{val.})^{-1}(1\pi_g^*)^1$  で表される shake-up イオン化状態に収斂する Rydberg 系列がこの領域に観測されていると考えられる。このような shake-up イオン化状態は  $1\pi_g^*$  軌道の影響により振動励起をともな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。 $3\sigma_u^*$  軌道は強い反結合性を持つため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。

## 1.4 光電離における形状共鳴の解釈

これまでの形状共鳴についての解釈を紹介する。一つは分子軌道(MO)理論で形状共鳴は仮想軌道への光学遷移であるという解釈である。もう一つは散乱理論で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いう解釈である。

### 分子軌道理論による解釈[1]

分子軌道理論の立場からは、光電離は 2 段階 1 電子プロセスと考える。すなわち内殻軌道の電子が  $\sigma$  対称性を持った仮想軌道へ遷移し、その後光電子が放出されるというプロセスである。この解釈では散乱理論に基づく遠心力ポテンシャルという概念は含まれない。

基底状態において  $N$  電子で満たされた分子軌道の波動関数とエネルギーは Hartree-Fock 法によって得ることができる。励起状態に関する波動関数を得るためには対象とする励起電子配置に関する個別の計算を行う必要がある。しかしそれぞれの終状態についての計算は非常に手間がかかるため、Hunt と Goddard[204]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。つまり始状態の軌道から電子が一つ取り除かれた  $N-1$  電

---

子で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ると考える。このように近似して得られた空軌道は改良仮想軌道(Improved Virtual Orbital:IVO)と呼ばれており、その軌道エネルギーは励起状態の項値に対応している。軌道エネルギーが負の値を示す軌道は、束縛励起状態に関する近似的な軌道である。一方最小基底の範囲においても軌道エネルギーが正の値を示す軌道が現れることになる。そのような改良仮想軌道が形状共鳴に対応付けられている可能性がある。

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 Lagnoff 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[205-208]。その方法では Stieltjes-Tchebycheff モーメント理論の手法を用いることにより基底および励起状態における有限数の MO を用いて計算された離散断面積を滑らかにつなぐことができ、連続状態の断面積が得られる。IVO 軌道の使用と平滑化の手順により適切な連続関数の構成（規格直交化・束縛条件）に伴う困難を避けている。この方法は量子化学的な手順を用い、MS-X $\alpha$ 法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 は粗い近似のもとで連続状態に埋もれた共鳴での波動関数を表しているといえる。

## 散乱理論による解釈[1]

散乱理論では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、光電子は最終的にその障壁を通り抜けて放出されると解釈される。光電子は静電交換ポテンシャルと遠心力ポテンシャルを感じており、その結果として遠心力障壁が生じると考える。その障壁は電子をある特定の方向でさえぎり、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。散乱理論による共鳴での断面積と位相は以下の式で記述され、図 1-2 のような振る舞いを示す。

$$\begin{aligned}\delta &= \tan^{-1} \frac{\Gamma/2}{E_{\text{res}} - E} \\ \sigma &= \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta\end{aligned}\tag{1-1}$$

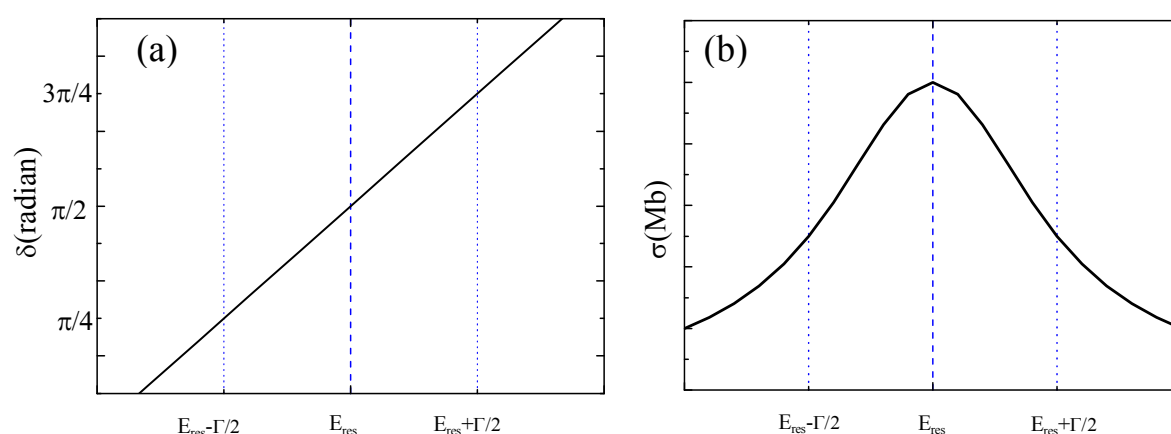


図 1-2. 共鳴散乱の(a)位相と(b)断面積

分子の形状共鳴は 1 電子のポテンシャル障壁による多重散乱として理解されている。光電離で放出される光電子が感じる有効ポテンシャルは分子領域の内部および外部にあるポテンシャルの井戸からなる二極小ポテンシャルを形成する。図 1-3 に光電子が感じる有効ポテンシャルを概略的に示す[209]。横軸は電子の座標系の位置の関数  $r$  で、分子中心（質量中心）からの距離を示す。有効ポテンシャルが小さい  $r$  でポテンシャルの井戸を作り、中間領域に障壁を作る。そしてさらに大きい  $r$  で再びポテンシャルの井戸を作る。内側の井戸は外殻電子による遮蔽を受けた核のクーロン引力により作られる。つまり、この領域に内殻軌道の電子密度が高い領域がある。障壁を作る正のポテンシャルは主に遠心力ポテンシャルにより作られる。ポテンシャル障壁は遠心力によ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辺部に作られる。似た障壁は原子場における  $f$  部分波や  $d$  部分波に見られる。しかし分子における共鳴の特徴は、分子のクーロン力が及ぶ領域が空間的に広いので、原子よりも高い軌道角運動量が寄与する可能性があるという点である。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が遠心力ポテンシャルよりも再び優勢になる。

図 1.3 の波動関数に注目すると、光電子の波動関数に関するポテンシャル障壁の効果がわかる。形状共鳴よりも低いエネルギー  $E \leq E_R$  (図 1-3 (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。また障壁外部では内部の井戸領域よりも大きな振幅をもっており、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。図 1-3(b)のように形状共鳴に対応するエネルギー  $E = E_R$  で

は内部の井戸が準安定状態を保持する。波動関数は遠心力障壁で指数関数的に減少し、障壁の外部においては弱い振幅しかもたない。つまり仮に障壁が無人大まで広げられたら、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。つまりこのポテンシャル障壁は位相差を $\pi$ ラジアン急激に変化させ、振幅を増大させる。共鳴幅は準安定状態の寿命と位相差の上昇に関係する。形状共鳴より高いエネルギー領域 $E \geq E_r$  (図 1-3(a))では、もはや束縛状態の特性がなくなり、再び外部井戸での固有関数になる。

これらから光吸収スペクトルの構造を説明することができる。つまり $E \approx E_r$ 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持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ゆえんである。

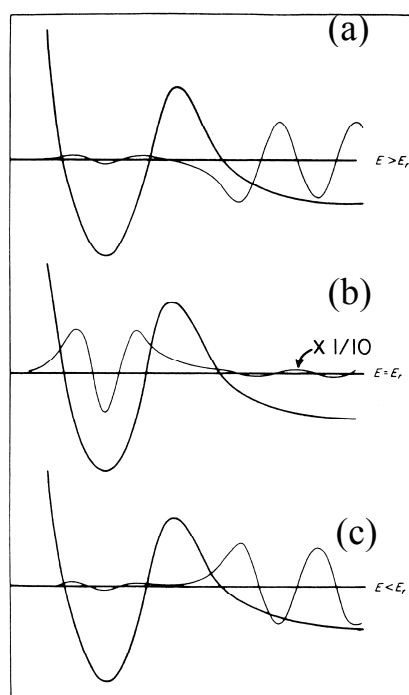


図 1-3.1 電子有効ポテンシャル上での、1 中心部分波展開した波動関数

## 1.5 MFPAD による内殻光電離ダイナミクス研究の展開

内殻光電離による形状共鳴の起源は、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の測定だけでは解明することが困難であった。1989年に Yagishita らにより  $N_2$  分子の  $N1s$  光電離の対称性分離光吸収スペクトルが測定され、 $N_2$  分子の  $N1s$  形状共鳴は  $\sigma$  対称性を持つことが実験的に確かめられた[210,211]。1995年に Shigemasa 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  $N1s$  光電子の角度分布測定に成功した[199]。Shigemasa らによる配向  $N_2$  分子からの  $N1s$  光電離の角度分布の結果を図 1-4(a)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ている[40]。図 1-4(b)に  $3\sigma_u^*$  非占有分子軌道を示す[191]。また Dehmer と Dill は MS-X $\alpha$ (Multiple Scattering X $\alpha$ )計算から  $\sigma_u^*$  チャンネルの  $\ell=3$  *Eigen channel wave function* が共鳴を起すことを示した[6]。図 1-4(c)に MS-X $\alpha$ 計算により導かれた形状共鳴での  $\sigma_u^*$  チャンネルの  $\ell=3$  *Eigen channel wave function* を示す。この波動関数は軌道角運動量  $\ell$  で表される波動関数を分子内部から遠方まで保存される量  $\alpha$  で表される関数に変換している。 $\ell=3$  *Eigen channel wave function* とは  $\ell=3$  の部分波が支配的な関数を意味する。これらの  $N_2$  分子の形状共鳴の実験と理論は以下の点で定性的に一致している。すなわち形状共鳴が  $\sigma$  対称性を持つということと、3つの節を持つということである。このことから  $N_2$  分子の形状共鳴では、分子軌道理論、散乱理論ともに実験結果を再現している。

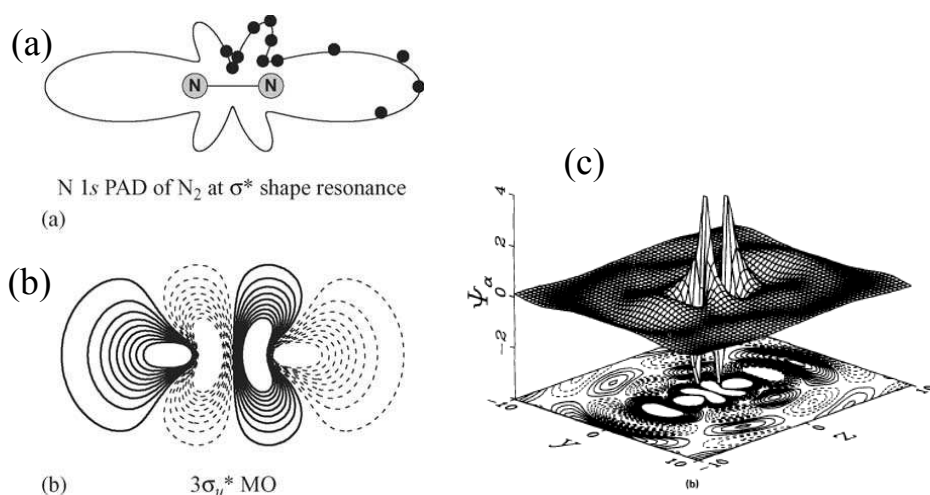


図 1-4  $N_2$  分子の  $N1s$  形状共鳴の計算と実験

- (a) 配向  $N_2$  分子からの光電子角度分布 (b)  $3\sigma_u^*$  非占有分子軌道  
(c)  $\ell=3$  *Eigen channel wave function*

---

その後、空間配向した分子における光電子角度分布の研究は、Motoki らにより拡張され、異核分子である CO 分子[196,200]、多原子分子である CO<sub>2</sub>[195,200]、OCS 分子[200] に適用された。これらの分子についても、N<sub>2</sub> 分子同様、特定の軌道角運動量  $l$  を持つ部分波が共鳴を起こすと予測されていたが、その予測に反した実験結果が得られた。CO 分子の C1s 形状共鳴では形状共鳴を起こす軌道角運動量  $l=3$  の部分波以外に、 $l=2$  の部分波も寄与している。また O1s 形状共鳴では形状共鳴を起こす軌道角運動量  $l=3$  以外にも  $l=0,1,2$  の部分波の寄与が  $l=3$  と同程度に大きい。これらの実験結果は 1 中心ではない分子ポテンシャルによる部分波間のカップリングで理解される。また 3 原子分子である CO<sub>2</sub> 分子については、形状共鳴を起こすと考えられている軌道角運動量  $l=5$  の部分波ではなく、 $l=3$  または  $l=1$  部分波が支配的に共鳴を起こことが報告された。また OCS 分子では軌道角運動量  $l=6$  の部分波が共鳴すると予想されていたが、 $l=2$  部分波が支配的となることが示された。これらの結果は、寄与する軌道角運動量および分子サイズに依存して多様な部分波同士のカップリングが形状共鳴で起こっている事を示唆している。

また 2003 年に Adachi らにより内殻電離状態の振動準位を分離した CO 分子の C1s 光電子の角度分布が報告された[194]。振動量子数が大きくなるにつれて形状共鳴の起こる励起エネルギーが低下することが観測された。この実験結果は Dehmer らによって提起され[26]、光電離部分断面積で議論されていた形状共鳴エネルギーの核間距離依存性の直接的な証明となっている。

## 1.6 分子の光電離の完全実験

$\sigma$  部分波と  $\pi$  部分波の遷移行列要素の絶対値および位相差を実験データのみから抽出する研究は分子の完全実験と呼ばれている。1.4 で述べた MFPAD 測定は直線分子の  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移のみに注目しているが、光学遷移の選択則からは  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移も起こる。 $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の場合、 $\sigma$  対称性の部分波のみが寄与しており、また  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移では  $\pi$  対称性の部分波のみが寄与する。これら終状態の対称性の違いのため、 $\sigma$  部分波と  $\pi$  部分波の関係を単一の MFPAD のみから得ることは困難である。

完全実験は原子の光電離のみならず分子の光電離に対しても行われており、いくつかの報告がなされている。分子の完全実験の最も優れたアプローチは直線および円偏光に

---

よる分子座標系での光電子の角度分布測定(MFPAD)である。2002 年 Motoki らにより  $\text{N}_2$  分子の  $\text{N}2s$  光電離での完全実験が報告された[212]。円偏光による MFAPD 測定により、ダイナミカルパラメータの複数の解の候補を求め、直線偏光での MFPAD 測定結果と候補となるダイナミカルパラメータにより再現された MFPAD とを比較することにより、物理的に意味のあるダイナミカルパラメータを決定した。この結果から形状共鳴では  $\text{N}1s$  光電離同様、 $l=3$  の部分波が支配的であることが示された。また 2002 年に Geßner らにより  $\text{NO}$  分子の  $4\sigma^{-1}$  光電離の完全実験が報告された[213]。この手法ではダイナミカルパラメーターをフィッティングのパラメーターとして、円偏光、直線偏光の MFPAD に同時に非線形フィットを行いダイナミカルパラメータを決定している。

完全実験により求められるダイナミカルパラメータは光電離ダイナミクスの定性的な理解、つまりどの部分波がどの程度形状共鳴に寄与をしているかという知見に加え、さらなる理解へとつながる。つまり完全実験により求められるダイナミカルパラメータは位相をのぞき絶対値であるため、理論計算の結果とダイナミカルパラメーターのレベルで比較検討を行うことが可能となる。つまり第一原理から光電離ダイナミクスを理解することが可能となるのである。

## 1.7 分子配向[214]

分子配向の手法としてこれまでに、分子線による方法[215]、不均一電場法[216]、強静電場法[217]、強レーザー場による方法[218]などがある。このうち強レーザー場による方法は最も高い配向度を実現する方法であることが知られている。

Friedrich らの理論[218]に基づき、Sakai らは非共鳴ナノ秒強レーザー場によりランダムに配向していた分子集団をレーザーの偏光方向に配向させることに成功した[219]。またその後も Stepeldfeld らにより平面分子[220]、非対称コマ分子[221]の分子配向に成功したと報告されている。

これまでの配向分子からの光電子の角度分布測定は、解離した分子イオンと光電子を同時計測することにより実現されてきた。しかし予め外力により分子を配向させておけば、実験効率の向上になる。また対象としている分子を拡張し、大きな分子に対しても MFPAD 測定を行うことが可能となる。

---

## 1.8 本研究の概要

本論文は以下のような構成になっている。第2章では光電離の摂動論を記述する。電気双極子近似における MFPAD の記述式を導き、またランダム配向分子の光電子角度分布および解離イオンの角度分布を導く。そして本実験配置における MFPAD の記述式を導く。第3章では本研究で用いた光電子・光イオン同時計測運動量画像分光装置(COVIS)の説明を行う。従来の実験装置では衝突領域のガス濃度が低いという問題があった。それに対し本研究で行った改良点を取り上げる。また測定結果から MFPAD を抽出するまでの解析プロセスを説明する。第4章では  $\text{CO}_2$  分子の C1s 光電離の完全実験を述べる。COVIS で得られる実験データ全て(光電子角度分布、解離イオン角度分布、MFPAD)を用いた新しい完全実験のアプローチを紹介し、 $\text{CO}_2$  分子の C1s 光電離の形状共鳴を対象とし、その光電離ダイナミクスの詳細を実験により求める。また実験から求めたダイナミカルパラメーターとさまざまな理論計算との比較を行い、第一原理から光電離過程の理解を行う。第5章では  $\text{CS}_2$  分子の C1s 光電離の完全実験を述べる。第4章で導入した完全実験のアプローチを  $\text{CS}_2$  分子に適用し、 $\text{CS}_2$  分子の C1s 光電離の形状共鳴のダイナミクスの詳細を検討する。また  $\text{CO}_2$  分子との比較を行い、末端原子の違いについて考察する。第7章は本論文の内容のまとめを述べた。付録 A では強レーザー場による分子の内殻光電離を説明する。強レーザー場によりランダム配向の分子をレーザーの偏光方向に配向させることを試みる。対象分子としては  $\text{CS}_2$  分子を用い、強レーザー場中にある  $\text{CS}_2$  分子を放射光でプローブするという実験を行った。モデルに基づく数値計算を行い実験結果との比較を行った。



---

## 参考文献

- [1] J.Stöhr, "NEXAFS spectroscopy", Springer Verlag Berlin, 1992
- [2] F.M.D de Groot, *J.Electron.Spectrosc*, **67**, (1994)529
- [3] J.G.Chen, *Surf.Sci.Rep* , **30**(1997) 1
- [4] X線吸収微細構造、宇田川康夫編、日本分光学会(1993)
- [5] X線吸収分光、太田俊明編 IPC(2002)
- [6] 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)
- [7] V.McKoy, T.A.Carlson,and R.R.Lucchese, *J.Phys.Chem.* **88**,3188(1984)
- [8] E.E.Koch and B.F.Sonntag , in "*Synchrotron Radiation:Techniques and Applications*", ed. by C.Kunz(Springer-Verlag,Heidelberg,1979),P269
- [9] A.P.Hitchcock, *J.Electron Spectrosc.Relate Phenom.***25** ,245(1982)
- [10] G.R.Wight,C.E.Brion,and M.J.van der Wiel, *J.Electron.Spectrosc.***1** ,457(1972/3)
- [11] G.R.Wight,C.E.Brion,and M.J.van der Wiel, *J.Electron.Spectrosc.***3** ,191(1974)
- [12] G.R.Wight,C.E.Brion,and M.J.van der Wiel, *J.Electron.Spectrosc.***4** ,313(1974)
- [13] G.R.Wight,C.E.Brion,and M.J.van der Wiel, *J.Electron.Spectrosc.***4** ,327(1974)
- [14] R.E.Lavilla, and R.D.Deslattes, *J.Chem.Phys.***44** ,4399(1966)
- [15] 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 , *J.Chem.Phys.***44** ,4399(1966)
- [16] T.M.Zimkina, and A.C.Vinogradov , *J.Phys(Paris)Colloq.***32** ,3(1971)
- [17] W.Heyes, and F.C.Brown, *J.Phys.B.***4** ,L85(1971)
- [18] W.Heyes, F.C.Brown and A.B.Kunz, *Phys.Rev.Lett.***27** ,774(1971)
- [19] D.Blechshmidt, R.Haensel, E.E.Koch, U.Nielsen and T.Sagawa, *Chem.Phys.Lett.* **14** ,3(1972)
- [20] R.E.Lavilla, *J.Chem.Phys.* **57**,899(1972)
- [21] T.A.Carlson, M.O.Krause, W.A.Svensson,P.Gerard, F.A.Grimm, T.A.Whitley, and B.P.Ullen, *Z.Phys.D*, **2**,309(1986)
- [22] G.V.Marr,J.M.Morton,R.M.Holmes,and D.G.McCoy, *J.Phys.B*,**12**,43(1979)
- [23] R.Stockbauer, B.E.Cole,D.L.Ederer, J.B.West, A.C.Parr and J.L.Hemer,

---

*Phys.Rev.Lett.***43**,457(1979)

- [23] D.Dill,S.Wallace,J.Siegel,and J.L.Dehermer , *Phys.Rev.Lett.***41**,1230(1978)
- [24] J.L.Dehermer, and D Dill in ”*Electron-Molecule and Photo-Molecule Collisions*”,ed by T.Rescigno,V.McKoy,andB.Schneider(Plenum,NewTork,1979)
- [25] J.L.Dehermer, and D Dill in ”*Symposium on Electron-Molecule Collisions*”,ed by J.Schmamura and M.Matsuzawa(Univerity of Tokyo Press,Tokyo,1979)
- [26] J.L.Dehermer, D.Dill and S.Wallace, *Phys.Rev.Lett.***43**,1005(1975)
- [27] S.Wallace, D Dill, and J.L.Dehermer, *J.Phys.B* **12**,L417(1979)
- [28] B.E.Cole, D.L.Ederer, R.Stockbauer, K.Codling, A.C.Parr, J.B.West, E.D.Poliakoff, and J.Dehermer, *J.Chem.Phys.* **72**, 6308(1980)
- [29] J.L.Dehermer, and D Dill, in “*Electronic and Atomic Collisions*”,P195,ed by N.Oda and K.Takayanagi(North-tlolland, Amsterdam,1980)
- [30] D.Dill, J.R.Swanson, S.Wallace, and J.L.Dehermer, *Phys.Rev.Lett.* **45**,1393(1980)
- [31] J.R.Swanson, D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Phys.B.* **13**,L231(1980)
- [32] J.B.West, A.C.Parr,B.E.Cole,D.L.Ederer, R.Stockbauer and J.L.Dehermer, *J.Phys.B.***13**, L105(1980)
- [33] D.Loomba, S.Wallance, D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Chem.Phys.* **75**,4546(1981)
- [34] J.A.Stephens, D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Phys.B.* **14**,3911(1981)
- [35] J.R.Swanson, D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Phys.B.* **14**,L207(1981)
- [36] J.R.Swanson, D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Chem.Phys.* **75**,619(1981)
- [37] P.M.Dittman, D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Chem.Phys.* **76**,5703(1982)
- [38] A.C.Parr, D.L.Ederer, J.B.West, D.M.P.Holland, and J.L.Dehermer, *J.Chem.Phys.***76**,4349 (1982)
- [39] S.Wallace,D.Dill, and J.L.Dehermer, *J.Chem.Phys.* **76**,1217(1982)
- [40] T.N.Rescigno, and P.W.Langhoff, *Chem.Phys.Lett* **51**,65(1977)
- [41] P.W.Langhoff, A.E.Orel,T.N.Rescigno, and B.V.McKoy, *J.Chem.Phys.* **69**,4689(1978)
- [42] N.Padial, G.Csanak, B.V.McKoy, and P.W.Langhoff, *J.Chem.Phys.* **69**,2992(1978)
- [43] T.N.Rescigno, C.F.Bender, B.V.McKoy, and P.W.Langhoff, *J.Chem.Phys.* **68**,970(1978)
- [44] P.W.Langhoff, A.Gerver, C.Asaro,and B.V.McKoy, *Int.J.Quantum.Chem.*,**13**,645(1979)
- [45] A.Gerver, C.Asaro, B.V.McKoy and P.W.Langhoff, *J.Chem.Phys.* **72**,713(1980)

- 
- [46] P.W.Langhoff, S.R.Langhoff, T.N.Rescigno, J.Schirmer,L.S.Cederbaurn,W.Domcke,and W.von Niesson , *Chem.Phys.* **58**,71(1981)
- [47] P.W.Langhoff, B.V.McKoy, R.Unwin,and A.M.Bradshaw, *Chem.Phys.Lett.* **83**,270(1981)
- [48] N.Padial,G.Csanak, B.V.McKoy, and P.W.Langhoff,.,*Phys.Rev.A.*, **23**,218(1981)
- [49] L.E.Machado,E.P.Leal,G.Csanak, B.V.McKoy, and P.W.Langhoff,.,*J.Electron.Spectrosc.* **25** ,1(1982)
- [50] R.R.Lucchese, and V.McKoy, *J.Phys.Chem* **85**,2166(1981)
- [51] R.R.Lucchese, and V.McKoy, *J.Phys.B.* **14**,L629(1981)
- [52] R.R.Lucchese, and V.McKoy, *Phys.Rev.A* **26**,1406(1982)
- [53] R.R.Lucchese, G.Raseev, and V.McKoy, *Phys.Rev.A* **25**,2572(1982)
- [54] J.W.Davenport, *Int.J.Quantum.Chem.Symp.*,**11**,89(1977)
- [55] T.A.Carlson, M.O.Krause,D.Mehaffy, J.W.Taylor,F.A.Grimm,and J.D.Allen, *J.Chem.Phys* ,**73**,6056(1980)
- [56] F.Grimm, T.A.Carlson, W.B.Dress,P.Agron, J.O.Thomson, and J.W.Davenport, *J.Chem.Phys* ,**72**,3041(1980)
- [57] T.A.Carlson, M.O.Krause, F.A.Grimm, J.D.Allen, D.Mehaffy, P.R.Keller, and J.W.Taylor, *J.Chem.Phys* ,**75**,3288(1981)
- [58] T.A.Carlson, M.O.Krause, F.A.Grimm, J.D.Allen, D.Mehaffy, P.R.Keller, and J.W.Taylor, *Phys.Rev.A* ,**23**,3316(1981)
- [59] F.Grimm, J.D.Allen, T.A.Carlson, M.O.Krause, D.Mehaffy, P.R.Keller, and J.W.Taylor, *J.Chem.Phys* ,**75**,92(1981)
- [60] T.A.Carlson, M.O.Krause,and F.Grimm, *J.Chem.Phys* ,**77**,1701(1982)
- [61] P.R.Keller, D.Mehaffy, J.W.Taylor, F.Grimm, and T.A.Carlson,.,*J.Electron.Spectrosc.***27** , 223(1982)
- [62] R.E.lavilla, *J.Chem.Phys* ,**63**,2733(1975)
- [63] W.Eberhardt, R.P.Haelcich, M.Iwan, E.E.Kock, and C.Kunz, *Chem.Phys.Lett* ,**40**,180 (1976)
- [64] A.Hammett, W.Stoll, C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.***8** ,367(1976)
- [65] G.R.Wight, M.J.van der Weil, and C.E.Brion, *J.Phys.B* .**9** ,675(1976)
- [66] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.***10** ,317(1977)
-

- 
- [67] C.E.Brion and K.H.Tan, *Chem.Phys.* **34** ,141(1978)
- [68] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *Chem.Phys.* **33** ,55(1978)
- [69] A.P.Hitchcock ,C.E.Brion, and M.J.van der Wiel, *J.Phys.B.* **11** ,3245(1978)
- [70] C.E.Brion, K.H.Tan, M.J.van der Wiel and Ph.E.van der Leeuw, *J.Electron.Spectrosc.*, **17**,109(1979)
- [71] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.*, **15** ,401(1979)
- [72] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *Chem.Phys.* **37** ,319(1979)
- [73] A.P.Hitchcock and M.J.van der Wiel, *J.Phys.B.* **12** ,2153(1979)
- [74] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.*, **18** ,1(1980)
- [75] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.*, **19** ,231(1980)
- [76] A.P.Hitchcock , C.E.Brion and M.J.van der Wiel, *Chem.Phys.*, **45** ,461(1980)
- [77] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.*, **22** ,283(1981)
- [78] L.C.Lee, R.W.Carlson, and D.L.Judge, *J.Phys.B.*, **9** ,855(1976)
- [79] J.A.R.Samson and J.L.Gardner , *J.Electron.Spectrosc.*, **8** ,35(1976)
- [80] J.A.R.Samson, J.L.Gardner, and G.N.Haddad , *J.Electron.Spectrosc.*, **12** ,281(1977)
- [81] J.A.R.Samson, G.N.Haddad, and J.L.Gardner, *J.Phys.B.*, **10** ,1749(1977)
- [82] M.Tronc, G.C.King, R.C.Bradford, and F.H.Read, *J.Phys.B.*, **9** ,L555(1976)
- [83] G.C.King, F.H.Read, and M.Tronc, *Chem.Phys.Lett.*, **52** ,50(1977)
- [84] M.Tronc, G.C.King, and F.H.Read, *J.Phys.B.*, **12** ,137(1979)
- [85] M.Tronc, G.C.King, and F.H.Read, *J.Phys.B.*, **13** ,999(1980)
- [86] R.B.Kay, Ph.E.van der Leeuw, and M.J.van der Wiel, *J.Phys.B.*, **10** ,2513(1977)
- [87] E.W.Plummer,T.Gustafsson,W.Gudat,and D.Eastman, *Phys.Rev.A.*,**15** ,2339(1977)
- [88] T.Gustafsson, *Phys.Rev.A.*,**18** ,1481(1978)
- [89] T.Gustafsson, E.W.Plummer,D.E.Eastman,and W.Gudat, *Phys.Rev.A.*,**17** ,175(1978)
- [90] H.J.Levinson,T.Gustafsson, and P.Soven, *Phys.Rev.A.*,**19** ,1089(1979)
- [91] T.Gustafsson, *Chem.Phys.Lett.*,**75** ,505(1980)
- [92] T.Gustafsson and H.J.Levinson, *Chem.Phys.Lett.*,**78** ,28(1981)
- [93] W.H.E.Scharz,T.C.Chang,and J.P.Connerdate, *Chem.Phys.Lett.*,**49** ,207(1977)
- [94] A.Bianconi,H.Peterson,F.C.Brown,and R.Z.Bachrach, *Phys.Rev.A.*,**17** ,1907(1978)
- [95] F.C.Brown, R.Z.Bachrach, and A.Bianconi, *Chem.Phys.Lett.*,**54** ,425(1978)
-

- 
- [96] D.G.McCoy, J.M.Morton, and G.V.Marr, *J.Phys.B.*, **11** L547(1978)
- [97] A.M.Holmes and G.V.Marr, *J.Phys.B.*, **13**, 945(1980)
- [98] M.Sasanuma, E.Ishiguro, H.Masuko, Y.Morioka, and M.Nakamura, *J.Phys.B.*, **11**, 3655 (1978)
- [99] T.Hayaishi, S.Iwata, M.Sasanuma, E.Ishiguro, Y.Morioka, Y.Iida, and M.Nakamura, *J.Phys.B.*, **15**, 79(1982)
- [100] E.Ishiguro, S.Iwata, Y.Suzuki, A.Mikuni, and T.Sasaki, *J.Phys.B.*, **15**, 1841(1982)
- [101] T.Baer, P.M.Guyon, I.Nenner, A.Tabche-Fouhaille, R.Botter, L.F.A.Ferreira and T.R.Govers, *J.Chem.Phys.*, **70**, 1585(1979)
- [102] D.M.Barrus, R.L.Blake, A.J.Burek, K.C.Chambers, and A.L.Pregenzer, *Phys.Rev. A.*, **20**, 1045(1979)
- [103] H.Friedrich, B.Pittel, P.Rabe, W.H.E.Schwarz, and B.Sonntag, *J.Phys.B.*, **13**, 25(1980)
- [104] S.Krummacher, V.Schmidt, and F.Wuilleumier, *J.Phys.B.*, **13**, 3993(1980)
- [105] G.Raseev, H.Le Rouzeo, and H.Lefebvre-Brion, *J.Chem.Phys.*, **72**, 5701(1980)
- [106] B.Ritchie, and B.R.Tambe, *J.Phys.B.*, **13**, L225(1980)
- [107] G.Raseev, H.Lefebvre-Brion, H.Le Rouzeo, and A.L.Roche, *J.Chem.Phys.*, **74**, 6686 (1981)
- [108] A.Tabche-Fouhaille, I.Nenner, P.M.Guyon, and J.Delwiche, *J.Chem.Phys.*, **75**, 1129 (1981)
- [109] R.Unwin, J.Khan, N.V.Richardson, A.M.Bradshaw, L.Cederbaum, and W.Domcke, *Chem.Phys.Lett.*, **77**, 242(1981)
- [110] J.J.Delaney, I.H.Hiller, and V.R.Saunders, *J.Phys.B.*, **15**, 1477(1982)
- [111] S.H.Southworth, C.M.Trudale, P.Kobrin, D.L.Lindle, W.D.Brewer, and D.A.Shriley, *J.Chem.Phys.*, **76**, 143(1982)
- [112] U.Fano, *Phys.Rev.A.*, **2**, 353(1970)
- [113] D.Dill, *Phys.Rev.A.*, **6**, 160(1975)
- [114] G.Hertzberg and Ch.Jungen, *J.Mol.Spec.*, **41**, 425(1972)
- [115] O.Atabek, D.Dill, and Ch.Jungen, *Phys.Rev.Lett.*, **33**, 123(1974)
- [116] U.Fano, *J.Opt.Soc.Am.*, **65**, 979(1975)
- [117] Ch.Jungen, and O.Atabek, *J.Chem.Phys.*, **66**, 5584(1977)
-

- 
- [118] D.Dill and Ch.Jungen, *J.Phys.Chem*,**84**,2116(1980)
- [119] Ch.Jungen and D.Dill *J. Chem.Phys* ,**73**,3338(1980)
- [120] Ch.Jungen and D.Dill *J. Chim.Phys* ,**77**,27(1980)
- [121] A.Guisti-Suzor and H.Lefebvre-Brion, *Chem.Phys.Lett.*,**76**,132(1980)
- [122] M.Raoult,Ch.Jungen,and D.Dill, *J. Chim.Phys* ,**77**,599(1980)
- [123] M.Raoult,Ch.Jungen,and D.Dill, *J. Chem.Phys* ,**74**,3388(1981)
- [124] A.Guisti-Suzor in “*Electronic and Atomic Collisions*”,ed by S.Datz,(North-Holland, Amsterdam,1982)
- [125] G.Raseev and H.LeRouzo, *.Phys.Rev A* ,**27**,268(1983)
- [126] E.E.Rennie,H.M.Köppe,B.Kempgens,U.Hergenhahn,A.Kivimäki,K.Maier,M.Neeb, A.Rudel and A.M.Bradshaw, *J.Phys.B*.**32**,2691(1999)
- [127] M.N.Piancastelli,A.Kivimäki,B.Kempgens,K.Maier,A.Rudel,U.Hergenhahn,and A.M. Bradshaw, *J.Phys.B*.**32**,2623(1999)
- [128] K.Maier, A.Kivimäki, B.Kempgens, U.Hergenhahn, M.Neeb, A.Rudel, M.N.Piancastelli and A.M.Bradshaw, *Phys.Rev.A*.**58**,3654(1998)
- [129] A.Kivimäki, B.Kempgens, M.N.Piancastelli, K.Maier, M.Neeb, K.Maier, A.Rudel, U.Hergenhahn, and A.M.Bradshaw, *J.Electron Spectrosc*.**93**,81(1998)
- [130] B.Kempgens, H.M.Koppe, A.Kivimäki, M.Neeb, A.M.Bradshaw, and J.Feldhaus, *J.Chem Phys*.**107**,4219(1997)
- [131] B.Kempgens, H.M.Koppe, A.Kivimäki, M.Neeb, U.Hergenhahn, and A.M.Bradshaw, *Phys.Rev Lett*.**79**,35(1997)
- [132] H.M.Koppe,B.Kempgens,A.L.D.Kilcoyne,J.Feldhaus,A.M.Bradshaw,*Chem.Phys.Lett.* **260**,223(1996)
- [133] A.Kivimäki, M.Neeb, B.Kempgens, M.N.Piancastelli, A.Kivimäki, H.M.Koppe,and A.M.Bradshaw, *J.Phys.B*.**29**,2701(1996)
- [134] M.Neeb, A.Kivimäki, B.Kempgens, H.M.Koppe, J.Feldhaus and A.M.Bradshaw, *Phys.Rev.Lett*.**76**,2250(1996)
- [135] M.Schmidbauer, A.L.D.Kilcoyne, H.M.Koppe, J.Feldhaus, and A.M.Bradshaw, *Phys.Rev.A*.**52**,2095(1995)
- [136] M.Schmidbauer, A.L.D.Kilcoyne, H.M.Koppe, J.Feldhaus,and A.M.Bradshaw,
-

- 
- Chem. Phys. Lett.* **199**, 119 (1992)
- [137] D. Arvanitis, N. Haack, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, *J. Electron Spectrosc.* **113**, 57 (2001)
  - [138] N. Haack, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 614 (2000)
  - [139] M. N. Piancastelli, *J. Electron Spectrosc.* **100**, 167 (1999)
  - [140] 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)
  - [141] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *Phys. Scr.* **T31**, 179 (1990)
  - [142] M. N. Piancastelli, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, and D. A. Sheehy, *J. Chem. Phys.* **86**, 2765 (1990)
  - [143] F. Keller, and H. Lefebvre-Brion, *Z. Phys.* **D 4**, 15 (1986)
  - [144] 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)
  - [145] 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)
  - [146] U. Heinzmann, *App. Opt.* **19**, 4086 (1980)
  - [147] A. C. Parr, R. Stockbauer, B. E. Cole, D. L. Ederer, J. L. Dhemer, and J. B. West, *Nuc. Instrum. Meth.* **172**, 357 (1980)
  - [148] M. O. Krause, T. A. Carlson, and P. R. Woodruff, *Phys. Rev. A* **24**, 1374 (1981)
  - [149] J. A. Stephens, and D. Dill, *Phys. Rev. A* **31**, 1968 (1985)
  - [150] S. H. Southworth, A. C. Parr, J. E. Hardis, and J. L. Dehmer, *Phys. Rev. A* **33**, 1020 (1986)
  - [151] P. M. Dittman, D. Dill, and J. L. Dehmer, *Chem. Phys.* **78**, 405 (1983)
  - [152] C. Winstead and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **95**, 3107 (1991)
  - [153] J. A. Shirley, T. J. Gil, C. L. Winstead, R. E. Farren and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **91**, 1796 (1989)
  - [154] M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 150 (1984)
  - [155] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Synchrotron. Rad.* **8**, 150 (2001)
  - [156] P. Lin and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **113**, 1843 (2000)
  - [157] R. E. Stratmann, R. W. Zurek and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **104**, 8989 (1996)
-

- 
- [158] R.R.Lucchese, and V.McKoy, *Phys.Rev.A* **26**,1992(1982)
  - [159] M.Neeb,A.Kivimaki,B.Kempgens,H.M.Koppe,K.Maier,A.M.Bradshaw,and N.Kosugi,  
*Chem.Phys.Lett.* **320**,217(2000)
  - [160] B.Kempgens, H.M.Koppe, A.Kivimaki , M.Neeb, K.Maier,U.Hergenhahn , and A.M.  
Bradshaw, *Surf. Sci.* **425**,L376(1999)
  - [161] M.N.Piancastelli, B.Kempgens, M.Neeb, K.Maier, U.Hergenhahn, A.Rudel, and A.M.  
Bradshaw, *J.Electron Spectrosc.* **98-99**,111(1999)
  - [162] M.N.Piancastelli, B.Kempgens, U.Hergenhahn, A.Kivimaki, K.Maier, A.Rudel and A.M.  
Bradshaw, *Phys Rev A.* **59**,1336(1999)
  - [163] A.Kivimaki, K.Maier, U.Hergenhahn, M.N.Piancastelli, B.Kempgens, A.Rudel and A.M.  
Bradshaw, *Phys Rev Lett.* **81**,301(1998)
  - [164] B.Kempgens, A.Kivimaki, B.S.Itchkawitz, H.M.Koppe, M.Schmidbauer, M.Neeb,  
K.Maier, J.Feldhaus,and A.M.Bradshaw, *J.Electron spectrosc.* **93**,39(1998)
  - [165] M.Neeb, B.Kempgens, A.Kivimaki, H.M.Koppe, K.Maier, U.Hergenhahn,  
M.N.Piancastelli, A.Rudel and A.M. Bradshaw, *J.Electron.Spectrosc.* **88-91**,19(1998)
  - [166] M.N.Piancastelli, M.Neeb, A.Kivimaki, B.Kempgens, H.M.Koppe, K.Maier, A.M.  
Bradshaw, and R.F. Fink, *J.PhysB.* **30**,5677(1997)
  - [167] B.Kempgens, K.Maier, A.Kivimaki, H.M.Koppe, M.Neeb, M.N.Piancastelli,  
U.Hergenhahn,and A.M. Bradshaw, *J.PhysB.* **30**,L741(1997)
  - [168] B.Kempgens, H.M.Koppe, A.Kivimaki, M.Neeb, L.S.Cederrbaum, and A.M. Bradshaw,  
*Phys.Rev.Lett.* **79**,3617(1997)
  - [169] B.Kempgens, B.S.Itchkawotz, J.Feldhaus, A.M. Bradshaw, H.Koppel, M.Doscher,  
F.X.Gadea, and L.S.Cederbaum, *Chem.Phys.Lett.* **277**,436(1997)
  - [170] M.N.Piancastelli, A.Kivimaki, B.Kempgens, M.Neeb, K.Maier, and A.M. Bradshaw  
*Chem.Phys.Lett.* **274**,13(1997)
  - [171] A.Kivimaki, B.Kempgens, K.Maier, H.M.Koppe, M.N.Piancastelli, M.Neeb, and A.M.  
Bradshaw *Phys.Rev.Lett.* **79**,998(1997)
  - [172] M.Neeb ,A.Kivimaki, B.Kempgens, H.M.Koppe, and A.M. Bradshaw *J.PhysB.* **30**,93  
(1997)
  - [173] M.N.Piancastelli, M.Neeb, A.Kivimaki, B.Kempgens, H.M.Koppe, K.Maier, and A.M.
-



- 
- Bradshaw *Phys.Rev.Lett.* **77**,4302 (1996)
- [174] A.Kivimaki, M.Neeb, B.Kempgens, H.M.Koppe, and A.M. Bradshaw, *Phys.Rev.Lett* **77**,4302(1996)
- [175] H.M.Koppe, B.S.Itchkawitz,A.L.D.Kilcoyne,J.Feldhaus, B.Kempgens,A.Kivimaki, M.Neeb, and A.M. Bradshaw, *Phys.Rev.A* **54**,2137(1996)
- [176] M.Neeb, A.Kivimaki, B.Kempgens, H.M.Koppe, and A.M. Bradshaw, *J.Electron Spectrosc.* **79**,445(1996)
- [177] 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)
- [178] H.M.Koppe,A.L.D.Kilcoyne,J.Feldhaus,and A.M.Bradshaw,*J.Electron.Spectrosc.* **75**, 97(1995)
- [179] M.Neeb,A.Kivimaki,B.Kempgens,H.M.Koppe, A.M.Bradshaw, and J.Feldhaus, *Phys.Rev.A* **52**,1224(1995)
- [180] B.S.Itchkawitz,B.Kempgens,H.M.Koppe, J.Feldhaus, A.M.Bradshaw and W.B.Peatman, *Rev.Sci.Instrum.* **66**,1531(1994)
- [181] 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, and Y.Ma, *Chem.Phys.Lett.* **212**,205 (1993)
- [182] K.J.Randall, A.L.D.Kilcoyne, H.M.Koppe, J.Feldhaus,A.M.Bradshaw J.-E.Rubensson, W.Eberhardt,Z.Xu,P.D.Johnsonand Y.Ma,*Phys.Rev.Lett.* **71**,1156(1993)
- [183] A.L.D.Kilcoyne,M.Schimidbauer,A.Koch,K.J.Randall,and J.Feldhaus, *J.Chem.Phys.* **98**, 6735(1993)
- [184] N.Pangher,B.S.Itchkawitz,H.M.Koppe,J.Feldhaus,A.L.D.Kilcoyne,A.M.Bradshaw, Z.Xu,P.D.Johnson and Y.Ma, *Phys.Scr.* **T41**,143(1992)
- [185] W.Eberhardt,J.-E.Rubensson,K.J.Randall,and M.Schmidbauer, *Rev.Sci.Instrum.* **63**, 1454(1992)
- [186] J.Feldhaus,W.Erlebach,A.L.D.Kilcoyne,K.J.Randall,J.Feldhaus,A.M.Bradshaw, M.Braunstein,and V.McKoy,*Rev.Sci.Instrum.* **63**,1454(1992)
- [187] M.Schmidbauer,A.L.D.Kilcoyne,K.J.Randall,and A.M.Bradshaw *J.Chem.Phys.* **94**, 5299(1991)
-

- 
- [188] A.Kock,M.Schmidbauer,J.Feldhaus,K.J.randall,and A.M.Bradshaw, A.M.Bradshaw,  
*J.Electron.Spectrosc.* **51**,527(1990)
  - [189] 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)
  - [190] D.Dill, *J.Chem.Phys.*,**65** ,1130(1976)
  - [191] A.Yagishita,K.Hosaka,and J.Adachi, *J.Electron.Spectrosc.*,**142** ,295(2005)
  - [192] 伊藤健二、放射光 **14** 35(2001)
  - [193] 繁政英治、柳下明、日本物理学会誌 **50**,27(1995)
  - [194] J.Adachi,K.Hosaka,S.Furuya,K.Soejima,M.Takahashi,A.Yagishita, S.K.Semenov,  
and N.A.Cherepkov, *Phys.Rev.Lett.*,**91** ,163001(2003)
  - [195] J.Adachi, S.Motoki, N.A.Cherepkov and A.Yagishita, *J.Phys.B.*,**35** ,5023(2002)
  - [196] 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)
  - [197] 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)
  - [198] E.Shigemasa, J.Adachi, K.Soejima, N.Watanabe, A.Yagishita, and N.A.Cherepkov,.  
*Phys.Rev.Lett.*,**80** ,1622(1998)
  - [199] E.Shigemasa, J.Adachi, M.Oura and A.Yagishita, *Phys.Rev.Lett.*,**74** ,359(1995)
  - [200] 元木創平、東京大学大学院理学系研究科博士論文(2001)
  - [201] 穂坂網一、東京大学大学院理学系研究科博士論文(2004)
  - [202] C.T.Chen, Y.Ma,and F.Sette, *Phys.Rev.A.*,**40** ,6737(1989)
  - [203] J.Adachi, N,Kosugi,E.Shigemasa,and A.Yagishita, *Chem.Phys.Lett.*,**309** ,427(1999)
  - [204] W.J.Hunt and W.A.Goddard ,*Chem.Phys.Lett.*,**3** ,414(1969)
  - [205] T.J.Gil,C.L.Winstead,J.A.Sheehy,R.E.Farren and P.W.Langoff, *Phys.Scr.T.*,**31** ,  
179(1990)
  - [206] M.R.Hermann and P.W.Langoff, *Phys.Rev A.*,**28** ,1957(1983)
  - [207] M.R.Hermann and P.W.Langoff, *J.Math.Phys* ,**24** ,541(1983)
  - [208] N.Padial,G.Csanak,B.V.McKoy,and P.W.Langoff, *J.Chem.Phys.*,**74** ,4581(1981)
  - [209] M.S.Child,Molecular Collision Theory(Academic Press,New York,1974)P51
  - [210] A.Yagishita,H.Maesawa,M.Ukai,and E.Shigemasa, *Phys.Rev.Lett.*,**62** ,36(1989)
-

- 
- [211] E.Shigemasa,K.Ueda, Y.Sato,T.Sasaki,and A.Yagishita, *Phys.Rev.A.*,**45** ,2915(1992)
- [212] S.Motoki,J.Adachi,K.Ito,,K.Ishii,K.Soejima,A.Yagishita,S.K.Semenoc,and N.A. Cherepkov, *Phys.Rev.Lett.*,**88** ,063003(2002)
- [213] O.Geßner, Y.Hikosaka, B.Zimmermann, A.Hempelmann, R.R.Lucchese, J.H.Eland, P.-M.Guyon, and U.Becker, *Phys.Rev.Lett.* **88**, 193002(2002)
- [214] H.Stepelfeldt,T.Seideman ,*Rev.Mod.Phys.***75**,543(2003)
- [215] D.PPullmann,B.Friedrich,and D.H.Herschbach, *J.Chem.Phys.*93,3224(1990)
- [216] P.R.Brooks,J.S.Mckillop, and H.G.Pippin,*Chem.PhysLett.***66**,144(1979)
- [217] H.J.Loesch,and J.Remscheid, *J..Chem.Phys.***93**,4779(1990)
- [218] B.Friedrich and D.Herschbach, *Phys.Rev.Lett.*,**74**,4623(1995)
- [219] H.Sakai, C.P.Safvan, J.L.Larsen, K.M.Hilligsøe, K.Hald, and H.Stapelfeldt, *J.Chem.Phys*,**110**,10235(1999)
- [220] E. Péronne, M. D. Poulsen, H. Stapelfeldt, C. Z. Bisgaard, E. Hamilton,and T.Seideman, *Phys.Rev.A* **70**,063410(2004)
- [221] E. Péronne, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, H. Stapelfeldt, and T. Seideman, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 043003 (2003)

---

## 第2章 光電離の摂動論

---

### 2.1 光電離の記述式[1,2]

#### 2.1.1 分子座標系における光電子の角度分布の記述式

分子の光電離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ほうが都合が良い。つまり分子に対してある方向から光が入射し、ある方向へと光電子が放出されると考える。

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  $\hat{k}_e$  と光座標系の方向を表す単位ベクトル  $\hat{R}_\gamma$  を定義する。分子座標系  $\{X_0, Y_0, Z_0\}$  に対する、単位ベクトル  $\hat{R}_\gamma$  の方向は、図 2-1 に示すように Euler 角  $\{\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma\}$  で定義する。また、図 2-1 は運動エネルギー  $k_e^2/2$  の光電子が分子座標系で  $\hat{k}_e \equiv \{\theta_e, \phi_e\}$  の方向に沿って放出されることも表している。

図 2-1 の座標系のもとでは、分子座標系での電気双極子オペレーター  $\sqrt{4\pi/3}rY_{1m_\gamma}(\hat{r})$  は Wigner の回転行列  $D_{m_\gamma m_p}^1(R_\gamma)$  によって、光座標系での電気双極子オペレーター  $\sqrt{4\pi/3}rY_{1m_p}(\hat{r}')$  に変換される。

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1m_p}(\hat{r}') = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_\gamma} rY_{1m_\gamma}(\hat{r}) D_{m_\gamma m_p}^1(R_\gamma) \quad (2-1)$$

ここで  $Y_{1m_\gamma}(\hat{r}), Y_{1m_p}(\hat{r}')$  は球面調和関数である。

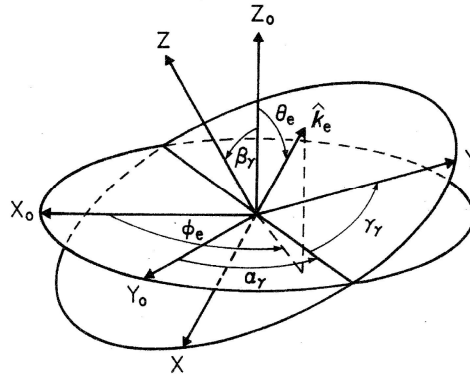


図 2-1. 分子座標系  $(X_0, Y_0, Z_0)$  と光座標  $(X, Y, Z)$  との関係。

オイラー回転  $R_\gamma = (\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma)$  によって、分子座標系から光座標系に移される。

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  $d\sigma/dR_\gamma d\hat{k}_e$  は、球面調和関数  $Y_{L_e M_e}(\hat{k}_e)$  と回転行列  $D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{R}_\gamma)$  の幾何学的な部分と光電離を記述するダイナミカルな部分  $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$  の積の展開式で表すことができる。

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

ここで量子数に付けた下添字の  $e, \gamma$  は、それぞれ電子、光に関係している量であることを表している。また  $\ell_{\max}$  は光電子の波動関数の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。光電子の波動関数は以下の式で記述される。

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

$$R_{\ell\lambda}(r) = \sum_{\ell'} Y_{\ell'\lambda}(\hat{r}) F_{\ell\ell'}^\lambda(r) \quad (2-4)$$

分子のポテンシャルは、原子と違い球対称ポテンシャルではない。そのため軌道角運動量  $\ell$  は保存量でなくなり、無限個とる必要がある。しかし通常は有限個の部分波でよく収束するので、最大の軌道角運動量  $\ell_{\max}$  で打ち切る近似を行う。軌道角運動量の分子軸への射影成分  $\lambda$  は保存量である。

(2-2)式に含まれる光電離のダイナミカルな部分  $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$  は電気双極子遷移行列要素  $d_{\ell\lambda m_\gamma}$  と  $\ell$  部分波に対するクーロン位相  $\eta_\ell$  によって以下のように表すことができる。

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

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

ただし電気双極子遷移行列要素  $d_{\ell\lambda m_\gamma}$  と  $\ell$  部分波に対するクーロン位相  $\eta_\ell$  は以下のように記述される。p は光電子の運動量である。

$$d_{\ell\lambda m_\gamma} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{\ell\lambda}(r) | r Y_{\ell m_\gamma}(\hat{r}) | i \rangle \quad (2-6)$$

$$\eta_\ell = \arg \Gamma(\ell + 1 - i/p) \quad (2-7)$$

### 2.1.2 解離イオンの角度分布

光電離過程で生成する光電子を観測せず、解離イオンのみを測定する場合を考える。

この場合、(2-2)式を  $\hat{k}_e$  についての積分を行う。  $\int d\hat{k}_e Y_{L_e M_e}(\hat{k}_e) = \sqrt{4\pi} \delta_{L_e 0} \delta_{M_e 0}$  より

$$\int \frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma d\hat{k}_e} d\hat{k}_e = \frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-1)^{-m_p} \sum_{L_\gamma} \sum_{M_\gamma} (1 - m_p, 1 m_p | L_\gamma 0) A_{00}^{L_\gamma M_\gamma} \sqrt{4\pi} D_{M_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{R}_\gamma) \quad (2-8)$$

ここで直線偏光 ( $m_p = 0$ ) で直線分子の  $\lambda_i = 0$  の光電離を考える。すると  $\Lambda_e = 0$  から

$\lambda' = m'_\gamma = \lambda = m_\gamma (M_\gamma = 0)$  となるので、(2-8)式は

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma} &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sqrt{4\pi} \left( (10, 10 | 00) A_{00}^{00} + (10, 10 | 20) A_{00}^{20} \right) \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left( -A_{00}^{00} + \sqrt{2} A_{00}^{20} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\beta_\gamma, 0) \right) \end{aligned} \quad (2-9)$$

となる。ここで、 $A_{00}^{00}$  と  $A_{00}^{20}$  は以下のように表される。

$$A_{00}^{00} = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2) \right) \quad (2-10)$$

$$A_{00}^{20} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 - d_{\ell 1}^2) \right) \quad (2-11)$$

これらを用いて(2-9)式を書き直すと、

$$\frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar \omega}{3} \left( \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2) \right) \left( 1 + \frac{2 \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 - d_{\ell 1}^2)}{\sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2)} P_2(\cos \beta_\gamma) \right) \quad (2-12)$$

解離イオンの角度分布の式  $\frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma} = \sigma (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \beta_\gamma))$  と比較すると、

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar \omega}{3} \left( \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2) \right) \quad (2-13)$$

$$\beta_{ion} = \frac{2 \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 - d_{\ell 1}^2)}{\sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2)} \quad (2-14)$$

となる。ここで、 $\sigma$  は光電離の部分断面積で  $\beta_{ion}$  は解離イオンの非対称パラメーターである。

### 2.1.3 ランダム配向分子の光電子の角度分布

光座標系でのランダムに配向した分子からの光電子の角度分布の記述式を導く。光座標系で定義された球面調和関数  $Y_{L_e M_e}(\hat{k}'_e)$  を分子座標系で定義された球面調和関数  $Y_{L_e M_e}(\hat{k}_e)$  にオイラー回転  $R_\gamma^{-1}$  で変換する。

$$Y_{L_e M_e}(\hat{k}_e) = \sum_{M'_e} Y_{L_e M'_e}(\hat{k}'_e) D_{M'_e M_e}^{L_e}(R_\gamma^{-1}) \quad (2-15)$$

(2-15)式を(2-2)式に代入し、 $d\hat{R}_\gamma$  について積分を行うと以下のようにになる。

$$\int \frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma d\hat{k}'_e} d\hat{R}_\gamma = \frac{d\sigma}{d\hat{k}'_e} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega (-1)^{-m_p} \sum_{L_\gamma} \sum_{M_\gamma} (1 - m_p, 1m_p | L_\gamma 0) A_{L_\gamma M_\gamma}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{L_\gamma 0}(\hat{k}'_e) \frac{8\pi^2}{2L_\gamma + 1} \quad (2-16)$$

直線偏光の場合の光電離を考えると、 $L_\gamma$  は 0 と 2 に限定されるので、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\hat{k}'_e} &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \left\{ \left( -\sqrt{\frac{1}{3}} \right) A_{00}^{00} Y_{00}(\hat{k}'_e) 8\pi^2 + \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{M_\gamma} A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma} Y_{20}(\hat{k}'_e) \frac{8\pi^2}{5} \right\} \\ &= 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \frac{-8\pi^2}{\sqrt{12}\pi} A_{00}^{00} \left( 1 - \sqrt{\frac{2}{5}} \sum_{M_\gamma} \frac{A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma}}{A_{00}^{00}} P_2(\cos \theta) \right) \end{aligned} \quad (2-17)$$

となり、光電子の非対称パラメーター  $\beta_e$  は、

$$\beta_e = -\sqrt{\frac{2}{5}} \sum_{M_\gamma} \frac{A_{2M_\gamma}^{2M_\gamma}}{A_{00}^{00}} \quad (2-18)$$

となる。

## 2.2 一般式の本実験装置への適用

2.1 で導出した一般式を本研究の実験配置に適用する。

本研究では、分子座標系における光電離角度分布測定(MFPAD)は直線偏光軟 X 線の進行方向と偏光ベクトルで規定される偏光面内のみの光電離を取り扱う。図 2-2 に偏光面内での光座標と分子座標の定義を記した。ここで B は分子軸から見た光の進行方向となす角度であり、 $\theta$  は分子軸からみた放出される光電子の角度である。

直線偏光の場合  $L_y=0,2$  で  $m_p=0$  となる。(2-2)式は以下のように展開できる。

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma(\hat{R}_\gamma=0,B,0)}{d\hat{p}(\theta,\phi=0)} &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ (10,10|00) A_{L_0}^0 Y_{L_0}(\hat{k}_e) D_{00}^0(0,B,0) + (10,10|20) A_{L_0}^2 Y_{L_0}(\hat{k}_e) D_{00}^2(0,B,0) \right. \\
 &\quad + (10,10|20) A_{L_1}^{2-1} Y_{L_1}(\hat{k}_e) D_{10}^2(0,B,0) + (10,10|20) A_{L_{e-1}}^{2-1} Y_{L_{e-1}}(\hat{k}_e) D_{-10}^2(0,B,0) \\
 &\quad \left. + (10,10|20) A_{L_2}^{22} Y_{L_2}(\hat{k}_e) D_{20}^2(0,B,0) + (10,10|20) A_{L_{e-2}}^{2-2} Y_{L_{e-2}}(\hat{k}_e) D_{-20}^2(0,B,0) \right] \\
 &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ \left( -\sqrt{\frac{1}{3}} \right) A_{L_0}^0 Y_{L_0}(\hat{k}_e) + \left( \sqrt{\frac{2}{3}} \right) A_{L_0}^2 Y_{L_0}(\hat{k}_e) \left( \frac{1}{2} (3\cos^2 B - 1) \right) \right. \\
 &\quad + \left( \sqrt{\frac{2}{3}} \right) A_{L_1}^{2-1} Y_{L_1}(\hat{k}_e) \left( \sqrt{\frac{3}{2}} \cos B \sin B \right) + \left( \sqrt{\frac{2}{3}} \right) A_{L_{e-1}}^{2-1} Y_{L_{e-1}}(\hat{k}_e) \left( -\sqrt{\frac{3}{2}} \cos B \sin B \right) \\
 &\quad \left. + \left( \sqrt{\frac{2}{3}} \right) A_{L_2}^{22} Y_{L_2}(\hat{k}_e) \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 B \right) + \left( \sqrt{\frac{2}{3}} \right) A_{L_{e-2}}^{2-2} Y_{L_{e-2}}(\hat{k}_e) \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 B \right) \right] \quad (2-19)
 \end{aligned}$$

(2-19)式から MFPAD は以下の式で記述される。

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma(\hat{R}_\gamma=0,B,0)}{d\hat{p}(\theta,\phi=0)} &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ \left( \sqrt{2L+1} (A_{L_0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L_0}^2) - \frac{3}{\sqrt{2}} \sin^2 B \cdot \sqrt{2L+1} A_{L_0}^2 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - (\sin^2 B - 1) \sqrt{2L+1} (A_{L_0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L_0}^2) \right) P_L(\cos\theta) - \sin 2B \cdot A_{L_1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} P_L^1(\cos\theta) \right] \quad (2-20)
 \end{aligned}$$

ここで光の偏光ベクトルと分子軸が平行な場合( $B=90$ )、MFPAD は次のように記述される。(平行配置 MFPAD)

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0,B=90,0)}{d\hat{p}(\theta,\phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ \sqrt{2L+1} (A_{L_0}^0 - \sqrt{2} A_{L_0}^2) P_L(\cos\theta) \right] \quad (2-21)$$



また光の偏光ベクトルと分子軸が垂直な場合( $B=0$ )、MFPAD は次のように記述される。  
(垂直配置 MFPAD)

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=0, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ 2\sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) P_L(\cos \theta) \right] \quad (2-22)$$

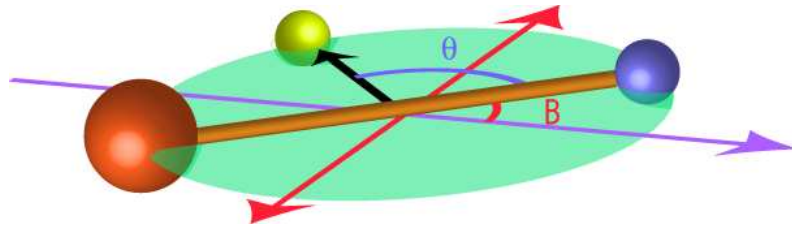


図 2-2. 偏光面と分子および光電子のなす角度  
紫が光の進行方向。赤が偏光方向。

## 2.3 完全実験の流れ

本論文の第 4 章と第 5 章では  $\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  分子の  $\text{C1s}$  光電離の完全実験により、それぞれの分子の  $\text{C1s}$  光電離ダイナミクスを第一原理から理解することを試みる。本章では 2.1 と 2.2 で導出した光電離の記述式を用いた完全実験の新しいアプローチについて説明する。

平行配置 MFPAD の記述式である(2-21)式には  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移のダイナミカルパラメータのみが含まれている。ダイナミカルパラメータと非線形フィットのパラメータとの詳細な関係式は第 4 章および 5 章に記した。これらの関係式では遷移行列要素は 2 次の連立非線形方程式で記述されており、位相差は余弦関数の引数に含まれる。そのため、複数の解が生じる可能性がある。実験結果は相対的なものであるため遷移行列要素は比の形で記述する。解の組の数は部分波の数を  $n$  とすると最大で  $2^{n-1}$  個となる。本論文の第 4 章および第 5 章では部分波の数は  $\ell=1,3,5$  の  $n=3$  であるので 4 組の独立な  $\sigma$  遷移のダイナミカルパラメーターが求められる。また遷移行列要素および位相差は  $p\sigma$  部分波を基準にした。

一方(2-21)式で記述される垂直配置 MFPAD では  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移のダイナミカルパラメータのみで記述される。平行配置 MFPAD と同様、 $\pi$  遷移のダイナミカルパラメーターが

---

複数求められる。CO<sub>2</sub>およびCS<sub>2</sub>分子の場合は、4組の独立な $\pi$ 遷移のダイナミカルパラメーターが求められる。また遷移行列要素および位相差は $p\pi$ 部分波を基準にした。

これら $\sigma$ 遷移のダイナミカルパラメーターと $\pi$ 遷移のダイナミカルパラメーターは上記の解析では相関がない。そのため関連付けする操作を行う必要がある。つまり遷移行列要素の比と位相差を全て $p\sigma$ 部分波を基準にとるようにする。そのためには $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ と $\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$ を求める必要がある。

解離イオンの角度分布の非対称パラメータ $\beta_{ion}$ は(2-14)式で記述されるように $\sigma$ および $\pi$ の遷移行列要素のみで記述される。実験結果から $\beta_{ion}$ を求め、(2-14)式で $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ に対する方程式を解くと、 $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ が求められる。ただし、 $\sigma$ および $\pi$ の遷移行列要素の比はそれぞれ複数存在するため、 $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ の解も複数となる。CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>では4組の $p\sigma$ 部分波を基準とした遷移行列要素の比が求められる。

ランダム配向分子からの光電子の角度分布の非対称パラメーター $\beta_e$ は(2-18)式で記述される。実験結果から非対称パラメーター $\beta_e$ を求め、(2-18)式に代入すると $\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$ の方程式となる。具体的な記述式は第4章および第5章に記した。(2-18)式に代入する遷移行列要素の比は $p\sigma$ 部分波を基準にしたものである。 $\pi$ 遷移および $\sigma$ 遷移の各遷移行列要素に対し位相差は正と負の2種類の解が独立に存在する。そのため、 $\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$ を求める際には各遷移行列要素の組につき、位相差は2.2の4種類の解の組がある。また $\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$ の方程式は $A=\sin(\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}+\alpha)$ という形で記述されるため、2種類の $\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$ が求められる。

CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>の場合では1組の遷移行列要素の比に対し、それぞれ $\sigma$ 遷移の位相差2組と $\pi$ 遷移の位相差2組から、 $p\sigma$ 部分波を基準にした位相差の組は8組である。ただし(2-18)式の位相差は全て余弦関数の引数となっているため、4組は符号が全て逆の解の組となっている。以上で合計 $4\times 8=32$ 組のダイナミカルパラメーターの候補が求められる。

平行、垂直以外の配置のMFPADは(2-20)式で記述され、 $\sigma$ 遷移と $\pi$ 遷移の干渉となっている。そのため実験結果と、解の候補により再現したMFPADを比較することにより物理的に意味のある解を抽出することが可能となる。ただしここでも位相は全て余弦関数の引数で記述されるため、CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>分子の場合、32組のうちの16組が独立であるとみなせる。そのため物理的に意味のある解を求めた段階では位相差を含めると2つの解が求められることになる。また物理的に意味のある解を抽出する際に、実験結果で特徴的な構造が乏しい場合は複数の解の候補が実験結果を再現してしまう。これらの複数

---

の解から唯一解を求めるために、ダイナミカルパラメーターの励起エネルギー依存性を調べる。すなわち全ての部分波の遷移行列要素と位相差が滑らかにつながる解の組み合わせを求める。この操作により最終的に解の候補が唯一となる。その後、部分断面積による遷移行列要素の規格化と位相差からクーロン位相差を除きショートレンジ位相差を求める手続きを行う。以上の全ての操作によりダイナミカルパラメーターをユニークに決定することが可能となる。

## 参考文献

- [1] D.Dill, *J.Chem.Phys.***65**,1130(1976)
- [2] A.Yagishita,K.Hosaka,and J.Adachi, *J.Electron.Spectrosc.Relat. Phenom.* **142**,295(2004)

---

## 第 3 章

# 光イオン・光電子多重同時計測運動量画像法

---

本研究は実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所(IMSS)・放射光科学研究施設(Photon Factory:PF)の 2.5GeV 電子蓄積リングに設置された直線偏光アンジュレータービームライン BL2C で行った[1-3]。実験手法は光電子・光イオン同時計測運動量画像分光法である[4]。この章では実験に用いた放射光源および分光法の原理および特徴を述べる。

### 3.1 光源

実験で使用する光源はシンクロトロン放射光である[5]。放射光とは荷電粒子（電子あるいは陽電子）が相対論的な速度で円形軌道を運動するときに、軌道の接線方向に放射する、鋭い指向性を持った大強度の白色光である。放射光を発生させるために PF では線形加速器(LINAC)により加速された電子集団(バンチ)を電子蓄積リングに蓄積する。電子蓄積リングには強力な電磁石が電子軌道上に 28 個敷設されており、電子バンチはその電磁石を通過する際に磁場により曲げられ、蓄積リング内で周回運動を行うとともに放射光を発生する。電子蓄積リング内には偏向電磁石の他に挿入光源と呼ばれる電磁石列が含まれている。挿入光源であるアンジュレーター（図 3-1）では電子は軌道面上下で反転した磁場のため蛇行運動をする。蛇行運動の際あらわれる複数の折り返し点が放射光の発光点となり、発生した光同士で干渉する。その結果、強めあう干渉で得られるアンジュレーター光は偏向電磁石により発生する光に比べ、高輝度・準単色・高偏光度などの特性を持つ。電子蓄積リングの接線方向にはビームラインと呼ばれる実験ステーション(図 3-2)が 28 個設置されており、それぞれのビームラインでは分光器により単色化した光を利用することができる。

本研究で用いたビームラインは直線偏光アンジュレータービームライン BL-2C であり、その光学系を図 3-3 に、仕様を表 3-1 に示す。

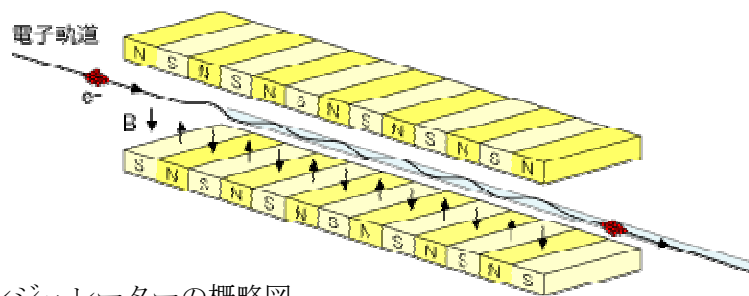


図 3-1 アンジュレーターの概略図。

上下に交互に敷設された電磁石により電子軌道は図中青線のように蛇行運動をする。

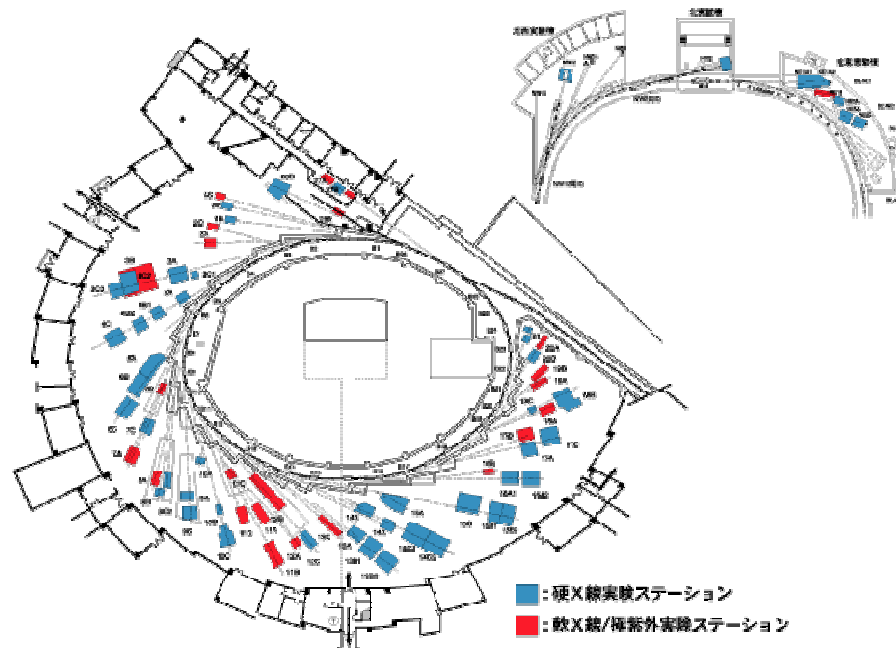


図 3-2 PF のビームライン

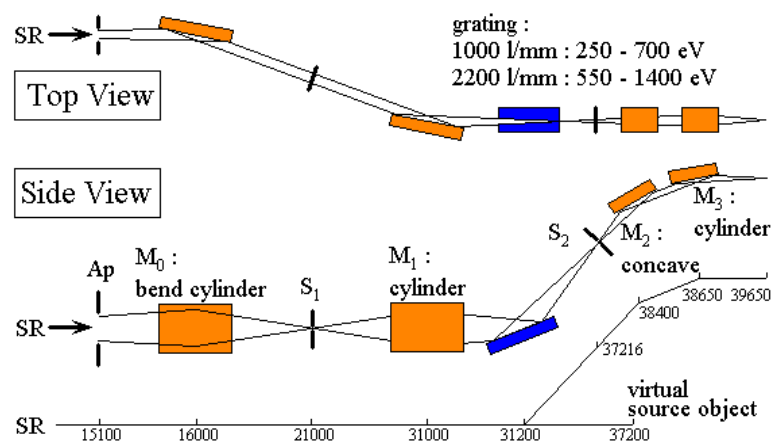


図 3-3 BL-2C の光学系[1]

周長 187m の PF リングを 2.5GeV の電子バンチが周回するのに 624ns かかる。このため電子蓄積リングに電子バンチが 1 つのシングルバンチ運転時は 624ns 間隔(1.6MHz)で光が放出される。シングルバンチ運転は 2007 年現在で年に 3 週間のみである。本論文の Appendix で行った強レーザー場中分子の内殻光電離の実験はシングルバンチ時に行った。放射光の光量を稼ぐため、通常はマルチバンチ運転と呼ばれる電子蓄積リング内に多数の電子バンチを導入したモードで運転される。PF では電子蓄積リングに 2ns 間隔で電子バンチを導入することにより (312 個導入可能のうち 32 個が空)、2ns 間隔 (500MHz)で光が放出される。本論文の第 4 章と 5 章の実験はマルチバンチ運転時に行った。

表 3-1 電子蓄積リング、アンジュレーター、BL-2C の仕様[6]

蓄積リング	電子エネルギー	2.5GeV
	入射電流	450mA
	周長	187m
	ビームエミッタンス	36 nm-rad(105 deg./cell optics)
アンジュレーター	加速周波数	500.1MHz
	ビーム寿命	50 時間
	周期長	6cm
	周期数	60
分光器	K	0.55-2.2
	タイプ	不等間隔回折格子分光器
	エネルギー領域	250-1400eV
	分解能	10000-20000
	光子数	$1 \times 10^{11}$ phs/s/300mA/0.01%BW

## 3.2 光電子・光イオン同時計測運動量画像法

本研究では光電子光イオン多数同時計測運動量画像法(COincidence Velocity Imaging Spectroscopy:CO-VIS)により測定を行った[4]。概略図を図 3-4 に示す。

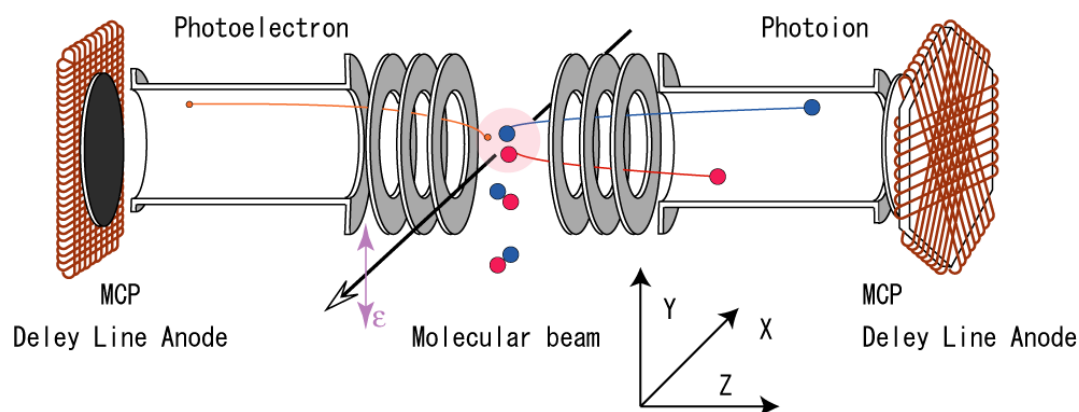


図 3-4.光電子・光イオン同時計測運動量画像法の概略図

### 3.2.1 装置の原理と特徴

図 3-4 の下部から導入された試料ガスは衝突領域において放射光と相互作用する。内殻光電離過程により生成した光電子・光イオンは平行電場により、光電子は左側、光イオンは右側のドリフト領域まで加速される。平行電場とドリフト領域の長さは Wiley-McLaren 条件を満たす[7]。ドリフト領域と引き出し電極の間には 2 枚の収束レンズが設置されている。収束レンズは後述する velocity-mapping[8-10]条件を満たすように電圧印加され荷電粒子を検出器面内に収束させる役割を担う。検出器は Roentdek 社製の 2 次元位置敏感型検出器[11]を用い、光電子検出には DLD80、光イオン検出には HEX80 を用いた。これらの検出器を用いることにより、光イオンは検出器面内での位置(x,y)の情報と光電離イベントの発生（光電子が検出される時間で近似する）から検出されるまでの時間(t)の情報を得ることができる。(x,y,t)の情報から式(3-1)により、光イオンの運動量ベクトルが得られる。

---


$$\begin{aligned}
 P_x &= mx/t \\
 P_y &= my/t \\
 P_z &= qE/V\Delta t
 \end{aligned}
 \tag{3-1}$$

一方光電子は、マルチバンチ運転では飛行時間の情報が得られないため、2次元検出器で得られる位置(x,y)の情報から運動量の検出器面への射影成分を求める。

(3-1)式から求めた解離イオンの運動量を用いると一つの分子から解離生成した分子イオン対を運動量保存則により抽出することが可能となり、さらにそれらと相関のある光電子を抽出することができる。実験手法の特徴をまとめると以下のようなになる。

- Wiley-McLaren type TOF      時間 t の収束性がよい
- Velocity Mapping              位置(xy)の収束性がよい
- Coincidence 測定が可能

次節以降実験装置の各部分(分子線・静電レンズ系・検出器)について詳細に記述する。

### 3.2.2 分子線

[4]で作成した CO-VIS での問題点は衝突領域でのガス濃度の低さであった。そこで分子線の高強度化を目指し、ソースチャンバーと衝突領域の距離の短縮化を行った。

ガス濃度は距離の2乗で減衰するため、できるだけ衝突領域とガスノズルの距離を短くするのが好ましい。しかし一方ソースチャンバーは電氣的にグラウンドであるため、図 3-4 の衝突領域付近の平行電場を歪めてしまう。このため平行電場を保持し、かつガス濃度が高くなるように設計を行った。電場設計については次節で述べる。ソースチャンバーの改良前と後のデザインの比較を表 3-2 に示す。また改良後の図面を図 3-5 に示す。



表 3-2 ガスノズルの改良前と後の仕様

	改良前	改良後
ガスノズルとスキマー上部の距離(mm)	5	5
ガスノズル径( $\mu\text{m}$ )	50	50
スキマー径( $\mu\text{m}$ )	200	400
スキマーの高さ(mm)	19.2	18.3
スキマー下部と衝突領域の距離(mm)	74	35
ガスノズルと衝突領域の距離(mm)	98.2	58.3

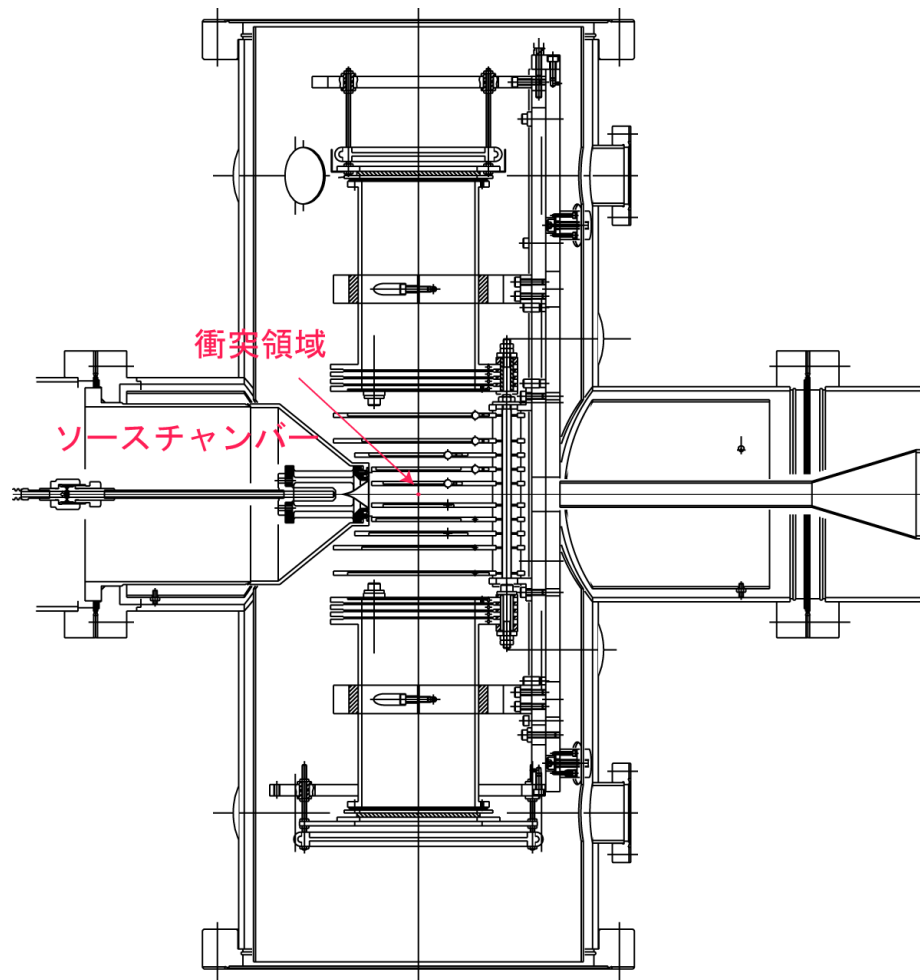


図 3-5 CO-VIS 設計図

---

### 3.2.3 Wiley-McLaren 型 TOF と Velocity Mapping Imaging

本実験装置の特徴は Wiley-McLaren 型 TOF に加え、ドリフト領域の前に収束用レンズを設置している点にある。このレンズに適切な電圧を印加することにより Velocity Mapping 条件[4,9]が満たされる。

衝突領域での分子線ガス濃度の高強度化を目指すため、衝突領域とソースチャンバーの短縮化を行った。ソースチャンバーは電氣的にグラウンドであるため、衝突領域付近の平行電場を歪める恐れがあった。このため平行電場を保持し、かつソースチャンバーと衝突領域の距離が短くなるように、静電場シミュレーションソフト Simion7.0 を用いて静電場シミュレーションを行った。[4]との変更点は平行電場の歪みを抑えるため補償電極を 6 枚から 10 枚にしたことである。図 3-6 に Simion でシミュレーションを行った静電レンズの配置を示す。またこの静電レンズの配置で光電子のトラジェクトリーシミュレーションを行うと、図 3-7 に示すように検出器面上で真円度公差が 0.2mm 以内となった。

放射光のビームプロファイルは左右 1mm 未満であるが、放射光は図 3-4 で x 軸方向に進行するため、x 軸上で光電離イベントが発生する可能性がある。チャンバー中心を設計上の衝突領域と定義しているため、衝突領域と異なる位置で発生した光電子および光イオンは平行電場で加速された後、検出器面上で設計上到達すべき位置と異なる。これは光学の収差に対応する。この収差を無くすため、Lebech 型の Velocity Mapping 条件となるように、平行電場、ドリフト前の 2 枚の静電レンズ、ドリフト管の電圧を決定した。また運動エネルギーの異なる荷電粒子が複数生成する可能性がある場合、それらは単一の静電レンズでは異なった焦点距離を持つ(色収差)。光学では色収差を補正するため、平凸レンズと平凹レンズを組み合わせる。静電レンズでも同様に色収差補正のため 2 枚の静電レンズに極性の異なる電圧を印加した。

また平行電場を生成する補償電極(L1-L6)の電圧は衝突領域からの距離の比を保つ必要がある。つまり(L1=7,L2=17,L3=27,L4=37,L5=55,L6=73)という比が保たれる必要がある。そのため L1 から L6 までの電圧は抵抗分割し、適切な電圧が印加するようにした。

実験で測定したときの典型的な印加電圧は、L6=420,L7=1100,L8=-30,L9=1900V である。

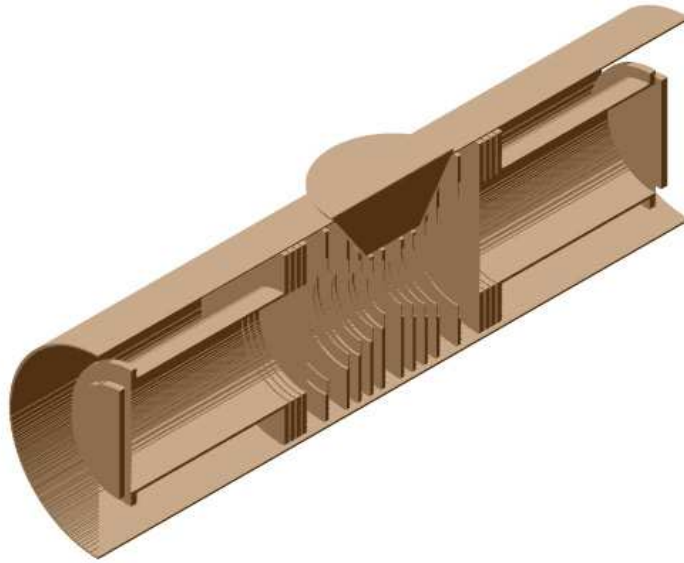


図 3-6.Simion で行った静電レンズの配置

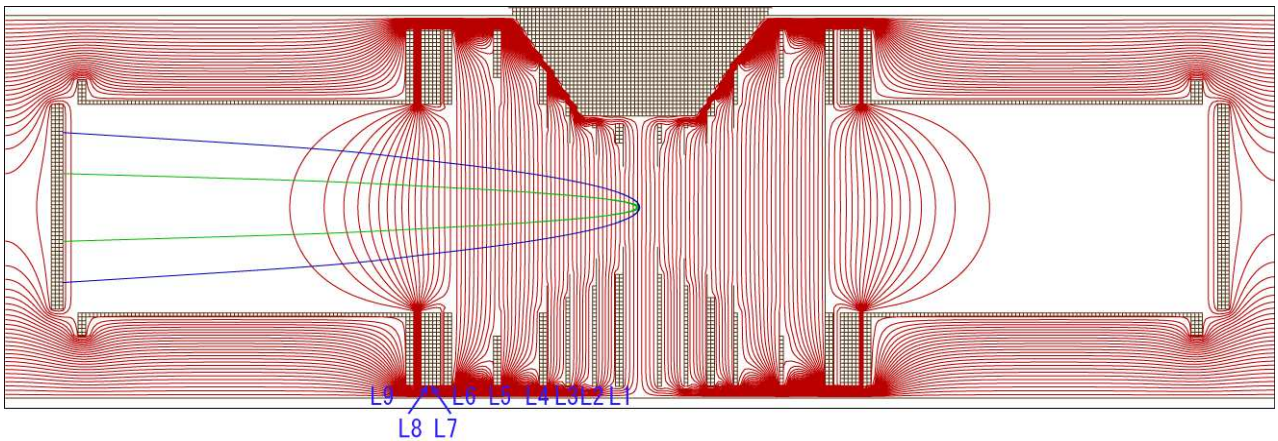


図 3-7. Simion による静電場シミュレーションと光電子のトラジェクトリー計算

### 3.2.4 検出器とデータの蓄積

実験データ蓄積の流れを図 3-8 に示す。検出器（DLD、HEX）により検出された信号は信号増幅回路およびパルス波高選別器を経由した後、時間デジタル変換器により PC に取り込まれる。PC に入力されたデータは Roentdek 社製ソフトウェア CoboldPC によりリスト形式で蓄積される[11]。

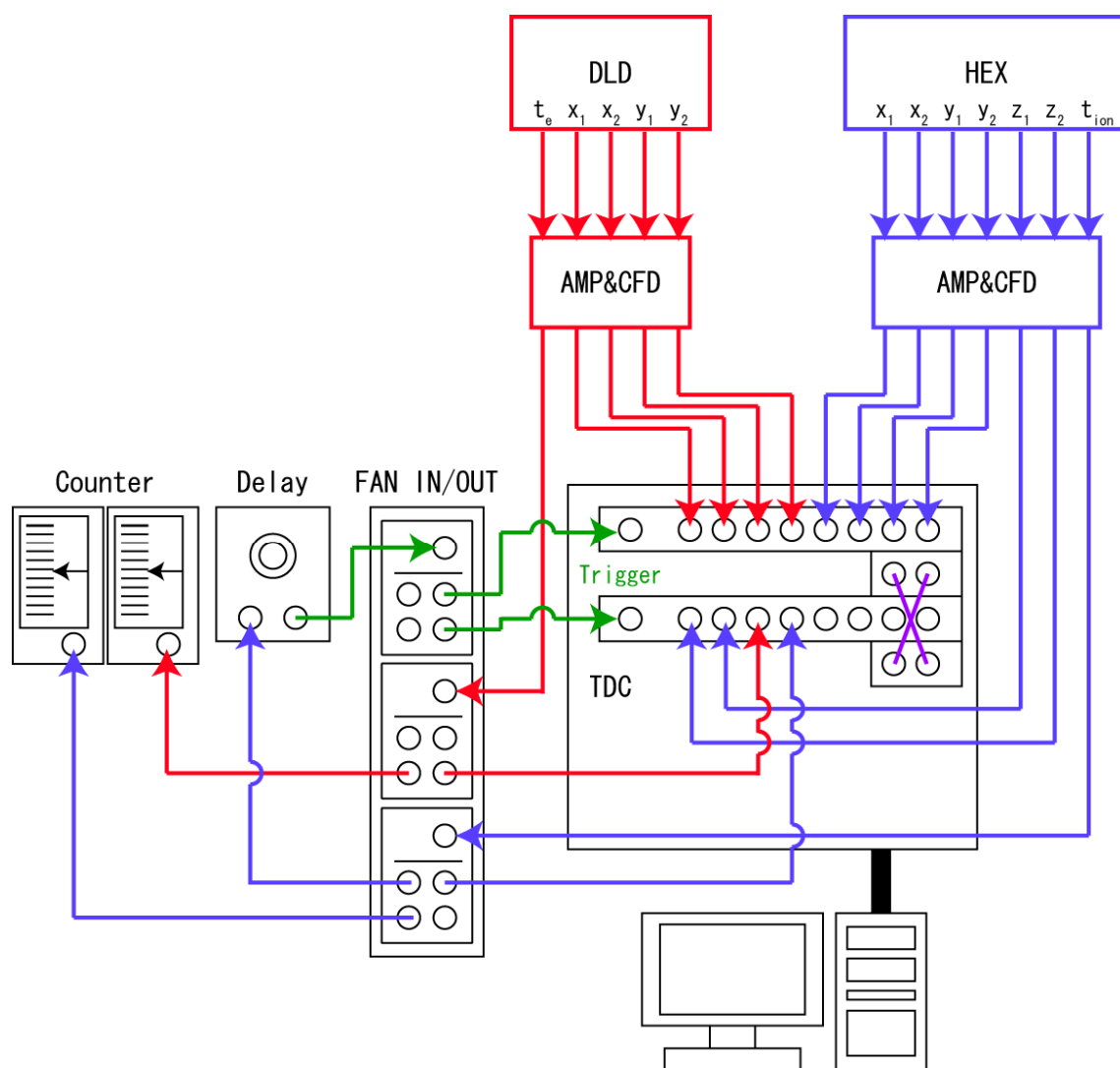


図 3-8 検出システム概略図

赤線：光電子の位置と時間の情報

青線：光イオンの位置と時間の情報

---

## 検出器

検出器には遅延時間型位置敏感検出器である Roentdek 社製 DLD80(DLD)および HEX80(HEX)を用いた。DLD および HEX はマイクロチャンネルプレート(MCP)と遅延時間型アノードで構成される。

### マイクロチャンネルプレート(MCP)

高速の荷電粒子や光が物質表面に衝突すると、多くの 2 次電子が生成する。2 次電子の表面への多段的な衝突で、1 つの粒子が  $10^4$  個まで増幅される。MCP はこのように信号を増幅する直径数十  $\mu\text{m}$  の鉛ガラスの管を束ねた板である。また MCP に高速の荷電粒子や光がその表面上に当たると検出された位置に対応する電子束が増幅される。本研究では Burle 社製の 2 枚の MCP をシェブロン型配置にセットし、2 枚重ねの MCP の前後に電圧印加し、電子束の増幅率を調節する。本実験では 2 枚重ねの MCP の電位差が 2.4kV となるように電圧を印加した。

### 遅延時間型アノード[11]

MCP で増幅された電子束は遅延時間型アノードに検出される。アノードは DLD の場合 2 本、HEX の場合 3 本のアノードからなり、それぞれ図 3-4 で示したような配置で構成されている。MCP から到達した電子束はそれぞれのアノードに衝突し、アノードの両端で電子束が到達する時間を検出する。一本のアノードの両端で電子束を検出するとき、電子束が衝突した位置に比例して、両端で電子束が検出されるまでに時間差が生じる。このことを利用し、両端の信号の時間差から逆にアノード上での荷電粒子の位置を求めるという操作を行うことが可能となる。

DLD の場合、それぞれのアノードの両端に  $x_1, x_2, y_1, y_2$  とラベリングしてあり、光電子検出に用いた。

検出器面上での光電子の位置 (X,Y) とアノードは以下の式で関係づけられる。

$$\begin{aligned} X &= (x_1 - x_2) \times d_x \\ Y &= (y_1 - y_2) \times d_y \end{aligned} \tag{3-2}$$

ここで  $d_x, d_y$  はそれぞれアノードごとの比例定数である。

2本のアノードの場合、信号のデッドタイムが生じるという欠点がある。光イオン検出の場合、同じ  $m/e$  の信号が同時に検出される恐れがあるためデッドタイムのない検出法が望まれる。その対策として本実験では HEX を使用した。HEX は3本のアノードからなり、それぞれのアノードが 60 度になるように設定されている。それぞれアノードには  $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$  とラベルしてある。

光イオンの検出器での位置情報 (X,Y) は以下の関係式により得られる。各アノード上での光イオンの位置の情報 (u,v,w) は(3-3)式からアノードの時間情報( $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$ )を用いて求められる。 $d_x, d_y, d_z$  は比例定数である。

各アノードは 60 度ごとに設置されているため、(3-4)式を用いて検出器での位置情報 (X,Y) に変換される。(3-4)式から3本のアノードのうち、2本のアノードから (X,Y) を求めることがわかる。

$$\begin{aligned} u &= (x_1 - x_2) \times d_x \\ v &= (y_1 - y_2) \times d_y \\ w &= (z_1 - z_2) \times d_z \end{aligned} \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} X_{uv} &= u & X_{uw} &= u & X_{vw} &= v + w \\ Y_{uv} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v) & Y_{uw} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u) & Y_{vw} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) \end{aligned} \quad (3-4)$$

#### 信号増幅器(AMP)・パルス波高選別器(CFD)[11]

アノードの両端で検出された信号は AMP & CFD の役割を担う Roentdek 社製 ATR19(DLD 用)および DLATR(HEX 用)に取り込まれる。1本のアノードは2本のより線から構成されており、2本の間には 40V の電位差が印加してある。これは放射ノイズなどのバックグラウンドノイズを含んだ信号を検出したとき、バックグラウンドノイズは2本ともに検出されるため、差をとることで信号のみを抽出するためである。抽出された信号は増幅された後 CFD で NIM 信号に変換される。

---

## 時間デジタル変換器(TDC)[11]

CFD からの NIM 信号は 2 台の同期した Roentdek 社製 TDC8 を経由し PC に取り込まれる。TDC8 は Roentdek 社製の PCI-Bus TDC8 を用いた。2 台の TDC8 を同期させるために、図 3-8 に示すように synchrononization line に接続した。

一つの TDC には 8 つのチャンネルがあり、DLD のアノードの時間情報( $x_1, x_2, y_1, y_2$ )と HEX のアノードの時間情報( $x_1, x_2, y_1, y_2$ )を取り込んだ。もう一つの TDC には HEX のアノードの時間情報( $z_1, z_2$ )と DLD と HEX の MCP の時間情報( $t_e, t_{ion}$ )を取り込んだ。

HEX の MCP の時間情報( $t_{ion}$ )は ORTEC 社製 FAN-IN/OUT を用い分岐し、実験条件に依存して 0~10  $\mu$ s 程度の遅延を行い、2 つの TDC のトリガー信号とした。

TDC はトリガー信号が入力されてから、一定の時間内(最大で 30  $\mu$ s)に TDC に取り込まれる信号を全て記録する common start モードとトリガーの入力から以前の時間に入力された信号を全て記録する common stop モードがある。本研究では common stop モードで行った。

TDC の動作およびデータの蓄積には Roetdek 社製ソフト CoboldPC を用いた。CoboldPC で得られるデータは LIST MODE FILE (LMF ファイル) という形式のファイルで、イベントごとに時間の情報をバイナリデータとして保存する。

### 3.3 データ処理

COBOLD PC により得られる LMF ファイルは、自作の C 言語解析プログラムを用いて解析を行った。

解析プログラムの内訳は以下のようになっている。

- LMF ファイルのバイナリ形式をアスキー形式に変換。
- 各アノードの時間情報から位置情報にエンコード。
- 光電離イベントに由来する光電子と光イオンの抽出
- 光電子・光イオンのコインシデンス解析
- 光電子と光イオン対のコインシデンス解析

---

## (1) 位置情報の構築

アスキー形式に変換された LMF ファイルからは、イベントごとの TDC に取り込まれた各チャンネルの検出回数とその検出時間が求められる。検出時間は TDC にトリガーのかかった時間が基準となっている。一つのアノードで検出された信号の組み合わせであるという補償を行った後、それぞれのアノードの時間情報から (3-2~4) 式を用いて位置の情報に変換する。

つまり一つのアノードの両端で検出された時間信号の和(TimeSum)は一定であるという判断基準を利用する。

$$\begin{aligned} TimeSum(x) &= x_1 + x_2 - t_{e,ion} \\ TimeSum(y) &= y_1 + y_2 - t_{e,ion} \\ TimeSum(z) &= z_1 + z_2 - t_{ion} \end{aligned} \quad (3-5)$$

(3-5)の判断基準を満たした信号の組み合わせから、(3-2)および(3-4)式を用いて位置情報(XY)を求める。また(3-5)式から TimeSum の値を指定すれば、アノードおよび MCP の時間情報を推定することが可能となる。本研究では MCP の時間情報を再構築することを行った。

## (2) 運動量の構築

(1)で各荷電粒子の位置情報を得ることができた。これらの情報から光電子、光イオンの検出器への運動量の二次元射影画像が得られる。マルチバンチ運転時は光電離イベントの基準信号がないため、光電子の MCP 時間情報を START 信号として光イオンの飛行時間(TOF)を求めた。この操作により光イオンの検出器面上での位置の情報と光電離イベントから検出器に到達するまでの時間の情報を求められる。また TOF で特定のイオンを指定すると自動的にそのイオンとコインシデンスした光電子が指定できる。

光イオンの TOF の情報から放射光の偏光面との関係が求められる。すなわち特定の光イオンの TOF 中心は放射光の偏光面内での情報を保存している。また位置と時間の情報から以下の式を用いて、イオンの運動量のベクトル成分が求められる。

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_x \times mX / t \\ P_y &= \alpha_y \times mY / t \\ P_z &= \alpha_z \times qF \Delta t \\ \Delta t &= t_{0,ion} - t_{ion} \end{aligned} \quad (3-6)$$



ここで  $m$  は指定したイオンの質量であり、 $q$  は電気素量、 $F$  は電場である。また係数 $\alpha$  は検出器面上での光イオンの運動量と光電離で生成した光イオンの運動量との相関係数である。これは光電離で生成した後、平行電場および静電レンズにより光イオンが加速され、軌道が修正されることに由来する。 $t_0$  は指定したイオンの TOF 中心の時間である。

また(3-6)のベクトル情報から以下の関係式で運動量と運動エネルギーが求められる。

$$\begin{aligned} |P| &= \sqrt{(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} \\ E &= \frac{P^2}{2m} \end{aligned} \quad (3-7)$$

また光イオンの角度情報は(3-8)式から求められる。本研究では直線偏光軟 X 線を用いており、図 3-4 に示す実験配置であるため偏光方向と Y 軸が平行となる。そのため偏光面内で偏光方向と光イオンがなす角度を  $\theta$  とし、偏光面外で光イオンとなす角度を  $\phi$  とおくと以下の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} P_x &= |P| \sin \theta \cos \phi \\ P_y &= |P| \cos \theta \cos \phi \\ P_z &= |P| \sin \phi \end{aligned} \quad (3-8)$$

光電子の場合、マルチバンチ運転では光電離イベントを基準とした時間の情報は得られない。そのため、検出器で検出された位置の情報を用いる。つまり偏光面内の情報のみを利用する。また光イオンはさまざまな内殻脱励起過程を経るため、一定の運動エネルギーを持つとは限らない。しかし光電子は励起エネルギーに依存した運動エネルギーを持っているため、検出器面内の情報から偏光面内での光電子の情報を得ることができる。光電子の運動エネルギーは(3-7)式から求められる。偏光方向に対する放出光電子の角度の情報は(3-8)式で  $\phi$  を 0 にしたときの関係式が導かれる。これらの情報から光イオンおよび光電子の角度分布を決定できる。

### (3) コインシデンス解析

コインシデンス解析は、(a)指定した光イオンとコインシデンスした光電子の運動エネルギー、角度分布の決定 (b)指定した光イオン対とコインシデンスした光電子の運動エネルギー、角度分布の決定がある。

(a)については、(2)で作成した TOF を用いイオン種を指定することによりコインシデンスした光電子から運動エネルギーおよび角度分布を抽出できる。

(b)については、(a)と同様に TOF からイオンを指定する。1つの分子から内殻光電離脱励起過程により生成する多価イオンはクーロン爆発によりフラグメントイオンとなる(図 3-9)。そこで本研究では1つのイベントから2つのイオンが同時生成し、運動量保存則を満たすイオン対を抽出した。またそのときコインシデンスした光電子の運動エネルギー角度分布を調べた。さらにイオン対のうちの一つのイオンの角度を指定し、そのときにコインシデンスした光電子の運動エネルギーおよび角度分布を求めた。これが分子座標系での光電子角度分布となる。

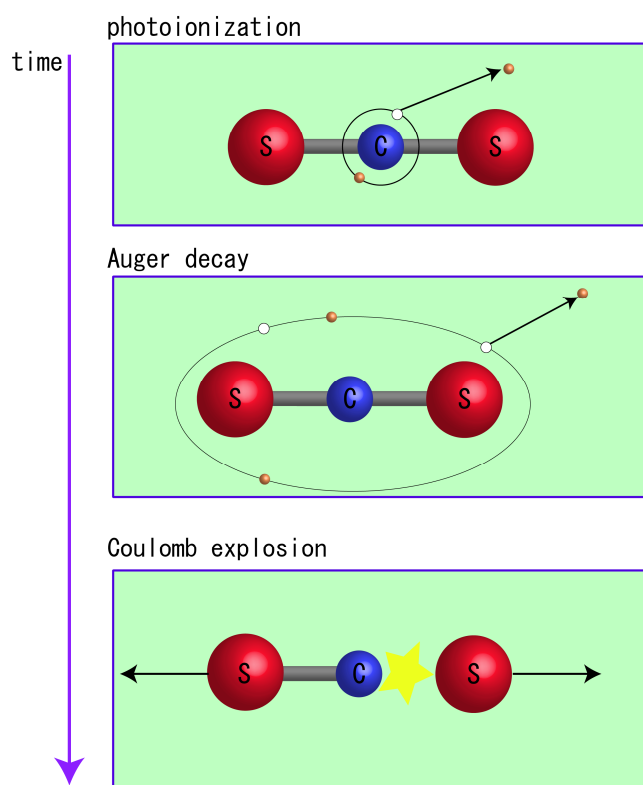


図 3-9.MFPAD の測定原理。

内殻光電離後、Auger 過程で多価イオンが生成。  
多価イオンはクーロン爆発を起こす。

### 3.4 実測例

CO<sub>2</sub> の C1s 光電離の実験結果を例として図 3-10 に示す。図は励起エネルギー322.2eV のときの(a)ランダム配向分子からの光電子の運動量画像、(b)ランダム配向分子から解離生成した O<sup>+</sup>イオンの運動量画像、(c)分子軸と偏光ベクトルが平行なときの光電子の運動量画像を示す。これらの運動量画像から光電子、解離イオンの角度分布を求める。

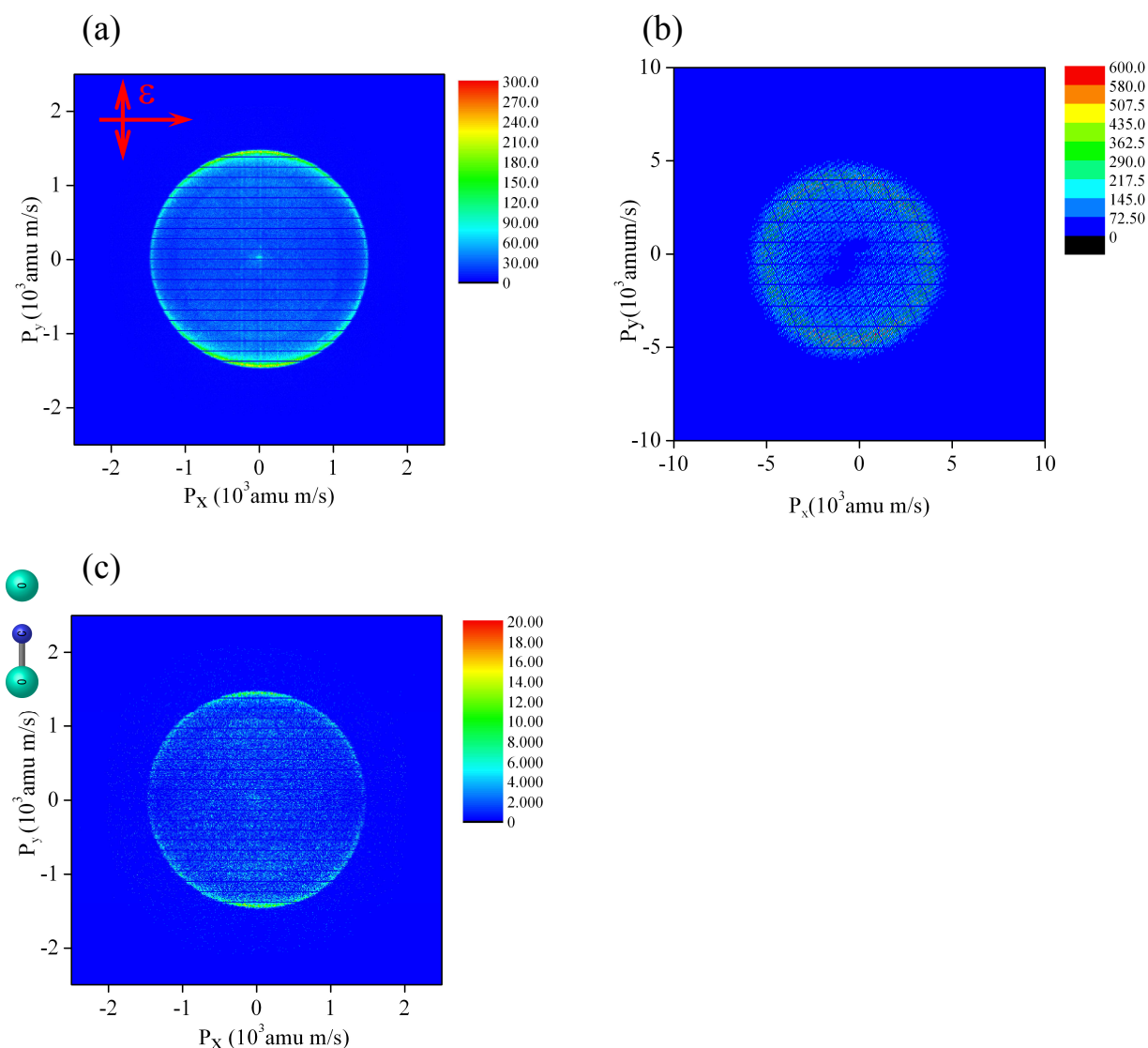


図 3-10.運動量画像の例(励起エネルギー322.2eV、CO<sub>2</sub>)

(a)ランダム配向分子からの光電子の運動量画像(b)O<sup>+</sup>イオンの運動量画像(c)平行配置 MFPAD。矢印は放射光の進行方向と偏光ベクトルを表す。

---

## 参考文献

- [1] M.Watanabe, A.Toyoshima, J.Adachi, A.Yagishita, *Nucl.Instrum.Methods. Phys.Res.A* **467-468**,512(2001)
- [2] M.Watanabe, A.Toyoshima,Y.Azuma,T.Hayaishi,Y.Yan and A.Yagishita, *SPIE*.**3150**,58(1997)
- [3] Y.Yan, and A.Yagishita, KEK Report, **95-9**(1995)
- [4] 穂坂網一、東京大学大学院理学系研究科博士論文(2004)
- [5] 大柳宏之編、“シンクロトン放射光の基礎”、丸善(1996)
- [6] Photon Factory Activity report 2005
- [7] W.C.Wiley and I.H.Mclaren, *Rev.Sci.Instrum*, **26**, 1150(1950)
- [8] D.H.Parker and A.T.J.B.BEppik , *J.Chem.Phys.* **107**,2357(1997)
- [9] M.Lebech, J.C.Houwer, and D.Dowek ,*Rev.Sci.Instrum.***73**,1866(2002)
- [10] ”*Imaging in Molecular Dynamics*”,ed.by B.J.Whitaker,Cambridge Univ Pr (2003)
- [11] Roentdek manual , <http://www.roetdek.com>

---

## 第 4 章

# CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の完全実験

---

### 4.1 序論

CO<sub>2</sub> 分子の光電離ダイナミクスの研究は、実験・理論両面で数多く報告されている [1-10]。これまでに部分断面積測定、光電子の角度分布測定、解離イオンの角度分布測定が行われ、理論計算と比較されてきた。C1s 光電離の部分断面積を図 4-1 に示す [1]。部分断面積の励起エネルギー依存性を見ると、部分断面積は CO<sub>2</sub> の C1s イオン化閾値 ( $h\nu=297.63\text{eV}$ ) より徐々に増加し、イオン化閾値から約 6eV 高い励起エネルギーで 2 電子励起、約 14eV 高い励起エネルギーで形状共鳴に由来する吸収増大を示す。図中には Lucchese らによる Fixed Core Hartree-Fock 計算(FCHF)[2]と Lynch らによる Relaxed Core Hartree-Fock 計算(RCHF)[1]が記されており、いずれの計算も形状共鳴を再現しているが、そのピーク位置・ピーク強度および共鳴幅が再現できていない。

近年放射光光源を含む実験技術の発展に伴い、分子座標系での光電子角度分布測定 (MFPAD) が報告されるようになった。分子座標系での光電子角度分布の記述式には対称性で分離したダイナミカルパラメーターをあらわに含むため、実験結果から対称性で分離したダイナミカルパラメータを決定することができる。Adachi らは CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離で、分子軸と光の電気ベクトルが平行な場合の MFPAD を報告している [3]。彼らの報告では  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移のダイナミカルパラメーターの決定を試みたが、MFPAD の記述式が、遷移行列要素の 2 次関数であり位相差が余弦関数の引数で表されるため、ダイナミカルパラメータの唯一の解を決定する事ができていない。また Saito らは分子軸と光の電気ベクトルが平行、垂直、45 度となるときの MFPAD を報告している [4]。しかし実験結果を Relaxed Core Hartree-Fock with Transition State approximation 計算(RCHF-TS)と比較したのみで、ダイナミカルパラメータの決定を行っていない。MFPAD によるダイナミカルパラメータの決定の問題点は対称性を分離した MFPAD では対称性を分離したダイナミカルパラメータを得ることができるが、対称性の異なるダイナミカルパラメータ同士の関係が求められないという点である。

全てのダイナミカルパラメーターを実験データのみから抽出する研究は光電離の完全実験 [11,12] と呼ばれている。これまで報告されている分子の完全実験の最も優れたアプ

ローチは直線および円偏光による分子座標系での光電子の角度分布測定(MFPAD)である[13-15]。しかしこの手法は光の偏光状態を変えて同じ測定を繰り返す必要があるため、測定時間がかかり簡便でないというデメリットがある。

本研究では直線偏光軟 X 線で多重同時計測運動量画像法により、解離イオン角度分布、光電子角度分布、さまざまな配置の MFPAD の全データからダイナミカルパラメータの決定を行う完全実験の新しいアプローチを開発した。そしてこのアプローチを  $\text{CO}_2$  分子の  $\text{C1s}$  光電離に適用し、形状共鳴における光電離ダイナミクスを第一原理から解明する事を目的とした。また形状共鳴における光電離ダイナミクスの理解のために Time Dependent Density Functional Theory(TDDFT)計算[16]を行った。

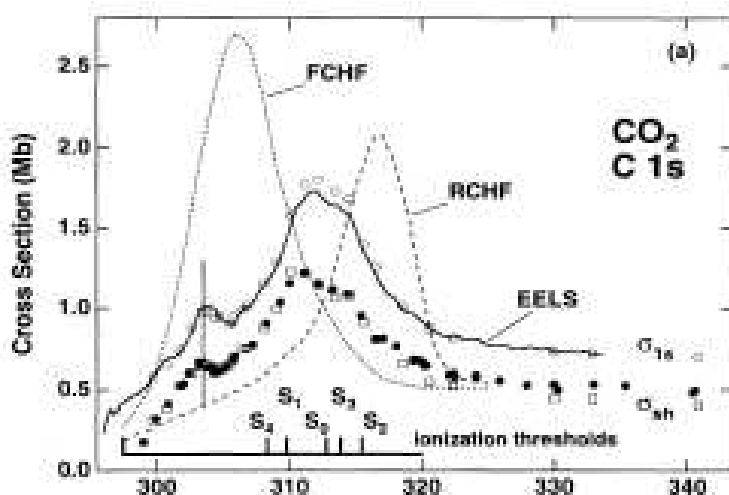


図 4-1.  $\text{CO}_2$  の  $\text{C1s}$  光電離の部分断面積スペクトル[1]

Schmidbauer らによる測定[1]。白丸が  $\text{C1s}$  光電離吸収スペクトル  
黒、白四角が  $\text{C1s}$  光電離の部分断面積。実線は Hitchcock らによる EELS。  
点線は FCHF[2]、粗い点線は RCHF 計算結果。

---

## 4.2 実験方法

実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所(IMSS)・放射光科学研究施設(Photon Factory)の 2.5GeV 電子蓄積リングに設置された直線偏光アンジュレータースームライン BL2C で行った[17-19]。実験方法は多重同時計測運動量画像法(CO-VIS)である(第 3 章参照)。不等間隔平面回折格子分光器により単色化されたアンジュレータースーム光は  $\text{CO}_2$  分子の超音速分子線と衝突領域で相互作用する。遅延時間型 2 次元位置敏感型検出器は、アンジュレータースーム光の進行方向と偏光方向で規定される偏光面と垂直な軸上で相対する方向に、偏光面と検出面が平行になるように設置されている。内殻光電離過程で生成した光電子・光イオンは偏光面と垂直な方向に電圧印加された平行電場により互いに反対方向に加速され検出器に到達する。光イオンの運動量は光イオンが到達した検出器面上の位置および到達時間から得る。また光電子の運動量の偏光面への射影成分は、光電子が到達した検出器面上の位置から得る。

---

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 解離イオンの角度分布

Cl<sub>s</sub> 光電離で CO<sup>+</sup>イオンと O<sup>+</sup>イオンが同時生成したイベントを抽出した。放出される O<sup>+</sup>イオンの運動量ベクトルと直線偏光軟 X 線の電気ベクトルとのなす角度 $\theta'$ の関数として、検出される O<sup>+</sup>イオン信号強度を求め、解離イオンの角度分布を決定した。

直線偏光による解離イオンの角度分布は以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_{ion}} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \theta')) \quad (4-1)$$

図 4-2 に極座標表示で表した O<sup>+</sup>イオンの角度分布を示す。黒丸が実験値である。図中の赤線は(4-1)式を用いたフィッティングカーブである。また青線は Stener らによる TDDFT 計算[16]を示す。励起エネルギー 312.6eV 以外では TDDFT 計算との一致がよくない。実験により求めた解離イオン角度分布の非対称パラメーター $\beta_{ion}$ の励起エネルギー依存性を図 4-3 および表 4-1 に示す。図 4-3 には Adachi らによる実験結果[3]を白丸で付記した。Adachi らの実験結果と本研究の結果は一致がよい。また Stener らによる TDDFT 計算の結果[16]を青線で McKoy らによる Relaxed Core Hartree-Fock with Transition State approximation(RCHF-TS)の結果[4]を黄線で示した。理論計算は非対称パラメーターの値を過大評価している。

解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{ion}$ は遷移行列要素 $d_{\ell\lambda}$ を用いて、以下の式で記述される。

$$\beta_{ion} = \sum_{\ell} \frac{2(d_{\ell\sigma}^2 - d_{\ell\pi}^2)}{(d_{\ell\sigma}^2 + 2d_{\ell\pi}^2)} \quad (4-2)$$

$\beta_{ion}$ は-1 から 2 までの値を示す。 $\beta_{ion}$ が正の場合、 $d_{\ell\pi}$ より $d_{\ell\sigma}$ が大きい、つまり $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移が支配的である事を示す。 $\beta_{ion}$ が負の場合は、逆に $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移が支配的であることを示す。0 の場合は $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移と $\sigma \rightarrow \pi$ 遷移が等しいことを示す。図 4-3 では TDDFT、RCHF-TS とともに $\sigma \rightarrow \sigma$ 遷移を過大評価していることを示す。



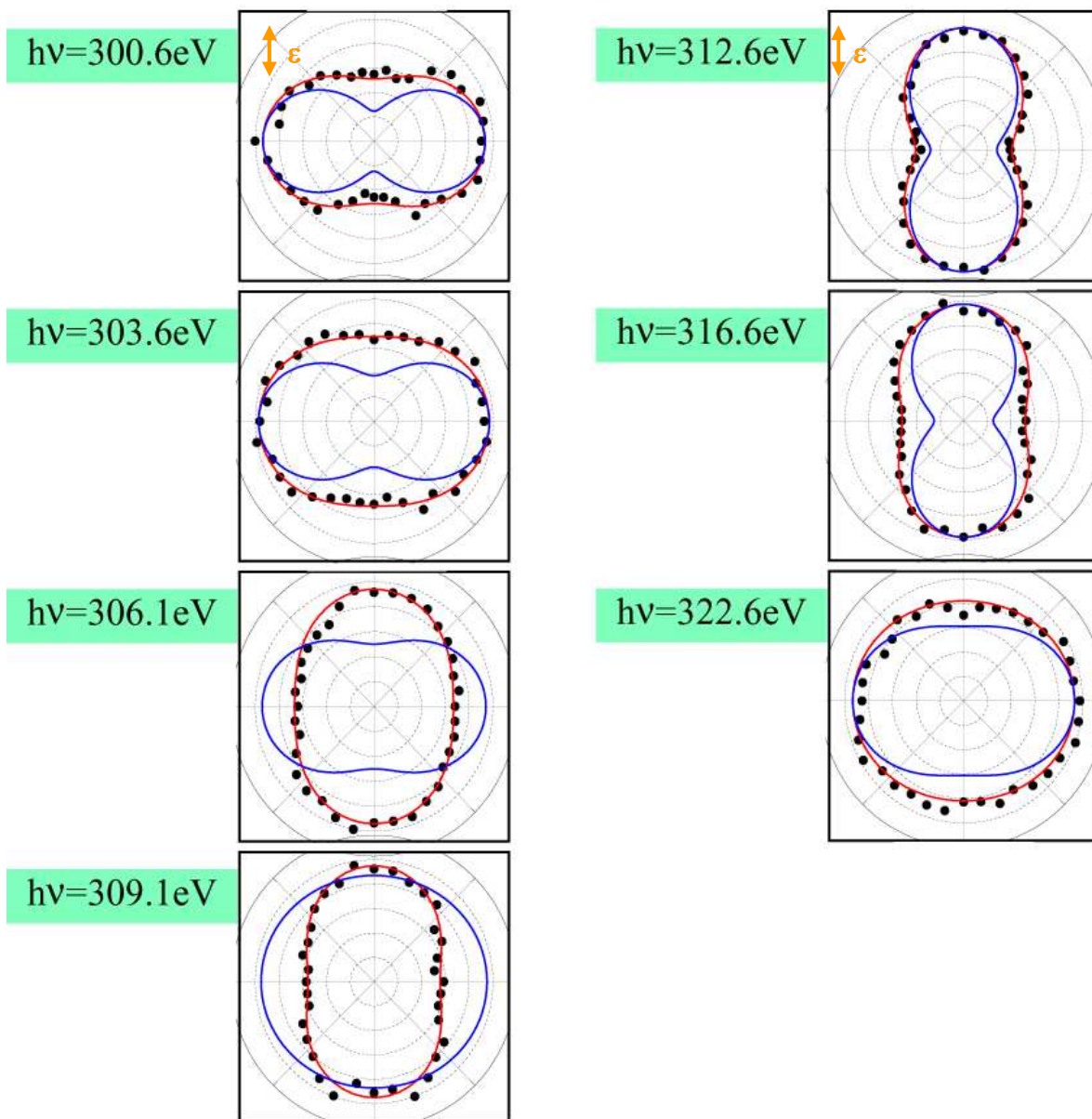


図 4-2. C1s 光電離の解離イオンの角度分布

黒点が測定結果。信号の積分範囲は偏光面内に $\pm 10$ 度、偏光面外に $\pm 20$ 度。赤線がフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算[16]。それぞれ最大の強度を 1 に規格化してある。

表 4-1. C1s 光電離の解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{\text{ion}}$

photon energy(eV)	$\beta_{\text{ion}}$
300.6	$-0.36 \pm 0.02$
303.6	$-0.21 \pm 0.01$
306.1	$0.24 \pm 0.02$
309.1	$0.38 \pm 0.02$
312.6	$0.66 \pm 0.02$
316.6	$0.46 \pm 0.02$
322.6	$-0.09 \pm 0.02$

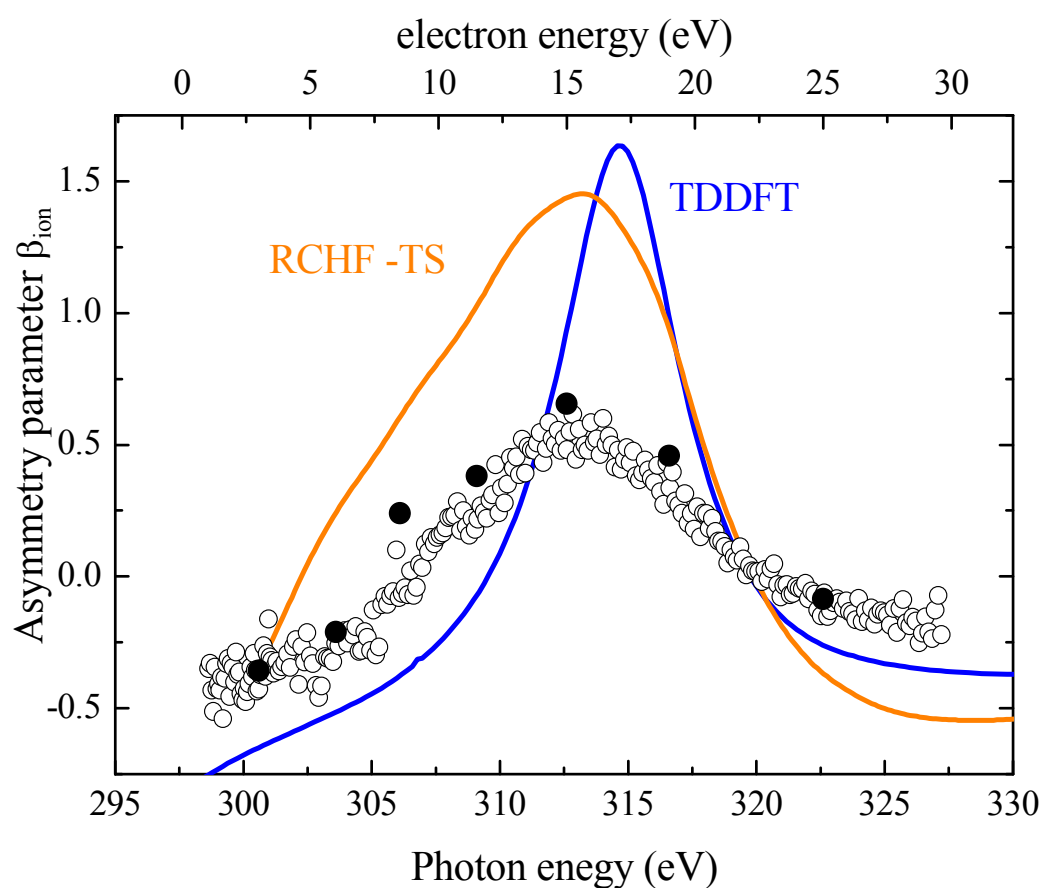


図 4-3. C1s 光電離の解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{\text{ion}}$   
 黒丸が本研究。白丸が Adachi ら[3]。青線は TDDFT 計算[16]。  
 黄線は RCHF-TS 計算[4]。

---

### 4.3.2 光電子の角度分布

放出される光電子と直線偏光軟 X 線の電気ベクトルのなす角度 $\theta'$ の関数として、検出される光電子の信号強度を求め、光電子の角度分布を決定した。

直線偏光によるランダム配向分子からの光電子の角度分布は以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_e} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_e P_2(\cos \theta')) \quad (4-3)$$

図 4-4 に極座標表示で表したランダム配向 CO<sub>2</sub> 分子の Cls 光電子の角度分布を示す。赤線はフィッティングカーブを示し、青線は Stener らによる TDDFT 計算[16]を示す。励起エネルギー316.6eV 以外では TDDFT 計算と一致がよい。

(4-3) 式を用い、ランダム配向分子の光電子の角度分布から非対称パラメーター $\beta_e$ を決定した。図 4-5、表 4-2 に本研究で決定した $\beta_e$ の励起エネルギー依存性を示す。図 4-5 で黒丸は本研究で決定した $\beta_e$ を示し、Schmidbauer らによる報告[1]を白丸で、Truesdale らの報告[6]を三角で示した。3 重コインシデンス測定を行った際のバックグラウンド成分を差し引くと、 $\beta_e$ は黒丸の値を示し、全体的に Schmidbauer ら、Truesdale らの測定値より大きな値を示す。

また理論計算として、TDDFT[16]を青線で RCHF[1]を緑線で FCHF[2]を赤線で示した。 $\beta$ の励起エネルギー依存性はいずれの計算結果も実験結果を定性的に再現している。

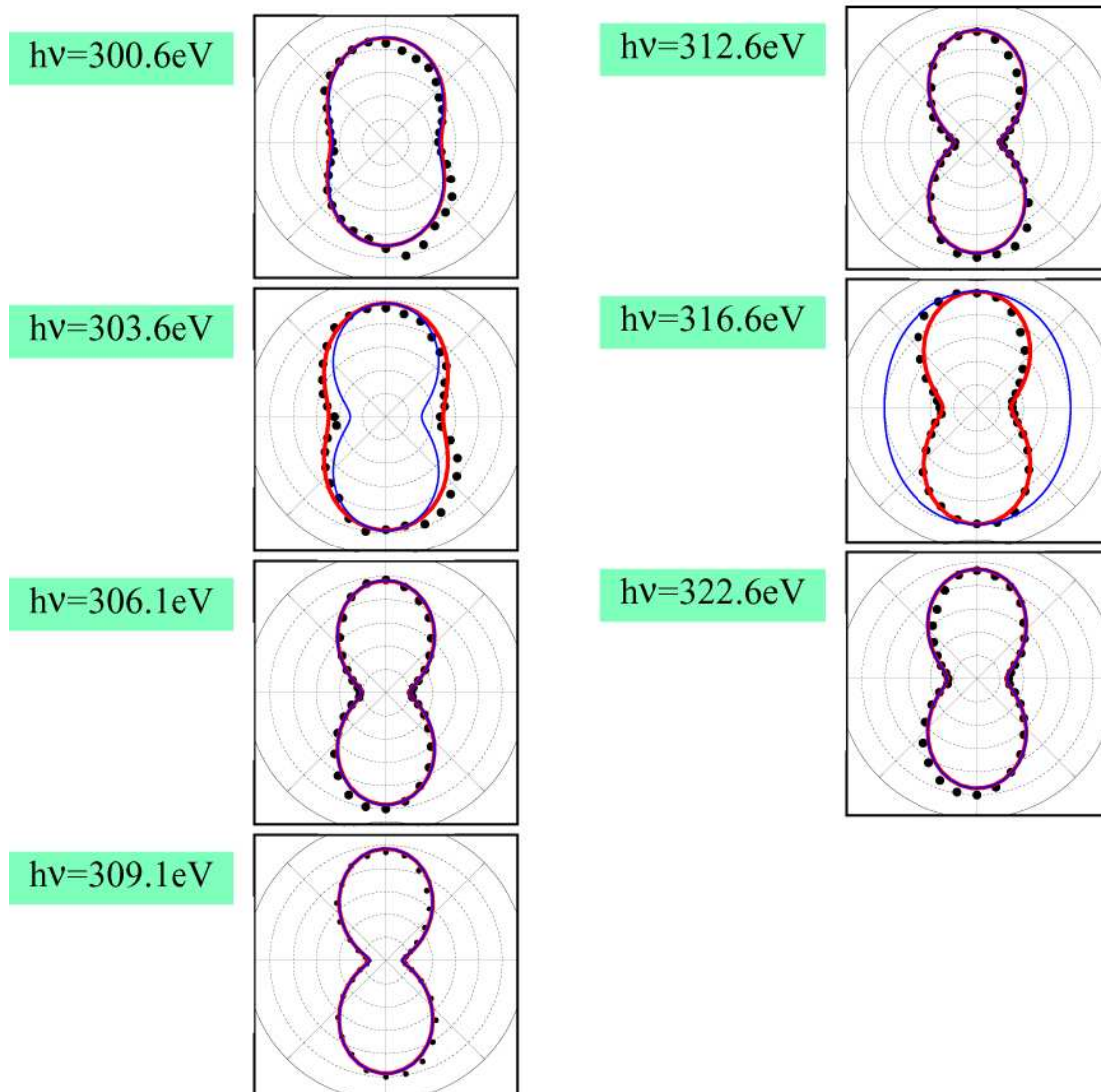


図 4-4. C1s 光電離の光電子の角度分布

黒点が測定結果。信号の積分範囲は偏光面内に $\pm 10$ 度、偏光面外に $\pm 20$ 度。赤線がフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算[16]。それぞれ最大の強度を 1 に規格化してある。

表 4-2. C1s 光電離の光電子の非対称パラメーター $\beta_e$

photon energy(eV)	$\beta_e$
300.6	$0.46 \pm 0.03$
303.6	$0.49 \pm 0.03$
306.1	$1.10 \pm 0.03$
309.1	$1.32 \pm 0.03$
312.6	$1.08 \pm 0.05$
316.6	$0.89 \pm 0.03$
322.6	$0.95 \pm 0.03$

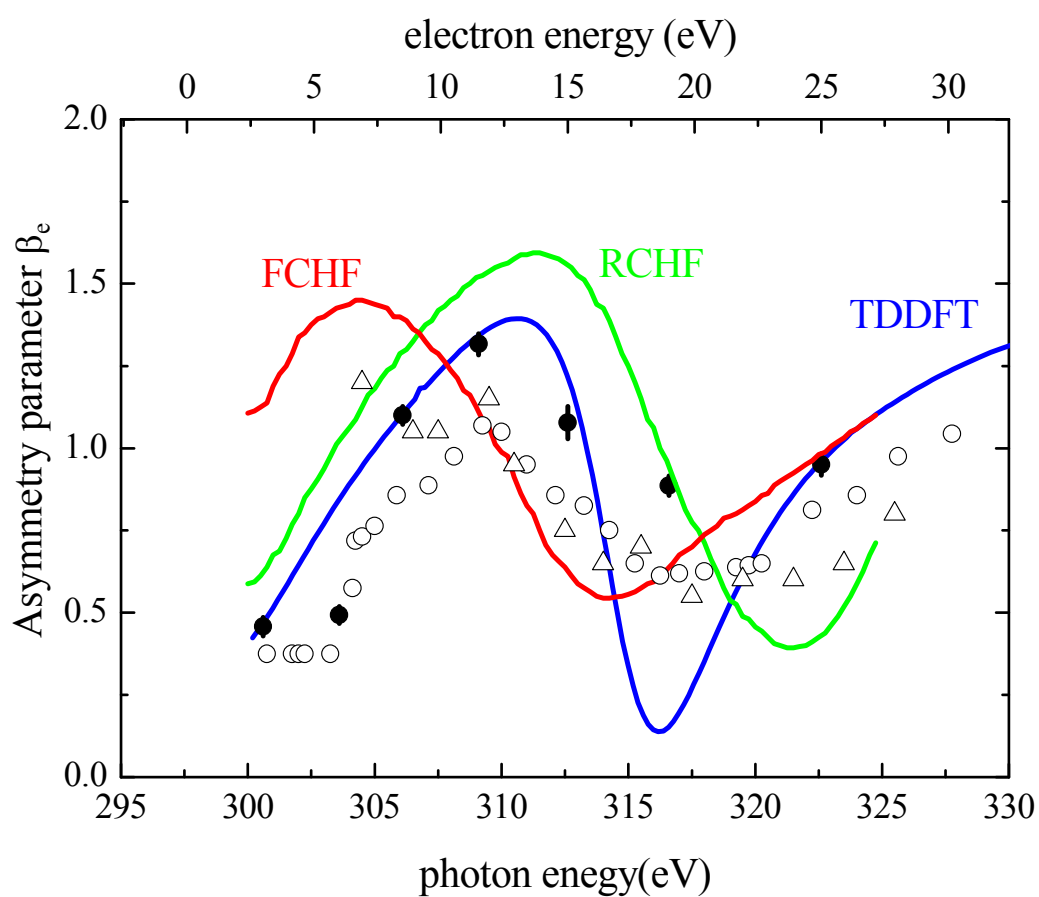


図 4-5. C1s 光電離の光電子の非対称パラメーター $\beta_e$

黒丸と四角は本研究の測定値。白丸は Schmidbauer ら[1]、三角は Truesdale ら[6]

#### 4.3.4 分子座標系における光電子の角度分布(MFPAD)

CO<sub>2</sub>分子の C1s 光電離過程において同時生成する CO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>イオン対および C1s 光電子の 3 重コインシデンス測定を行った。光の偏光面内において O<sup>+</sup>イオンと光の進行方向のなす角度を B とした。O<sup>+</sup>イオンから見た光電子の放出角度θの関数として、検出される光電子の信号強度を求め、分子座標系での光電子角度分布 (MFPAD) を決定した。図 4-6 に MFPAD の極座標表示を示す。左から順に分子軸と光の進行方向のなす角度 B が(a) 90° のとき(平行配置 MFPAD)、(b) 45° のとき(45 度配置 MFPAD)、(c) 0° のとき(垂直配置 MFPAD)の MFPAD を示す。

MFPAD は以下の式で記述される。

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

(4-4)式により MFPAD にフィッティングした結果を図 4-6 の赤線で示した。青線は Stener らによる TDDFT 計算[16]を示す。

分子軸と光の進行方向が垂直なときの MFPAD( 図 4-6(a))では、理論計算は励起エネルギーが低い領域(hv=300.6, 303.6eV)では分子軸に垂直な方向の光電子角度分布が再現できておらず、高い領域(hv=312.6, 316.6eV)では実験結果には見られない複数の節が存在する。分子軸と光の進行方向が平行なときの MFPAD( 図 4-6(c)) では TDDFT は電気ベクトル方向に対する強度が異なる。特に励起エネルギーが 312.6eV を超えると、電気ベクトルの方向に実験結果には見られない強度を示す。分子軸と光の進行方向が 45 度のときの MFPAD( 図 4-6(b)) では、TDDFT 計算の結果は励起エネルギーが低い領域(hv<312.6eV)では極大と極小の数が実験結果と一致しているが、励起エネルギーが高くなるにつれて極大と極小の数が増え、実験結果と一致しない。



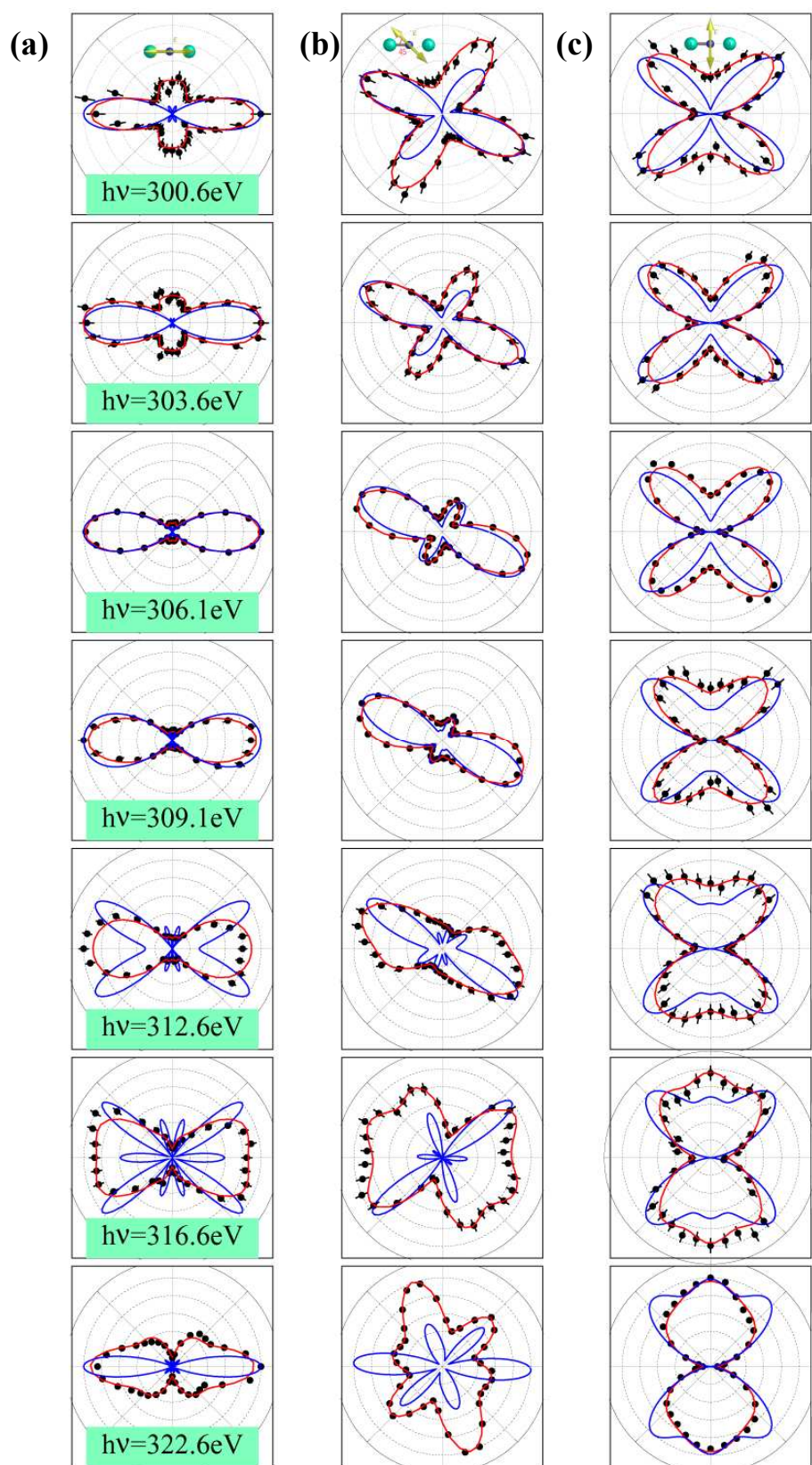


図 4-6. C1s 光電離の分子座標系からの光電子角度分布 MFPAD

分子軸と光の進行方向（電気ベクトルと垂直）のなす角度が(a)90 度(b)45 度(c)0 度のときの MFPAD。黒点が測定値で、積分範囲は偏光面内に $\pm 10$  度、偏光面外に $\pm 20$  度。赤線はフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算[16]。それぞれ最大の強度は 1 に規格化。

#### 4.3.5 遷移行列要素および位相差の決定

CO<sub>2</sub> 分子の C1s 軌道は  $2\sigma_g$  軌道であるので、光学遷移の選択則により軌道角運動量  $l$  の分子軸への射影成分  $\lambda$  は  $\sigma, \pi$  が許容となる。また始状態が gerade 対称性であるため、パリティの制約から終状態の光電子の波動関数を 1 中心部分波展開したときの各部分波は ungerade 対称性となる。そのため部分波の軌道角運動量  $l$  は奇数のみで記述される。部分波展開の軌道角運動量  $l$  は分子に対してはよい量子数ではないため厳密には無限まで取る必要がある。しかし実際には部分波展開の収束性が非常によいため、有限の  $l$  で打ち切ることができる。各励起エネルギーで実験から求めた平行配置 MFPAD、垂直配置 MFPAD に対し、10 次および 14 次までの偶数の Legendre 多項式でそれぞれフィッティングを行い、10 次の Legendre 多項式の係数 A10 の収束性を調べた。0 次の Legendre 多項式の係数 A0 は 1 に規格化した。表 4-3 に励起エネルギーの 322.2eV のときのフィットの係数を示す。表中の(a)は平行配置 MFPAD、(b)は垂直配置 MFPAD に対するフィットで上段が 10 次まで、下段が 14 次までの偶数の Legendre 多項式でのフィットの係数を示す。A10 が A0 に対し(a)では 8.5%で(b)では 10%となり、収束しているのが確認できた。Legendre 多項式の係数と軌道角運動量  $l$  の関係は後述するが、この収束性から最大の軌道角運動量を  $l=5$  とした。上記の近似のもとで、電気双極子近似の枠内で遷移行列要素の比と位相差の決定を行った。以下に解析の手続きを示す。

- $l\sigma$  部分波の遷移行列要素の比および位相差の決定 (2組の解)
- $l\pi$  部分波の遷移行列要素の比および位相差の決定 (2組の解)
- $p\sigma$  部分波 に対する  $p\pi$  部分波の遷移行列要素の比の決定
- $p\sigma$  部分波 に対する  $p\pi$  部分波の位相差の決定 (16組の解)
- 複数解から物理的意味のある解を抽出

この手続きに従い、一例として励起エネルギー316.6eV のときの実験結果の解析を行う。

表 4-3. 励起エネルギー316.6eV での(a)平行配置 MFPAD(b)垂直配置 MFPAD に対する L 次の偶数の Legendre 多項式でのフィッティング係数。

	A2	A4	A6	A8	A10	A12	A14
(a)	0.993	-0.0689	0.547	0.087	0.085	-	-
	0.993	-0.0682	0.548	0.090	0.100	-0.039	0.011
(b)	-0.591	-0.151	-0.176	0.030	0.005	-	-
	-0.591	-0.151	-0.176	0.031	0.010	-0.003	-0.011



### a. $\ell\sigma$ 部分波 の遷移行列要素の比および位相差の決定

(4-4)式に  $B=90^\circ$  を代入すると平行配置 MFPAD は以下の Legendre 多項式で記述できる。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=90, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step2}}}^{10} \left[ \sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 - \sqrt{2} A_{L0}^2) P_L(\cos\theta) \right] \quad (4-5)$$

$P_L$  は Legendre の多項式である。

$p\sigma$ 部分波 に対する  $f\sigma, h\sigma$ 部分波 の遷移行列要素の比( $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$ と  $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ )および位相差( $\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}$ と $\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}$ ) を求める際は Legendre の多項式の係数は(4-6)式のようにまとめて  $A_L$  と書き直し、実験データに非線形最小二乗フィットを行う。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=90, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} \propto \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step2}}}^{10} Q_L A_L P_L(\cos\theta) \quad (4-6)$$

$\sigma \rightarrow \sigma$  の平行遷移の場合、係数  $A_L$  は遷移行列要素  $d_{\ell\sigma}$  と位相差  $\delta_{\ell\sigma} - \delta_{\ell'\sigma}$  から構成され、以下のように表される。

$$\begin{aligned} A_0 &= d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{h\sigma}^2 \\ A_2 &= 2d_{p\sigma}^2 + \frac{4}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{50}{39}d_{h\sigma}^2 - 6\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ &\quad - \frac{100}{3\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 10\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ A_4 &= \frac{18}{11}d_{f\sigma}^2 + \frac{18}{13}d_{h\sigma}^2 - 8\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\ &\quad - \frac{360}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 10\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ A_6 &= \frac{100}{33}d_{f\sigma}^2 + \frac{80}{51}d_{h\sigma}^2 + 12\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ A_8 &= \frac{490}{247}d_{h\sigma}^2 - \frac{112}{13}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ A_{10} &= \frac{15876}{4199}d_{h\sigma}^2 \\ 256A_0 - 128A_2 + 96A_4 - 80A_6 + 70A_8 - 63A_{10} &= 0 \end{aligned} \quad (4-7)$$

また、(4-6)式では検出器の取込み立体角補正（L 次の Legendre 多項式に対する減衰因子  $Q_L$ ）を考慮に入れるため、以下の関係式を用いた。

$$Q_L = \frac{\int_{\phi_{\min}}^{\phi_{\max}} d\phi \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} P_L(\cos\theta) \sin\theta d\theta}{\int_{\phi_{\min}}^{\phi_{\max}} d\phi \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \sin\theta d\theta} \quad (4-8)$$

(4-6)式を用い  $A_0=1$  とし非線形フィットした結果を図4-7に示す。また求めた  $p\sigma$  部分波に対する  $f\sigma, h\sigma$  部分波の遷移行列要素の比および位相差を表4-4に記す。(4-7)式で位相差は全て余弦関数の引数であるので、位相差は正負の符号がともに解となる。その結果、各々の遷移行列要素の比の組（ $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$  と  $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$  のセット）に対し、位相差の組（ $\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}$  と  $\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}$ ）が2種類存在し、独立な解の組が合計で4組となる。

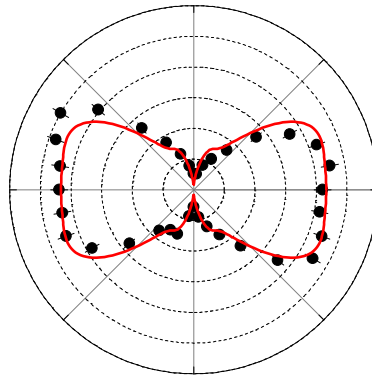


図 4-7 C1s 光電離の平行配置 MFPAD( $h\nu=316.6\text{eV}$ )

黒点は実験値。赤線は実験データに対し、式(4-6)によるフィッティングカーブ。

表 4-4. C1s 光電離の  $\ell\sigma$  部分波の遷移行列要素の比および位相差 ( $h\nu=316.6\text{eV}$ )

$d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$	$d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$	$\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}(\text{radian})$	$\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}(\text{radian})$
$1.01 \pm 0.16$	$0.48 \pm 0.15$	$\pm 1.77 \pm 0.08$	$\pm 2.79 \pm 0.16$
$0.41 \pm 0.08$	$0.36 \pm 0.08$	$\pm 1.68 \pm 0.09$	$\pm 1.72 \pm 0.07$

## b. $\ell\pi$ 部分波の遷移行列要素の比および位相差の決定

(4-4)式に  $B=0^\circ$  を代入すると、垂直配置 MFPAD は以下の Legendre の多項式で記述できる。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=0, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step2}}}^{10} \left[ 2\sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) P_L(\cos\theta) \right] \quad (4-9)$$

$p\pi$ 部分波に対する  $f\pi, h\pi$ 部分波 の遷移行列要素の比 ( $d_{f\pi}/d_{p\pi}$ と  $d_{h\pi}/d_{p\pi}$ ) および位相差 ( $\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}$ と $\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi}$ ) の決定には Legendre の多項式の係数を(4-10)式のようにまとめて  $C_L$  と書き直し、検出器の取込み立体角補正も考慮に入れ、実験データに非線形最小二乗フィットを行う。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=0, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} \propto \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step2}}}^{10} Q_L C_L P_L(\cos\theta) \quad (4-10)$$

$\sigma \rightarrow \pi$ の垂直遷移の場合、係数  $C_L$  は遷移行列要素  $d_{\ell\pi}$  と位相差  $\delta_{\ell\pi} - \delta_{\ell'\pi}$  から構成され、以下のように表される。

$$\begin{aligned} C_0 &= d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + d_{h\pi}^2 \\ C_2 &= -d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + \frac{15}{13} d_{h\pi}^2 - 6\sqrt{\frac{2}{7}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}) - 10\sqrt{\frac{10}{77}} d_{f\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ C_4 &= \frac{3}{11} d_{f\pi}^2 + \frac{12}{13} d_{h\pi}^2 + 6\sqrt{\frac{2}{7}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) \\ &\quad - \frac{6}{13} \sqrt{\frac{110}{7}} d_{f\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) + 6\sqrt{\frac{5}{11}} d_{p\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi}) \\ C_6 &= -\frac{25}{11} d_{f\pi}^2 + \frac{8}{17} d_{h\pi}^2 - 6\sqrt{\frac{5}{11}} d_{p\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi}) \\ C_8 &= -\frac{98}{247} d_{h\pi}^2 + \frac{28}{13} \sqrt{\frac{70}{11}} d_{f\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ C_{10} &= -\frac{13230}{4199} d_{h\pi}^2 \\ C_0 + C_2 + C_4 + C_6 + C_8 + C_{10} &= 0 \end{aligned} \quad (4-11)$$

(4-10)式を用いて  $C_0=1$  とし、フィットした結果を図 4-8 に示す。また求めた  $p\pi$  部分波に対する  $f\pi, h\pi$  部分波の遷移行列要素の比および位相差を表 4-5 に記す。(4-11)式で位相差は全て余弦関数の引数であるので、位相差は正負の符号がともに解となる。その結果、各々の遷移行列要素の比の組 ( $d_{f\pi}/d_{p\pi}$  と  $d_{h\pi}/d_{p\pi}$  のセット) に対し、位相差の組 ( $\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}$  と  $\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi}$ ) が 2 種類存在し、独立な解の組が合計で 4 組となる。

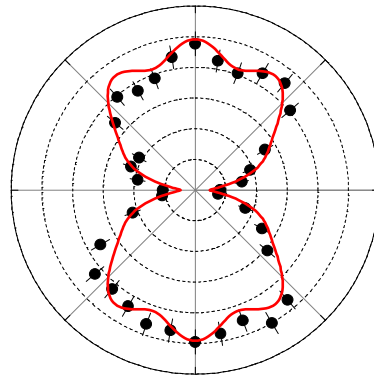


図 4-8. C1s 光電離の垂直配置 MFPAD( $h\nu=316.6\text{eV}$ )  
黒丸は実験値。赤線は(4-10)式によるフィッティングカーブ。

表 4-5. C1s 光電離の  $\ell\pi$  部分波の遷移行列要素の比および位相差 ( $h\nu=316.6\text{eV}$ )

$d_{f\pi}/d_{p\pi}$	$d_{h\pi}/d_{p\pi}$	$\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}(\text{radian})$	$\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi}(\text{radian})$
$0.93 \pm 0.08$	$0.45 \pm 0.09$	$\pm 1.30 \pm 0.05$	$\pm 2.70 \pm 0.10$
$0.19 \pm 0.05$	$0.34 \pm 0.06$	$\pm 2.38 \pm 0.20$	$\pm 1.50 \pm 0.05$

### c. $p\sigma$ 部分波に対する $p\pi$ 部分波の遷移行列要素の比の決定

解離イオン角度分布における非対称パラメーター $\beta_{ion}$ は以下の式で記述できる。

$$\beta_{ion} = \sum_{\substack{\ell=1 \\ step2}}^5 \frac{2(d_{\ell\sigma}^2 - d_{\ell\pi}^2)}{(d_{\ell\sigma}^2 + 2d_{\ell\pi}^2)} = \frac{2 \left[ 1 - \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \left\{ \frac{1 + \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2}{1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2} \right\} \right]}{\left[ 1 + 2 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \left\{ \frac{1 + \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2}{1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2} \right\} \right]} \quad (4-12)$$

励起エネルギー316.6eV では解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{ion}$  は $\beta_{ion}=0.46 \pm 0.02$ である。この値を(4-12)式の左辺に代入し、 $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ を求める。ただし、 $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$ と $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ のセットと $d_{f\pi}/d_{p\pi}$ と $d_{h\pi}/d_{p\pi}$ のセットはそれぞれ2組ずつあるので、合計で4組の解の候補が得られる。(4-12)式を用いて得られた $p\sigma$ に対する遷移行列要素の比の組を表4-6に記す。

表 4-6. C1s 光電離( $h\nu=316.6\text{eV}$ )の  $p\sigma$  部分波に対する遷移行列要素の比の組

	$d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$	$d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$	$d_{p\pi}/d_{p\sigma}$	$d_{f\pi}/d_{p\pi}$	$d_{h\pi}/d_{p\pi}$
(a)	$1.01 \pm 0.16$	$0.48 \pm 0.15$	$0.76 \pm 0.07$	$0.70 \pm 0.09$	$0.34 \pm 0.07$
(b)	$1.01 \pm 0.16$	$0.48 \pm 0.15$	$1.02 \pm 0.08$	$0.19 \pm 0.05$	$0.34 \pm 0.06$
(c)	$0.41 \pm 0.08$	$0.36 \pm 0.08$	$0.58 \pm 0.03$	$0.53 \pm 0.05$	$0.26 \pm 0.05$
(d)	$0.41 \pm 0.08$	$0.36 \pm 0.08$	$0.77 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.04$	$0.26 \pm 0.04$

#### d. $p\sigma$ 部分波に対する $p\pi$ 部分波の位相差の決定

ランダム配向分子からの光電子の角度分布の非対称パラメータ $\beta_e$ は $d_{\ell\lambda}$ と $\delta_{\ell\lambda}$ で以下のように記述される。

$$\begin{aligned}
 \beta_e = & \left[ 2 / 15015 \left[ 1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \right] \times \right. \\
 & \left[ 6006 + 4004 \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 3850 \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 21021 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 9009 \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 8085 \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \right. \\
 & - 5148\sqrt{14} \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(-(\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi})) - 1300\sqrt{77} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\
 & - 2574\sqrt{21} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) + 18018 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) \\
 & + 2574\sqrt{21} \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma})) \\
 & + 2002\sqrt{6} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi})) \\
 & - 520\sqrt{1155} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi})) \\
 & + 650\sqrt{462} \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}) + (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma})) \\
 & + 770\sqrt{15} \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi})) \\
 & \left. + 5148\sqrt{14} \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}) + 780\sqrt{770} \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \right] \times
 \end{aligned} \tag{4-13}$$

$\delta_{\ell\sigma} - \delta_{p\sigma}$ と $\delta_{\ell\pi} - \delta_{p\pi}$ はそれぞれ正負 2 種類ずつあるので、 $\ell\sigma$ 部分波に対する $\ell\pi$ 部分波の位相差は独立に 4 種類の解が存在する。 $\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}$ を(4-13)式から $\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}$ を求めると解は 2 種類存在するため、位相差の解は  $4 \times 2$  の 8 種類となる。c のプロセスにより  $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{f\pi}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{h\pi}/d_{p\sigma}$ の組は 4 種類であるので、解の組は  $8 \times 4$  の 32 組となる。しかし(4-5)式では位相差は全て余弦関数で記述されるため、位相差の符号は決定できない。そのため各遷移行列要素の比において $\ell\sigma$ 部分波の位相差は正のみを選択し、 $\ell\pi$ 部分波の位相差で正と負の両方を採用することにより解の組の候補は 16 組となる。

励起エネルギー316.6eV における光電子の非対称パラメーター $\beta_e=0.89\pm0.03$  を用い、 $p\sigma$  部分波に対する全ての部分波の位相差の決定を行った。表 4-7 に解の候補の位相差のみを示した。(a),(b),(c),(d)はそれぞれ c で求めた遷移行列要素の比の解の候補に対応している。

表 4-7 C1s 光電離( $h\nu=316.6\text{eV}$ )の  $p\sigma$  部分波に対する位相差の組(単位:radian)

	$\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{f\pi}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{h\pi}-\delta_{p\sigma}$
(a1)	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$2.91\pm0.58$	$4.21\pm0.58$	$5.61\pm0.59$
(a1)'	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$6.00\pm0.58$	$1.02\pm0.58$	$2.42\pm0.59$
(a2)	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$4.00\pm0.86$	$2.70\pm0.87$	$1.30\pm0.87$
(a2)'	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$1.23\pm0.86$	$6.21\pm0.87$	$4.82\pm0.87$
(b1)	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$5.40\pm0.17$	$1.50\pm0.27$	$0.62\pm0.18$
(b1)'	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$2.34\pm0.17$	$4.72\pm0.27$	$3.84\pm0.18$
(b2)	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$4.99\pm0.13$	$2.60\pm0.24$	$3.48\pm0.14$
(b2)'	$1.77\pm0.08$	$2.79\pm0.16$	$1.91\pm0.13$	$5.81\pm0.24$	$0.41\pm0.14$
(c1)	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$5.68\pm0.07$	$0.70\pm0.09$	$2.10\pm0.12$
(c1)'	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$2.59\pm0.07$	$3.90\pm0.09$	$5.29\pm0.12$
(c2)	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$3.74\pm0.21$	$2.44\pm0.22$	$1.05\pm0.23$
(c2)'	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$0.75\pm0.21$	$5.73\pm0.22$	$4.33\pm0.23$
(d1)	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$4.99\pm0.09$	$1.09\pm0.22$	$0.21\pm0.10$
(d1)'	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$1.91\pm0.09$	$4.29\pm0.22$	$3.41\pm0.10$
(d2)	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$4.74\pm0.08$	$2.36\pm0.22$	$3.24\pm0.10$
(d2)'	$1.68\pm0.09$	$1.72\pm0.07$	$1.66\pm0.08$	$5.56\pm0.22$	$0.15\pm0.10$

e. 複数解から物理的意味のある解を抽出

d.までのプロセスで合計で 16 組の独立な解の候補が存在する。これらの組から物理的に意味のある解を抽出するため、任意配置 MFPAD の実験データを用いる。本研究で求めた 45 度配置 MFPAD は図 4-6(b)に示されており、これは以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=45, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step 2}}}^{10} [D_L P_L(\cos\theta) + E_L P_L^1(\cos\theta)] \quad (4-14)$$

Legendre の多項式の係数  $D_L$  と遷移行列要素および位相差の関係式は以下のようになる。

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{1}{2}d_{p\sigma}^2 + \frac{1}{2}d_{f\sigma}^2 + \frac{1}{2}d_{h\sigma}^2 + d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + d_{h\pi}^2 \\ D_2 &= d_{p\sigma}^2 + \frac{2}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{25}{39}d_{h\sigma}^2 - d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + \frac{15}{13}d_{h\pi}^2 - 3\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\ &\quad - \frac{50}{3}\sqrt{\frac{1}{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) - 6\sqrt{\frac{2}{7}}d_{p\pi}d_{f\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) \\ &\quad - 10\sqrt{\frac{10}{77}}d_{f\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_4 &= \frac{9}{11}d_{f\sigma}^2 + \frac{9}{13}d_{h\sigma}^2 + \frac{3}{11}d_{f\pi}^2 + \frac{12}{13}d_{h\pi}^2 \\ &\quad - 4\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) + 5\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ &\quad - \frac{180}{13}\sqrt{\frac{1}{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 6\sqrt{\frac{2}{7}}d_{p\pi}d_{f\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) \\ &\quad + 6\sqrt{\frac{5}{11}}d_{p\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\pi}) - \frac{6}{13}\sqrt{\frac{110}{7}}d_{f\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_6 &= \frac{50}{33}\sqrt{2}d_{f\sigma}^2 + \frac{40}{51}d_{h\sigma}^2 - \frac{25}{11}d_{f\pi}^2 + \frac{8}{17}d_{h\pi}^2 \\ &\quad + 6\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) - \frac{7}{3}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ &\quad - 6\sqrt{\frac{5}{11}}d_{p\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_8 &= \frac{245}{247}d_{h\sigma}^2 - \frac{98}{247}d_{h\pi}^2 \\ &\quad - \frac{56}{13}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) - \frac{28}{13}\sqrt{\frac{70}{11}}d_{f\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_{10} &= \frac{7938}{4199}d_{h\sigma}^2 - \frac{13230}{4199}d_{h\pi}^2 \end{aligned} \quad (4-15)$$



Legendre 陪関数の係数  $E_L$  と遷移行列要素および位相差の関係式は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
E_2 &= d_{p\sigma}d_{p\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi}) - 2\sqrt{\frac{2}{7}}d_{p\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\pi}) \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{7}}d_{f\sigma}d_{p\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\pi}) + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{f\pi}) \\
&\quad + \frac{25}{3}\sqrt{\frac{2}{231}}d_{h\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\sigma}) + \frac{5}{39}\sqrt{\frac{5}{3}}d_{h\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad + \frac{20}{3}\sqrt{\frac{5}{231}}d_{f\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_4 &= -3\sqrt{\frac{1}{14}}d_{p\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\pi}) + \frac{6}{\sqrt{55}}d_{p\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\pi}d_{f\sigma} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\sigma}) + \frac{3}{11}\sqrt{\frac{3}{2}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{f\pi}) - \frac{57}{13}\sqrt{\frac{3}{385}}d_{f\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\pi}d_{h\sigma} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\sigma}) - \frac{3}{13}\sqrt{\frac{3}{154}}d_{h\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\sigma}) + \frac{3}{13}\sqrt{\frac{3}{5}}d_{h\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_6 &= \sqrt{\frac{5}{11}}d_{p\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\pi}) + \frac{25}{33}\sqrt{\frac{2}{3}}d_{f\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{f\pi}) - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{35}{33}}d_{f\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{11}}d_{h\sigma}d_{p\pi} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\sigma}) - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{14}{33}}d_{h\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\sigma}) + \frac{8}{51}\sqrt{\frac{5}{3}}d_{h\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_8 &= -\frac{7}{13}\sqrt{\frac{35}{33}}d_{f\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) - \frac{7}{13}\sqrt{\frac{21}{22}}d_{h\sigma}d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{p\sigma}) \\
&\quad + \frac{49}{247}\sqrt{\frac{5}{3}}d_{h\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_{10} &= \frac{2646}{4199}\sqrt{\frac{3}{5}}d_{h\sigma}d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi})
\end{aligned} \tag{4-16}$$

式(4-14)に 16 組の遷移行列要素の比と位相差を代入した。図 4-9 に実験結果と 16 組の解の候補で再現した MFPAD を示す。図中で実験結果を黒丸で示し、フィッティングした結果を青線で示した。解の候補から再現した  $45^\circ$  配置 MFPAD は赤線で示した。MFPAD は分子軸を水平にとり、光電子の放出角度を反時計まわりに表した。

実験結果から MFPAD は 30 度、120 度、150 度、210 度、280 度、330 度方向に極大を持つ。また 60 度、240 度に鋭い極小と 0 度、135 度、180 度、315 度に小さな窪みを持つ。これらの特徴と 16 個の再現した MFPAD を比較すると、(d2)'がその特徴をよく示している。励起エネルギー 316.6eV での(d2)'の解の組を物理的に意味がある解として選んだ。

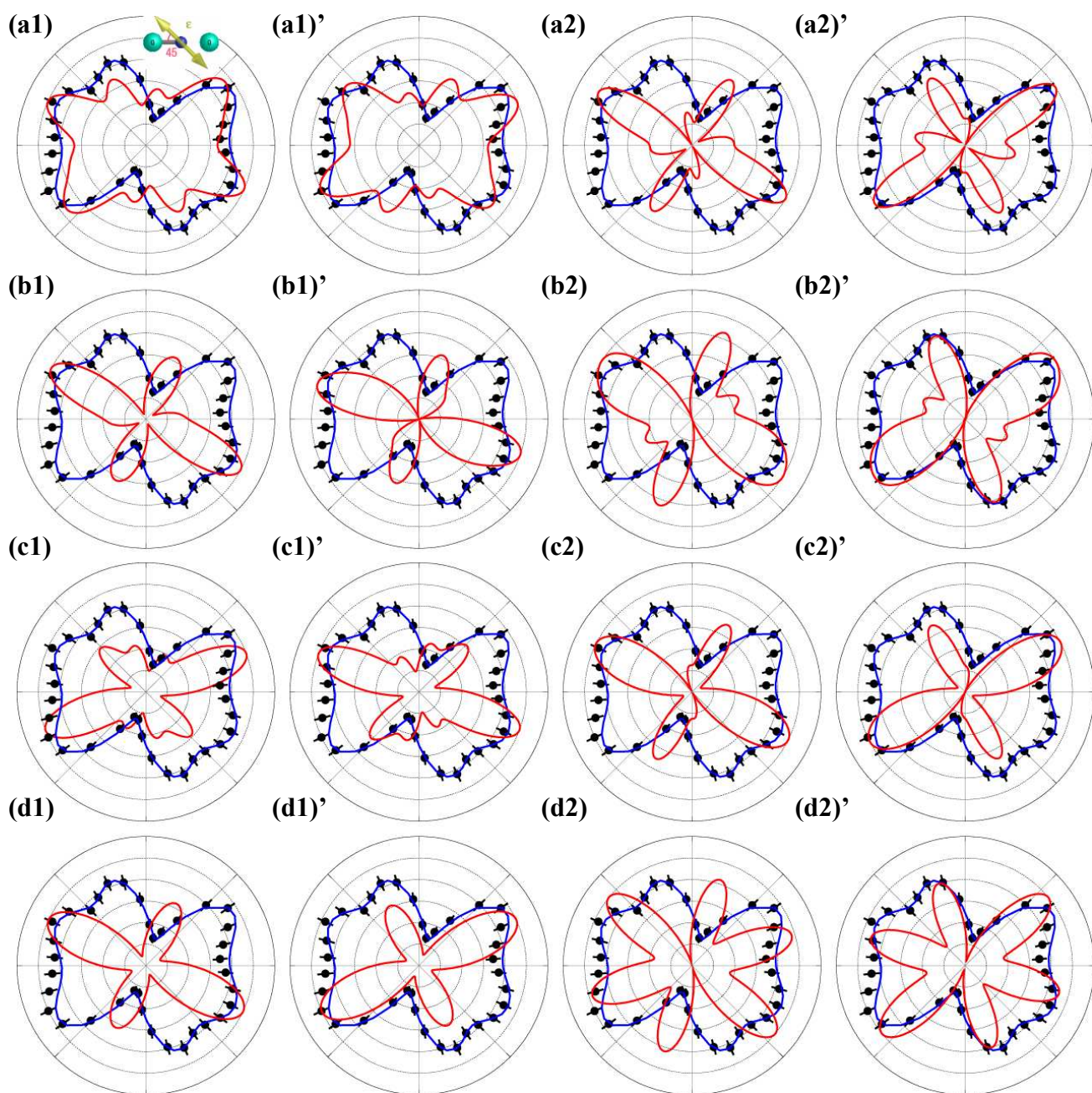


図 4-9. C1s 光電離の 45 度配置 MFPAD ( $h\nu=316.6\text{eV}$ )

黒丸が実験値で、積分範囲は偏光面内に $\pm 10$  度、偏光面外に $\pm 20$  度。赤線が再現した MFPAD。MFPAD のラベルは表 4-7 のラベルと一致。

## f. 遷移行列要素の絶対値の決定

部分断面積で規格化し、遷移行列要素の比を絶対値にした。部分断面積は以下の式で記述される。規格化に用いた Schmidbauer ら[1]の測定値を表 4-8 に示す。

$$\begin{aligned}
 \sigma(\omega) &= \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \omega \sum (d_{l\sigma}^2 + 2d_{l\pi}^2) \\
 &= \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \omega (d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{h\sigma}^2 + 2d_{p\pi}^2 + 2d_{f\pi}^2 + 2d_{h\pi}^2) \\
 &= \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \omega d_{p\sigma}^2 \left\{ 1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{4-17}$$

ただし遷移行列要素は原子単位(atomic unit)であるため、以下の値を用いることにより Mb 単位に変換をする。

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.036} \\
 E &= \frac{m_0 e_0^4}{\hbar^2 c} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 27.2116 eV \\
 a_0 &= \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2} (4\pi\epsilon_0) = 5.29177 \times 10^{-11} m
 \end{aligned}$$

表 4-8 Cls 光電離の部分断面積の絶対値[1]

photon energy(eV)	cross section (Mb)
300.6	0.370
303.6	0.60
306.1	0.70
309.1	1.050
312.6	1.170
316.6	0.825
322.2	0.60

### g. ショートレンジ位相差

MFPAD の公式中の位相  $\delta_{\ell\lambda}$  は、以下のようにクーロン位相  $\eta_\ell$  とショートレンジ位相  $\tau_{\ell\lambda}$  の和で表される。

$$\delta_{\ell\lambda} = \tau_{\ell\lambda} + \eta_\ell \quad (4-18)$$

クーロン位相  $\eta_\ell$  は軌道角運動量  $\ell$  と光電子の運動量で以下のように記述される。

各部分波のクーロン位相  $\eta_\ell$  とそれらの位相差を表 4-9 に示す。ただし  $p$  は光電子の運動量である。

$$\eta_\ell = \arg\Gamma(\ell+1-i/p) \quad (4-19)$$

実験により求めた位相差  $\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda}$  からクーロン位相差  $\eta_\ell - \eta_{\ell'}$  を差し引き、ショートレンジ位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  を求めた。

表 4-9. クーロン位相  $\eta_\ell$  および位相差  $\eta_\ell - \eta_{\ell'}$  (単位:radian)

photon energy(eV)	KE(eV)	$\eta_p$	$\eta_f$	$\eta_h$	$\eta_f - \eta_p$	$\eta_h - \eta_p$
300.6	3	-1.358	-2.792	-3.684	-1.434	-2.326
303.6	6	-0.824	-1.935	-2.587	-1.111	-1.763
306.1	8.5	-0.652	-1.615	-2.169	-0.963	-1.508
309.1	11.5	-0.537	-1.383	-1.863	-0.846	-1.326
312.6	15	-0.456	-1.208	-1.630	-0.752	-1.174
316.6	19	-0.396	-1.071	-1.447	-0.675	-1.051
322.2	25	-0.337	-0.932	-1.261	-0.595	-0.924

---

#### 4.3.6 解析結果

4.3.5 で説明した遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\lambda}$  と位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  の決定を各励起エネルギーで行った。励起エネルギーが 312.6、316.6、322.2eV のときは 4.3.5 の手続きにより唯一の解の組を決定することができた。しかし励起エネルギーが 300.6eV、303.6eV、306.1eV、309.1eV のときは、実験結果を再現する任意配置 MFPAD で唯一の解を決定することができず、解の候補が 4 組となった。

唯一の解の組は  $d_{\ell\lambda}$  と  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  の励起エネルギー依存性から決定した。すなわち全ての部分波の  $d_{\ell\lambda}$  と  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  が励起エネルギーに対し、滑らかにつながる解が物理的に意味のある解であると判断した。励起エネルギーが 312.6eV 以上では解は唯一に決定しているため、それらをプロットし 309.1eV 以下の励起エネルギーで滑らかに接続できる解を選んだ。

上記の方法により遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\lambda}$  と位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  を求め、遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\lambda}$  を表 4-10 に、位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  に表 4-11 にまとめた。

決定したダイナミカルパラメータの誤差は、平行配置 MFPAD および垂直配置 MFPAD に対する非線形フィッティングの誤差と、光電子および解離イオンの非対称パラメーターの誤差の伝播を伴う。 $d_{\ell\lambda}$ 、 $\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda}$  はお互いに独立ではないため、以下の束縛条件を課して誤差を評価した。

$$\begin{aligned} err_{\beta_{ion} or \sigma} &= \sum err_{d_{\ell\lambda}} \\ err_{\beta_e} &= \sum err_{d_{\ell\lambda}} + \sum err_{\delta_{\ell\lambda}} \end{aligned} \quad (4-20)$$

表 4-10. Cls 光電離の遷移行列要素の絶対値 (単位 atomic unit)

photon	energy(eV)	$d_{p\sigma}$	$d_{i\sigma}$	$d_{h\sigma}$	$d_{p\pi}$	$d_{f\pi}$	$d_{h\pi}$
	300.6	0.00458	0.0302	0.0201	0.0452	0.0172	-0.0105
		$\pm 0.006$	$\pm 0.022$	$\pm 0.017$	$\pm 0.027$	$\pm 0.011$	$\pm 0.008$
	303.6	0.0371	0.0293	0.0201	0.0549	0.0221	-0.0133
		$\pm 0.019$	$\pm 0.009$	$\pm 0.005$	$\pm 0.007$	$\pm 0.003$	$\pm 0.004$
	306.1	0.0523	0.0382	0.0243	0.0546	0.0179	-0.0100
		$\pm 0.009$	$\pm 0.005$	$\pm 0.004$	$\pm 0.003$	$\pm 0.001$	$\pm 0.003$
	309.1	0.0747	0.0407	0.0264	0.0641	0.018	-0.0140
		$\pm 0.011$	$\pm 0.008$	$\pm 0.008$	$\pm 0.004$	$\pm 0.003$	$\pm 0.005$
	312.6	0.0845	0.042	0.0394	0.0624	0.0134	0.0128
		$\pm 0.012$	$\pm 0.008$	$\pm 0.010$	$\pm 0.004$	$\pm 0.003$	$\pm 0.004$
	316.6	0.0703	0.0285	0.0256	0.0543	0.0103	0.0182
		$\pm 0.007$	$\pm 0.006$	$\pm 0.006$	$\pm 0.003$	$\pm 0.003$	$\pm 0.003$
	322.2	0.0499	0.0102	0.0167	0.0562	0.0082	0.0070
		$\pm 0.004$	$\pm 0.001$	$\pm 0.003$	$\pm 0.002$	$\pm 0.002$	$\pm 0.003$

表 4-11. C1s 光電離の遷移行列要素の位相差 (単位 radian)

photon energy(eV)	$\tau_{p\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{f\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{h\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{f\pi}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{h\pi}-\tau_{p\pi}$
300.6	-2.24	-2.39	-2.55	4.94	3.95
	$\pm 3.40$	$\pm 3.42$	$\pm 3.43$	$\pm 0.28$	$\pm 0.10$
303.6	-1.75	-2.21	-1.06	4.103	3.20
	$\pm 0.98$	$\pm 0.99$	$\pm 0.99$	$\pm 0.303$	$\pm 0.10$
306.1	-1.07	-2.25	-0.85	4.04	2.88
	$\pm 0.54$	$\pm 0.55$	$\pm 0.55$	$\pm 0.28$	$\pm 0.10$
309.1	-0.82	-2.08	-1.03	4.31	2.78
	$\pm 0.77$	$\pm 0.78$	$\pm 0.77$	$\pm 0.25$	$\pm 0.06$
312.6	1.652	0.284	1.10	4.33	2.81
	$\pm 0.39$	$\pm 0.42$	$\pm 0.40$	$\pm 0.59$	$\pm 0.12$
316.6	1.656	0.651	0.989	3.06	2.55
	$\pm 0.18$	$\pm 0.20$	$\pm 0.19$	$\pm 0.20$	$\pm 0.05$
322.2	1.563	1.688	1.320	3.02	2.15
	$\pm 0.08$	$\pm 0.31$	$\pm 0.14$	$\pm 0.25$	$\pm 0.15$

---

## 遷移行列要素の絶対値と位相差の励起エネルギー依存性

$\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\sigma}$  と位相差  $\tau_{\ell\sigma} - \tau_{p\pi}$  の励起エネルギー依存性を図 4-10 に示す。黒丸が本研究で求めた値で、白丸が Adachi らによる報告[3]である。青線は TDDFT 計算[16]で黄線は RCHF-TS 計算[4]を示す。 $d_{p\sigma}$ 、 $d_{f\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}$ は本研究と Adachi らの結果はよい一致を示す。 $d_{p\sigma}$ は励起エネルギーに対し、低エネルギー側から徐々に増加し形状共鳴で極大となり、高エネルギー側になるにつれて減少する。 $d_{f\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}$ はともに形状共鳴より低エネルギー側は緩やかな増加を示し、高エネルギー側で減少する。TDDFT,RCHF-TS とともにこれらの  $d_{p\sigma}$ 、 $d_{f\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}$ の励起エネルギー依存性を再現する。しかし共鳴増大のピーク位置および共鳴幅、ピーク強度が実験結果と一致しない。ピーク強度はどちらの計算も実験結果の 2 倍の強度となる。また形状共鳴に対する各部分波の寄与は本研究では  $d_{p\sigma} > d_{f\sigma} > d_{h\sigma}$ となる。RCHF-TS 計算では  $d_{p\sigma} > d_{f\sigma} > d_{h\sigma}$ となり、TDDFT 計算では  $d_{h\sigma} > d_{p\sigma} > d_{f\sigma}$ となり実験結果が再現されていない。

位相差の励起エネルギー依存性は、実験結果より全ての部分波で形状共鳴の前後で  $\pi$  ラジアン増加することが示された。TDDFT 計算はこの傾向を再現しているが、絶対値が一致しない。

$\sigma \rightarrow \pi$ 遷移の遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\pi}$  と位相差  $\tau_{\ell\pi} - \tau_{p\pi}$  の励起エネルギー依存性を図 4-11 に示す。黒丸が本研究で求めた値である。青線は TDDFT 計算[16]で、黄線は RCHF-TS 計算[4]を示す。309.1eV 以下の全ての励起エネルギーでは完全実験の解の候補が 4 組存在した。励起エネルギーに対し全ての  $d_{\ell\lambda}$  と  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{p\pi}$  を滑らかにつなぐ組を解として選択するため、309.1eV 以下の全ての励起エネルギーで  $\tau_{h\pi} - \tau_{p\pi}$  に  $\pi$  ラジアン足し、 $d_{h\pi}$ を負の値にした。これは  $h\pi$ 部分波が Cooper 極小を経由することを意味している。TDDFT 計算での  $\tau_{h\pi} - \tau_{p\pi}$ の不連続点はこれを再現している。

$d_{\ell\pi}$ の励起エネルギー依存性は全ての部分波で単調であり、共鳴様の吸収増大がない。この結果は TDDFT、HF 計算ともによく再現している。 $\tau_{\ell\pi} - \tau_{p\pi}$ の励起エネルギー依存性も単調であり、TDDFT 計算も単調性を再現している。しかし  $\tau_{f\pi} - \tau_{p\pi}$ 、 $\tau_{h\pi} - \tau_{p\pi}$ ともに実験結果は励起エネルギーが高くなると下がる傾向にあるが、TDDFT 計算は上昇する傾向で一致しない。



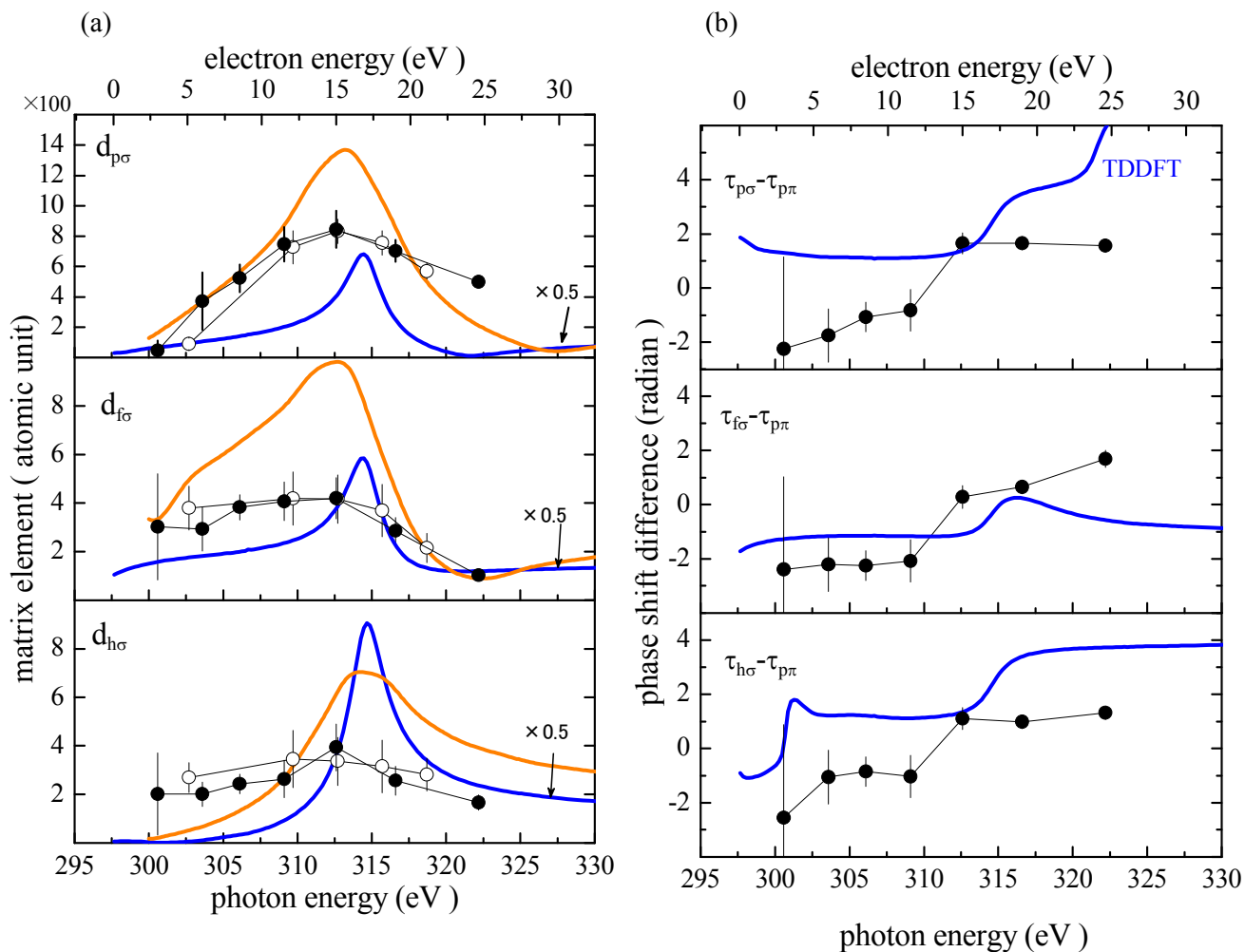


図 4-10. C1s 光電離の  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の遷移行列要素の絶対値と位相差の励起エネルギー依存性  
 (a) 遷移行列要素の絶対値 (b) 位相差 黒丸が本研究で求めた値。白丸が Adachi らによる報告[3]。  
 青線が TDDFT 計算[16]。黄線が RCHF-TS 計算[4]。

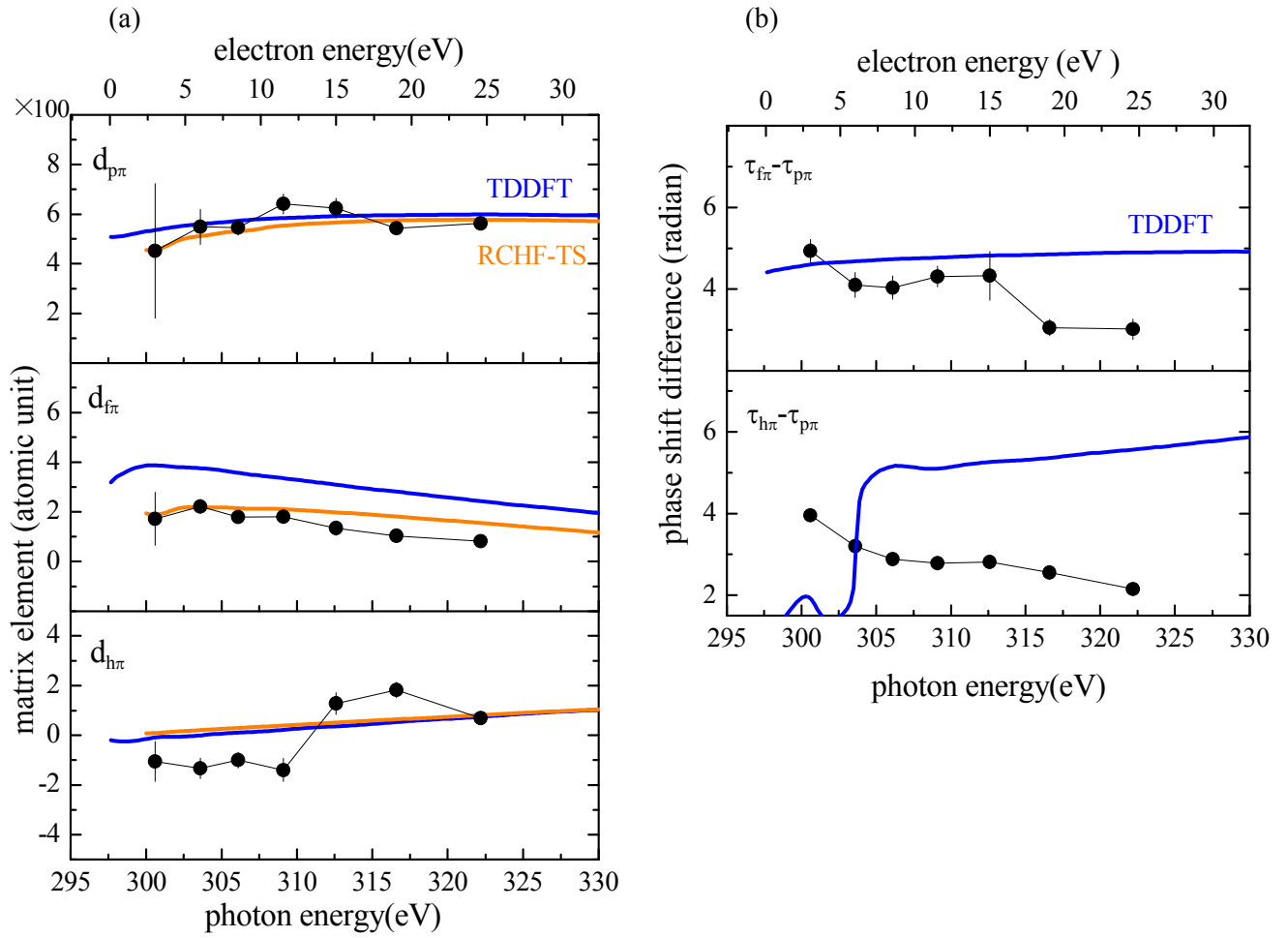


図 4-11. C1s 光電離の  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移の遷移行列要素の絶対値と位相差の励起エネルギー依存性  
 (a) 遷移行列要素の絶対値 (b) 位相差 黒丸が本研究で求めた値。青線が TDDFT 計算[16]。  
 黄線が RCHF-TS 計算[4]。

## CO<sub>2</sub>分子の C1s 光電離過程の各部分波の部分断面積

Schmidbauer らによる CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の部分断面積スペクトル[1]と本研究で求めた各部分波の部分断面積を図 4-12 に示した。p $\sigma$ 部分波の部分断面積の励起エネルギー依存性は、低エネルギー領域から C1s 光電離部分断面積のプロファイルに沿う形で増加し、形状共鳴で極大となり、高エネルギー領域になるにつれ減少する。f $\sigma$ および h $\sigma$ 部分波の部分断面積は形状共鳴でわずかに増加し、高エネルギー領域では減少する。

また p $\pi$ 、f $\pi$ 、h $\pi$ 部分波の部分断面積の励起エネルギー依存性はほぼ一定である。また C1s 光電離部分断面積に対する寄与は p $\sigma$ 部分波および p $\pi$ 部分波が支配的であることが示された。

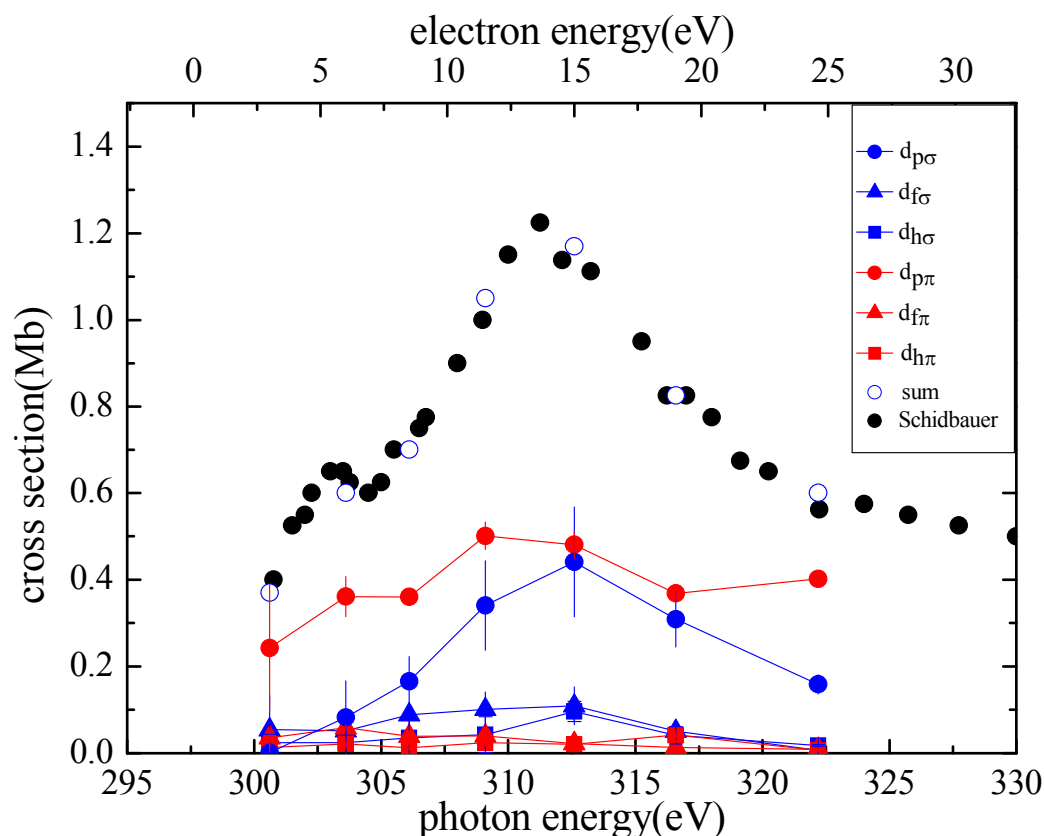


図 4-12. C1s 光電離の部分断面積と各部分波の部分断面積  
各部分波のラベルは図中に注記した。

---

## 4.4 議論

### 4.4.1 完全実験の結果について

CO<sub>2</sub> の C1s 光電離での形状共鳴は、分子軌道法では  $2\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$  遷移である。  $4\sigma_u^*$  分子軌道は節が 5 つ存在する (図 4-13)。 N<sub>2</sub> 分子の形状共鳴ダイナミクスの解釈[20]を適用すると、CO<sub>2</sub> 分子の C1s 形状共鳴では  $\ell=5$  の部分波のみが共鳴を起こすと考えられる。しかし本研究および Adachi らの報告[3]では、N<sub>2</sub> 分子の場合と異なり、 $\ell=1$  の部分波が支配的で他の部分波( $\ell=3,5$ )も協奏的に共鳴する。

CO<sub>2</sub> 分子の形状共鳴ダイナミクスを理解するため、Dittmann らによる MS-Xa 計算[10]を参考にする。Dittmann らは CO<sub>2</sub> 分子の価電子軌道の光電離( $4\sigma_g \rightarrow \epsilon\sigma_u^*$ )を MS-Xa 法で計算した。本研究とは始状態が異なるが、終状態の対称性が同じであるため、定性的な理解を得ることができる。

Dittmann らの計算では、終状態の波動関数は無限遠で軌道角運動量  $\ell$  を持つ部分波に展開し、以下の形で表した。

$$\psi_L \approx (r\sqrt{\pi k})^{-1} \sum_{L'} (\delta_{LL'} \sin \theta_\ell + K_{LL'} \cos \theta_\ell) Y_{L'}(r) \quad (4-21)$$

ここで  $L$  は軌道角運動量  $\ell$  とその分子軸への射影成分  $m$  を表す。 $k$  は光電子の波数ベクトルで、 $r$  は光電子の分子中心からの距離を表す。 $\theta_\ell$  は  $\ell$  部分波の位相を表す。 $K_{LL'}$  ( $K$  行列)は軌道角運動量  $\ell$  と  $\ell'$  のカップリングの程度を記述する。

$K$  行列の対角化を以下のように行う。

$$\tan(\pi\mu_\alpha) \delta_{\alpha\alpha} = \sum_{LL'} U_{\alpha L} K_{LL'} U_{L'\alpha} \quad (4-22)$$

(4-22)式の  $U_{L\alpha}$  を用いると、終状態の波動関数  $\psi_L$  は分子領域から遠方まで保存されるよい量子数  $\alpha$  をもつ波動関数 (*Eigen channel wavefunction*)  $\psi_\alpha$  に変換できる。

$$\psi_\alpha = \sum_L \tilde{\psi}_L U_{L\alpha} \quad (4-23)$$

Dittmann らの計算では  $\psi_\alpha$  の位相  $\mu_\alpha$  は図 4-14 のようになることが示された。図で横軸は光電子の運動エネルギー(単位: eV)を縦軸は位相 (単位:  $\pi$  の係数 (1 で  $\pi$  ラジアン))を表す。図中の記号は  $\mu_\alpha$  を表しており、例えば  $\mu_3$  とは  $\ell=1$  の部分波が支配的で、次に  $\ell=5$  の部分波が支配的な *Eigen channel wavefunction* の位相を示す。

図で共鳴より低エネルギー側で  $\mu_5$  が上昇しはじめ、共鳴付近で非交差を起す。つまり、位相の変化を断熱的に見ると、共鳴におけるチャンネル間結合により  $\ell=5$  の部分波が他のチャンネル( $\ell=3,1$ )に移る事を示している。

図 4-15 に Dittmann らの *Eigen channel wavefunction* の contour map を示す。図は左からそれぞれ p 部分波、f 部分波、h 部分波が支配的な *Eigen channel wavefunction* を示す。これらの図から形状共鳴において図中央の f 部分波が支配的な *Eigen channel wavefunction* の電子密度が増大することがわかる。また図中央の contour map では節が 3 つの構造となっているおり、CO<sub>2</sub> 分子の非占有分子軌道  $4\sigma_u^*$  を再現していない。つまり多原子分子では形状共鳴において、チャンネルカップリングのため分子軌道法との一対一の対応が見つからない。

以上の議論から C1s 光電離の形状共鳴( $2\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$ )においてもチャンネルカップリングが起こるため、p  $\sigma$  部分波が支配的となると解釈することができる。

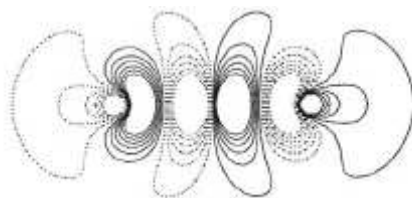


図 4-13.CO<sub>2</sub> 分子の  $4\sigma_u^*$  分子軌道

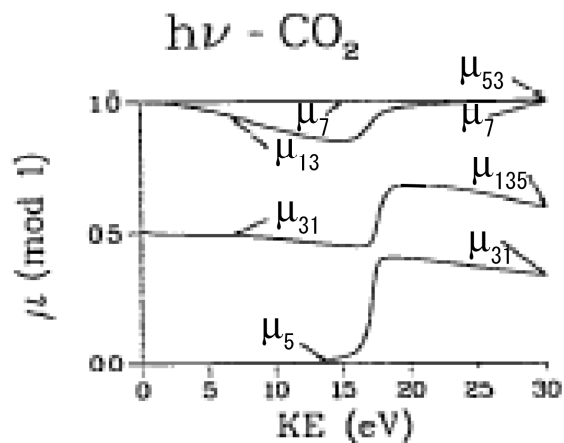


図 4-14.  $\sigma$  チャンネルの Eigen phase [10]  
縦軸の単位はラジアンに係数。

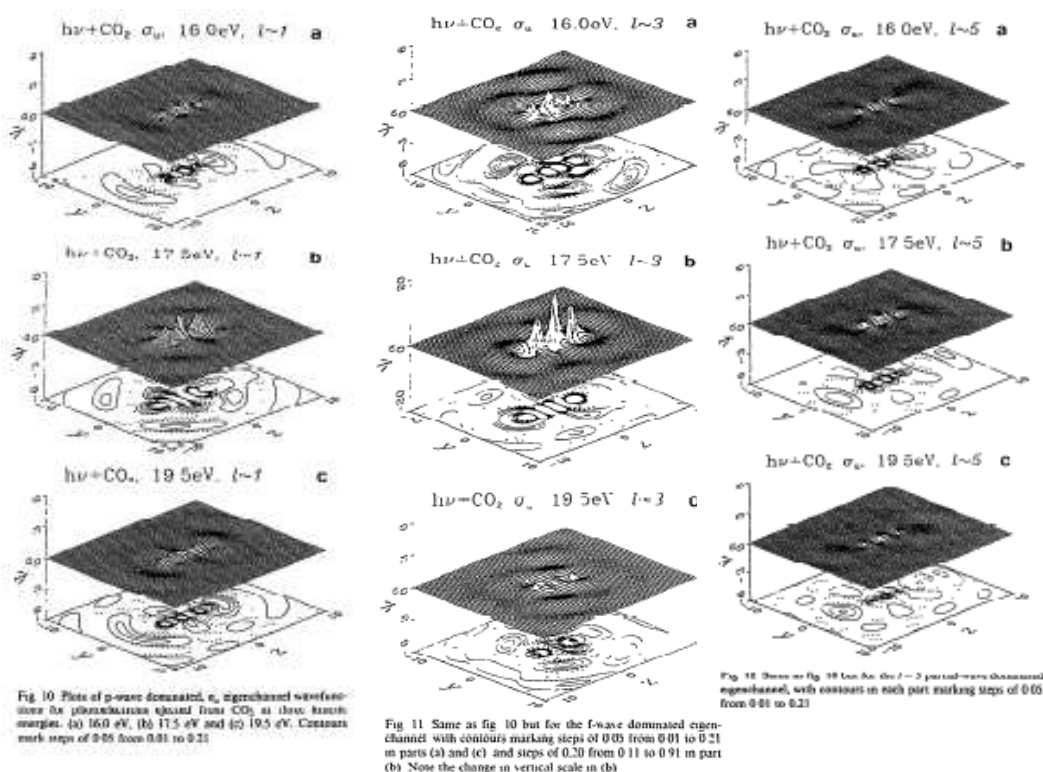


図 4-15. Eigen channel wave function  $\psi_\alpha$  の contour map [10]

図は左から p 部分波, f 部分波, h 部分波が支配的な  $\psi_\alpha$ 。

光電子の運動エネルギーは (a) 16.0 eV (b) 17.5 eV (c) 19.5 eV。

CO<sub>2</sub> 分子は yz 平面内にあり、分子軸は y 軸に沿った方向。

---

## 理論計算との比較

図 4-16 に C1s 光電離の部分断面積と理論計算の結果を示す。図中に測定値、FCHF 計算、RCHF 計算、RCHF-TS 計算、TDDFT 計算を記した。どの計算結果も測定値を再現しているとは言えない。

RCHF は FCHF に対し終状態の内殻空孔状態における電子エネルギー緩和の効果を考慮した計算である。この効果を取り入れることにより、FCHF 計算に比べ RCHF 計算では形状共鳴のピーク位置が約 11eV 高くなり、共鳴幅が広がる。またピーク強度が 30% 程度減少する。RCHF-TS 計算は Slater の Transition State Approximation を行ったもので、電子緩和の効果を RCHF 計算より小さくしたものである。HF 計算では RCHF-TS 計算で再現したスペクトルが最も測定値に近いが、形状共鳴のピーク位置、共鳴幅、ピーク強度の再現できていない。

TDDFT 計算では局所密度近似を超えた交換相関ポテンシャル LB94 を導入したが、実験結果と一致しない。

つまり HF、TDDFT 計算ともに内殻空孔生成に伴う電子緩和の効果を適切に記述できていないことが言える。

Swanson らによる計算[8,9]を参考にすると、核の振動を考慮に入れる必要がある。Swanson らは CO<sub>2</sub> 分子の価電子軌道の光電離( $4\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$ )を MS-Xa 法で計算し、核配置を固定した場合と対称伸縮モードを考慮した場合で比較を行った。その結果は図 4-17 に示すように核の振動を考慮することで形状共鳴のピーク強度約 70%程度下がり、共鳴幅が 70%程度広がることを示した。また Adachi らによる報告[21]を参考にする。図 4-18 に示すように振動分離した CO の C1s 光電離の部分断面積測定から形状共鳴のピーク位置が、振動準位が高くなるにつれ低エネルギー側にシフトしているのがわかる。また図中に記されている理論計算は、RCHF 計算で求めた遷移行列要素に遷移の始状態、終状態それぞれの核の振動の波動関数(調和振動子で近似)の積を重みとしてかけたものである。この結果、実験結果を再現できたことから理論計算には核振動を考慮する必要があるということがわかった。

以上から理論計算の精度向上のためには電子緩和の効果と核振動の効果を取り入れる必要があるといえる。

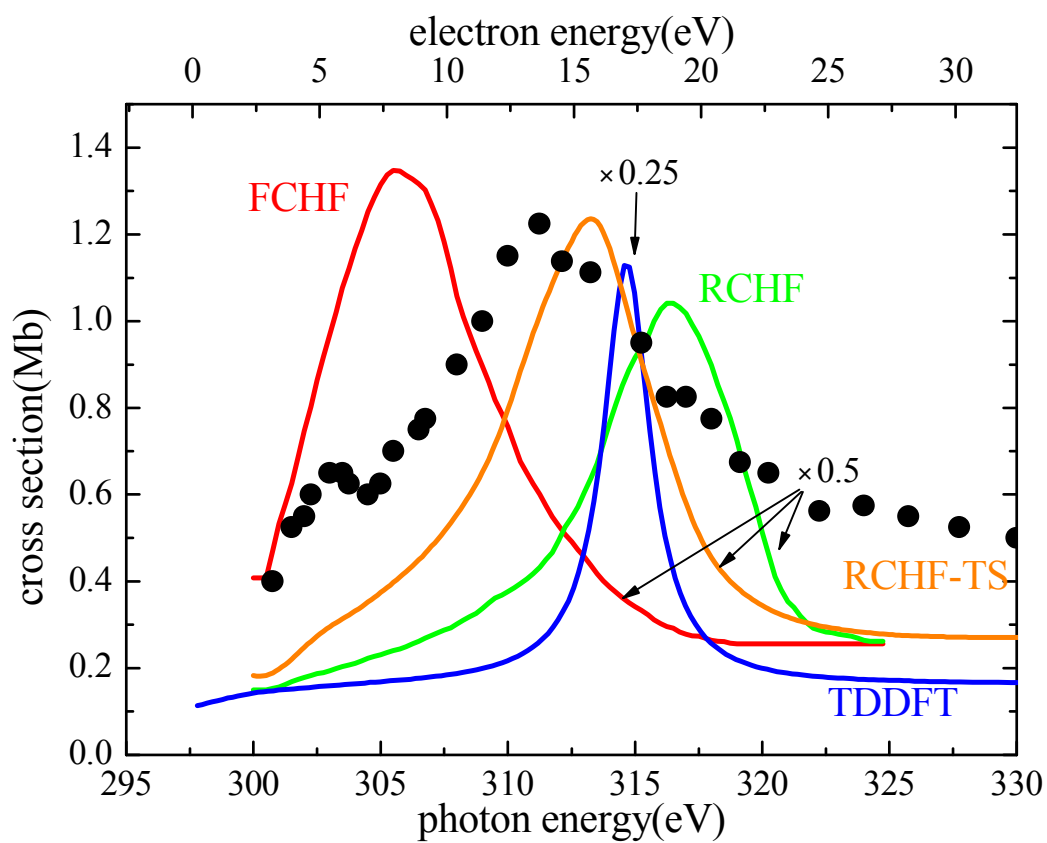


図 4-16. C1s 光電離の部分断面積とさまざまな理論計算(単位:Mb)

黒丸は schmidbauer らによる測定[1]。青線は TDDFT 計算[16]、赤線は FCHF 計算[2]、緑線は RCHF 計算[1]、黄線は RCHF-TS 計算[4]の結果。



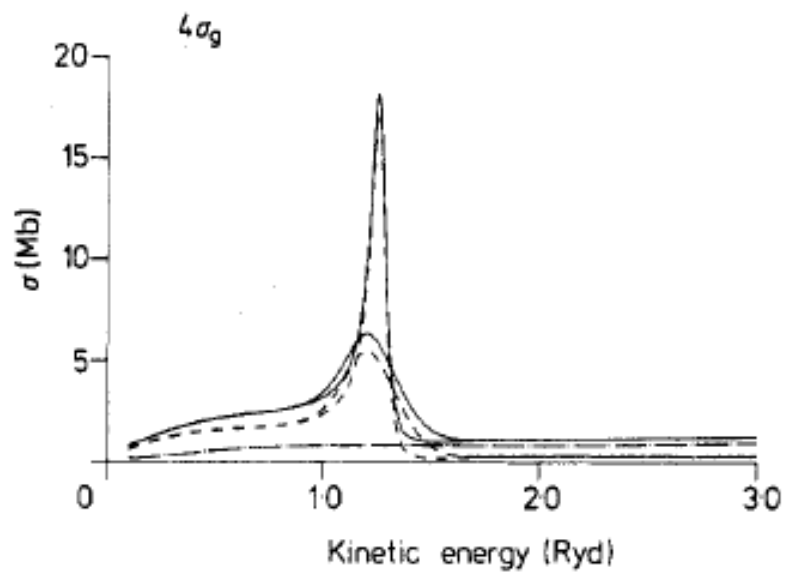


図 4-17.  $\text{CO}_2$  の  $4\sigma_g \rightarrow \epsilon\sigma_u$  核振動を考慮した部分断面積の計算[8]

鋭いピークは核振動を考慮していない計算。

緩やかなピークは核振動を考慮した計算

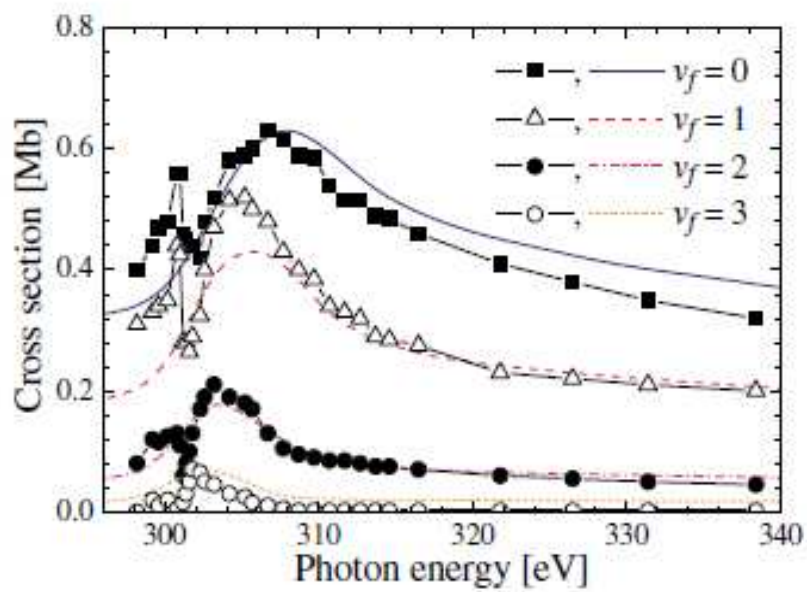


図 4-18. 振動分離した  $\text{CO}$  の  $\text{C}1s$  光電離の部分断面積と理論計算[21]

図中の印が実験結果、線が理論計算

---

## 参考文献

- [1] M.Schmidbauer, A.L.D.Kilcoyne, H.-M.Köppe, J.Feldhaus, and A.M.Bradshaw, *Phys.Rev.A* **52**,2095(1995)
- [2] R.R.Lucchese and V.McKoy, *Phys.Rev.A* **26**,1406(1982)
- [3] J.Adachi, S.Motoki, N.A.Cherepkov and A.Yagishita, *J.Phys.B* **35**,5023(2002)
- [4] N.Saito, A.De. Fanis, K.Kubozuka, M.Machida, M.Takahashi, H.Yoshida, I.H.Suzuki,A.Cassimi, A.Czasch, L.Schmidt, R.Dörner, K.Wang, B.Zimmermann, V.McKoy,I.Koyano, and K.Ueda, *J.Phys.B* **36**,L25(2003)
- [5] J.D.Bozek, N.Saito, and I.H.Suzuki, *Phys.Rev.A* **51**,4563(1995)
- [6] 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)
- [7] F.A.Grimm, *Chem.Phys*, **53**,71(1980)
- [8] J.R.Swanson, D Dill,J.L.Dehmer, *J.Phys.B* **13**,L231(1980)
- [9] J.R.Swanson, D Dill,J.L.Dehmer, *J.Phys.B* **14**,L207(1981)
- [10] P.M.Dittman, D.Dill,and J.L.Dehmer, *Chem.Phys* **78**,405(1983)
- [11] N.A.Cherepkov, *J.Electron.Spectrosc.Relat. Phenom.* **144-147**,1197(2005)
- [12] U.Heinzmann and N.A.Cherepkov, ” *VUV and Soft X-Ray Photoionization* ”, edited by U.Becker and D.A.Shirley, Plenum Publishing corp. P521(1996)
- [13] S.Motoki, J.Adachi, K.Ito, K.Ishii, K.Soejima, A.Yagishita, S.K.Semenov, and N.A.Chrepkov, *Phys.Rev.Lett.* **88**,063003(2002)
- [14] S.Motoki, J.Adachi, K.Ito, K.Ishii, K.Soejima, A.Yagishita, S.K.Semenov, and N.A.Chrepkov, *J.Phys.B* **35**, 3801(2002)
- [15] O.Geßner, Y.Hikosaka, B.Zimmermann, A.Hempelmann, R.R.Lucchese, J.H.Eland, P.-M.Guyon, and U.Becker, *Phys.Rev.Lett.* **88**, 193002(2002)
- [16] M.Stener, and P.Decleva, private communication
- [17] M.Watanabe, A.Toyoshima, J.Adachi, A.Yagishita, *Nucl.Instrum.Methods. Phys.Res.A* **467-468**,512(2001)
- [18] M.Watanabe, A.Toyoshima,Y.Azuma,T.Hayaishi,Y.Yan and A.Yagishita, *SPIE* **3150**,58(1997)
- [19] Y.Yan, and A.Yagishita, KEK Report, **95-9**(1995)

- 
- [20] A.Yagishita,K.Hosaka,and J.Adachi,*J.Electron.Spectrosc.Relat. Phenom.* **142**,295(2004)
- [21] J.Adachi, K.Hosaka, S.Furuya, K.Soejima, M.Takahashi, A.Yagishita, S.K.Semenov, and N.A.Cherepkov, *Phys.Rev.Lett* ,**91**, 163001(2003)

---

## 第 5 章

# CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の完全実験

---

### 5.1 序論

第 4 章で CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の完全実験を行うことにより、C1s 光電離ダイナミクスを第一原理から理解することができた。C1s 光電離における末端元素の違いを調べるため、CO<sub>2</sub> 分子と等価電子構造である CS<sub>2</sub> 分子を研究対象とした。

これまでの CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離過程の研究は乏しく、吸収スペクトル測定[1,2]と EELS 測定[3,4]のみが報告されている。

C1s 光電離の吸収スペクトル[2]を図 5-1 に示す。CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離では C1s 光イオン化閾値(293.25eV)にわずかな吸収増大があり、それより高エネルギー領域では単調な構造となっている。

本章では第 4 章で述べた完全実験の手法を CS<sub>2</sub> 分子に適用し、CS<sub>2</sub> 分子の C1s 励起における形状共鳴の光電離ダイナミクスを第一原理から理解することを目的とした。また形状共鳴における光電離ダイナミクスの理解のために Time Dependent Density Functional Theory(TDDFT)計算[5]を行った。

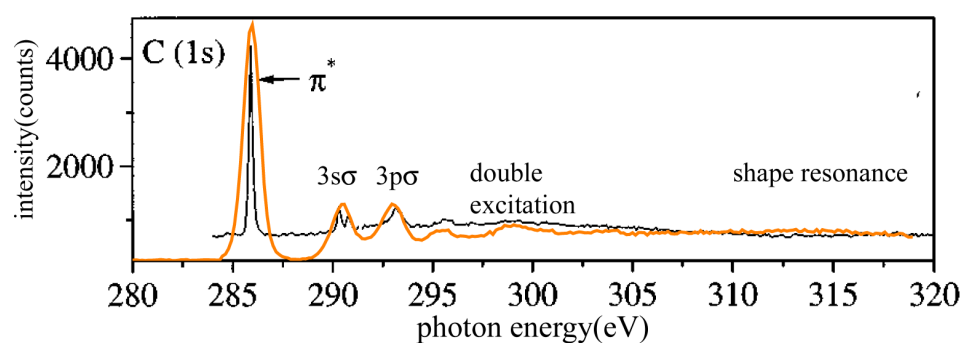


図 5-1. CS<sub>2</sub> の C1s 光電離の部分断面積スペクトルと EELS スペクトル  
黒線が Franzen らによる測定[2]。黄線は Hitchcock らによる EELS[3]。

---

## 5.2 実験方法

実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所(IMSS)・放射光科学研究施設(Photon Factory)の 2.5GeV 電子蓄積リングに設置された直線偏光軟 X 線アンジュレータービームライン BL2C で行った[6-8]。実験方法は多重同時計測運動量画像法(CO-VIS)である(第 3 章参照)。不等間隔平面回折格子分光器により単色化されたアンジュレーター光は CO-VIS の  $\text{CS}_2$  分子の超音速分子線と衝突領域で相互作用する。遅延時間型 2 次元位置敏感型検出器は、アンジュレーター光の進行方向と偏光方向で規定される偏光面と垂直な軸上で相対する方向に、偏光面と検出面が平行になるように設置されている。内殻光電離過程で生成した光電子・光イオンは偏光面と垂直な方向に電圧印加された平行電場により互いに反対方向に加速され検出器に到達する。光イオンの運動量は光イオンが到達した検出器面上の位置および到達時間から得る。また光電子の運動量の偏光面への射影成分は、光電子が到達した検出器面上の位置から得る。

---

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 解離イオンの角度分布

Cl<sub>s</sub> 光電離で CS<sup>+</sup>イオンと S<sup>+</sup>イオンが同時生成したイベントを抽出した。偏光面内で S<sup>+</sup>イオンの運動量ベクトルと直線偏光軟 X 線の電気ベクトルとのなす角度を  $\theta'$  とする。 $\theta'$  の関数として S<sup>+</sup>イオンの信号強度を求め、解離イオンの角度分布を決定した。

解離イオンの角度分布は以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_{ion}} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \theta')) \quad (5-1)$$

図 5-2 に極座標表示で表した S<sup>+</sup>イオンの角度分布を示す。黒丸が実験値である。図中の赤線は(5-1)式を用いたフィッティングカーブである。また青線は Stener らによる TDDFT 計算[5]を示す。測定した全ての励起エネルギーで TDDFT 計算と実験値の一致がよい。実験により求めた解離イオン角度分布の非対称パラメーター  $\beta_{ion}$  の励起エネルギー依存性を図 5-3 および表 5-1 に示す。また Stener らによる TDDFT 計算の結果[16]を青線で示した。実験結果はどの励起エネルギーにおいても非対称パラメーターが 0 に近い値を示すのに対し、TDDFT 計算は励起エネルギーに依存した変化を示す。

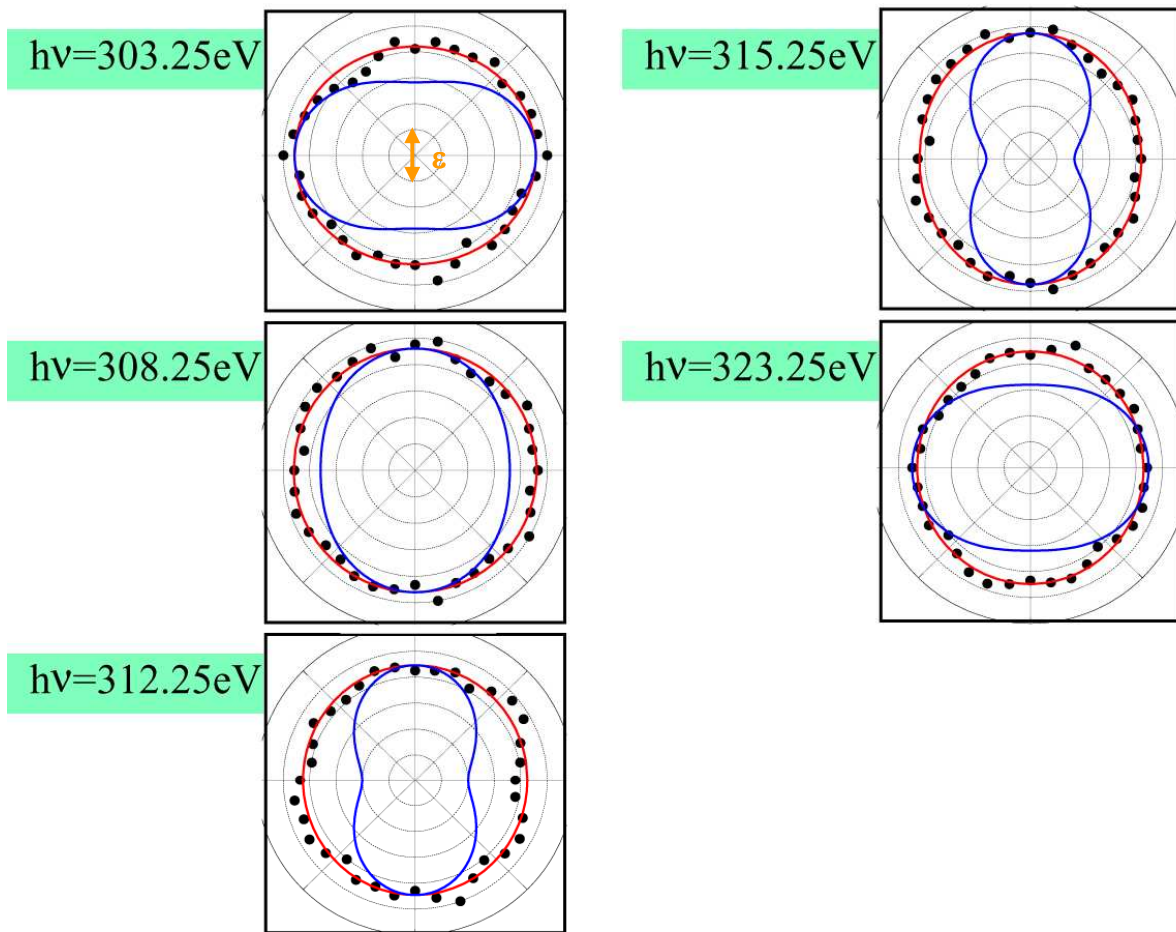


図 5-2. C1s 光電離の解離イオンの角度分布

黒点が測定結果。信号の積分範囲は偏光面内に $\pm 10$ 度、偏光面外に $\pm 20$ 度。赤線がフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算[5]。それぞれ最大の強度を 1 に規格化してある。

表 5-1. C1s 光電離の解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{\text{ion}}$

photon energy(eV)	$\beta_{\text{ion}}$
303.25	$-0.06 \pm 0.02$
308.25	$-0.00 \pm 0.01$
312.25	$0.03 \pm 0.02$
315.25	$0.08 \pm 0.01$
323.25	$0.03 \pm 0.02$

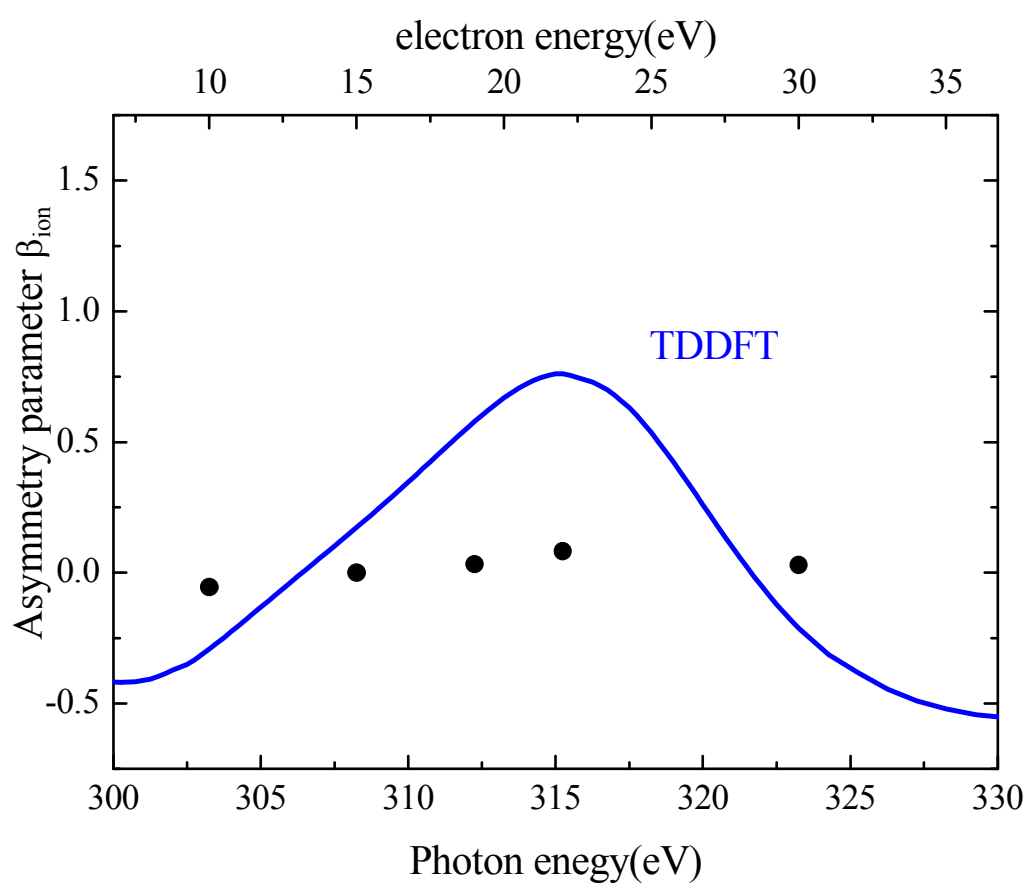


図 5-3. C1s 光電離の解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{\text{ion}}$   
黒丸が本研究。青線は TDDFT 計算[5]。



---

### 5.3.2 光電子の角度分布

放出される光電子と直線偏光軟 X 線の電気ベクトルのなす角度 $\theta'$ の関数として、検出される光電子の信号強度を求め、光電子の角度分布を決定した。

ランダム配向分子からの光電子の角度分布は以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_e} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_e P_2(\cos \theta')) \quad (5-3)$$

図 5-4 に極座標表示で表したランダム配向 CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電子の角度分布を示す。赤線はフィッティングカーブを示し、青線は Stener らによる TDDFT 計算[5]を示す。TDDFT 計算は電気ベクトルと垂直な成分の強度でわずかな違いがあるが、全体的に実験結果とよい一致を示す。

(5-3) 式を用い、ランダム配向分子の光電子の角度分布から非対称パラメーター $\beta_e$ を決定した。図 5-5、表 5-2 に本研究で決定した $\beta_e$ の励起エネルギー依存性を示す。図 5-5 で黒丸は本研究で決定した $\beta_e$ を示す。理論計算として、TDDFT[5]を青線で示した。実験から求めた $\beta$ の励起エネルギー依存性を TDDFT 計算は定性的に再現している。

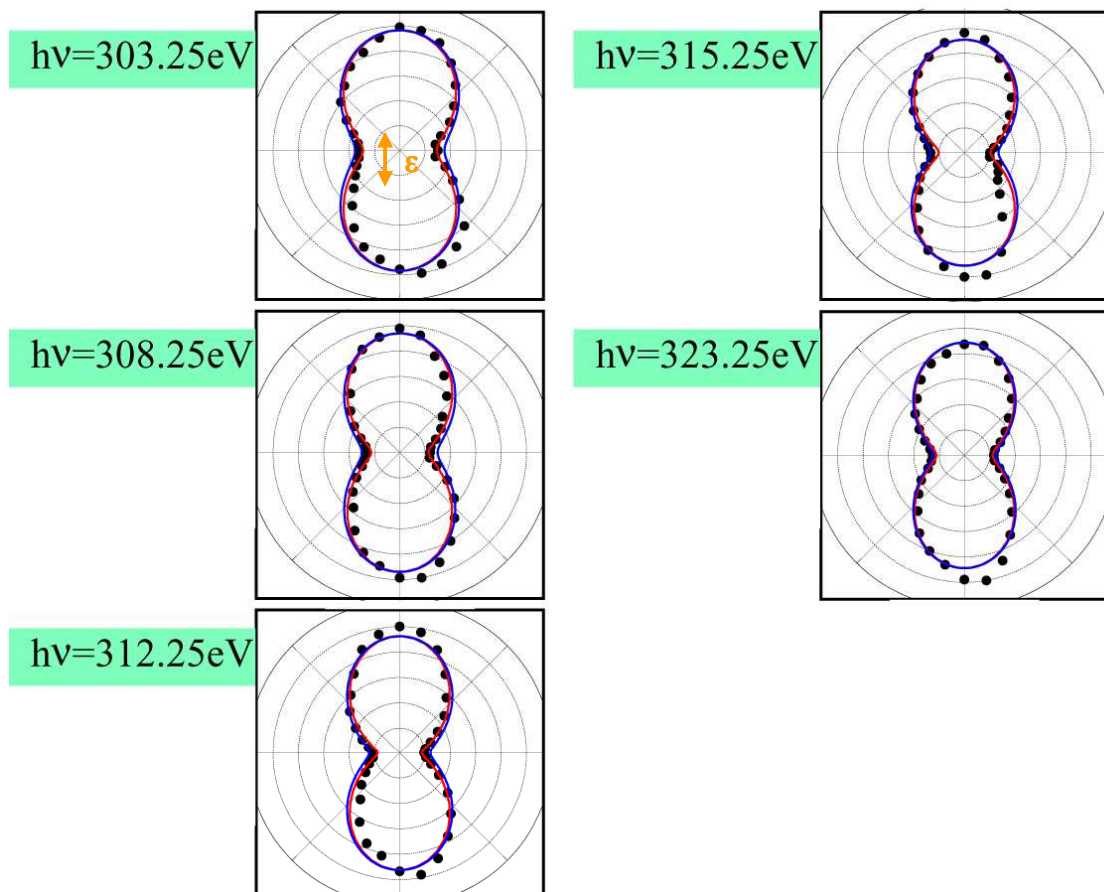


図 5-4. C1s 光電離の光電子の角度分布

黒点が測定結果。信号の積分範囲は偏光面内に $\pm 10$ 度、偏光面外に $\pm 20$ 度。赤線がフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算[5]。それぞれ最大の強度を 1 に規格化してある。

表 5-2. C1s 光電離の光電子の非対称パラメーター $\beta_e$

photon energy(eV)	$\beta_e$
303.25	$0.87 \pm 0.04$
308.25	$1.03 \pm 0.04$
312.25	$1.18 \pm 0.05$
315.25	$1.07 \pm 0.06$
323.25	$1.00 \pm 0.04$

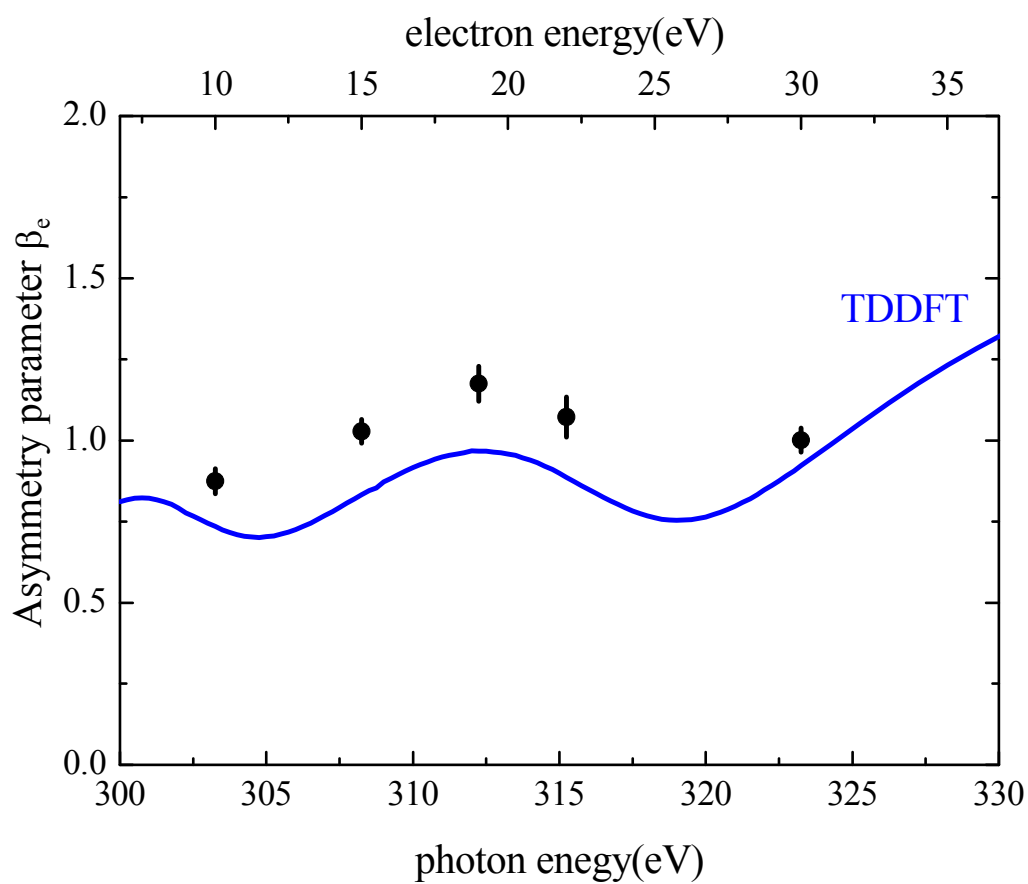


図 5-5. C1s 光電離の光電子の非対称パラメーター $\beta_e$   
黒丸は本研究の測定値。青線は TDDFT[5]

---

#### 5.3.4 分子座標系における光電子の角度分布(MFPAD)

CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離過程において同時生成する CS<sup>+</sup>, S<sup>+</sup> イオン対および C1s 光電子の 3 重コインシデンス測定を行った。光の偏光面内において S<sup>+</sup> イオンと光の進行方向のなす角度を B とした。S<sup>+</sup> イオンから見た光電子の放出角度  $\theta$  の関数として、検出される光電子の信号強度を求め、分子座標系での光電子角度分布 (MFPAD) を決定した。図 5-6 に MFPAD の極座標表示を示す。左から順に分子軸と光の進行方向のなす角度 B が (a) 90° のとき (平行配置 MFPAD)、(b) 45° のとき (45 度配置 MFPAD)、(c) 0° のとき (垂直配置 MFPAD) の MFPAD を示す。

MFPAD は以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ \left( \sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) - \frac{3}{\sqrt{2}} \sin^2 B \cdot \sqrt{2L+1} A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. - (\sin^2 B - 1) \sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) \right) P_L(\cos\theta) - \sin 2B \cdot A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} P_L^1(\cos\theta) \right] \quad (5-4)$$

(5-4) 式を MFPAD にフィッティングした結果を図 5-6 の赤線で示した。青線は Stener らによる TDDFT 計算[5]を示す。

分子軸と光の進行方向が垂直なときの MFPAD( 図 5-6(a)) では、理論計算は分子軸に垂直な方向の光電子角度分布が再現できておらず実験結果には見られない複数の節が存在する。分子軸と光の進行方向が平行なときの MFPAD( 図 5-6(c)) では、全体的に TDDFT は電気ベクトル方向に対する強度が実験結果より強い。分子軸と光の進行方向が 45 度のときの MFPAD( 図 5-6(b)) では、TDDFT 計算の結果は実験結果との不一致が目立ち、特に励起エネルギーが 323.25eV のときは実験結果に見られない複数のローブが存在する。

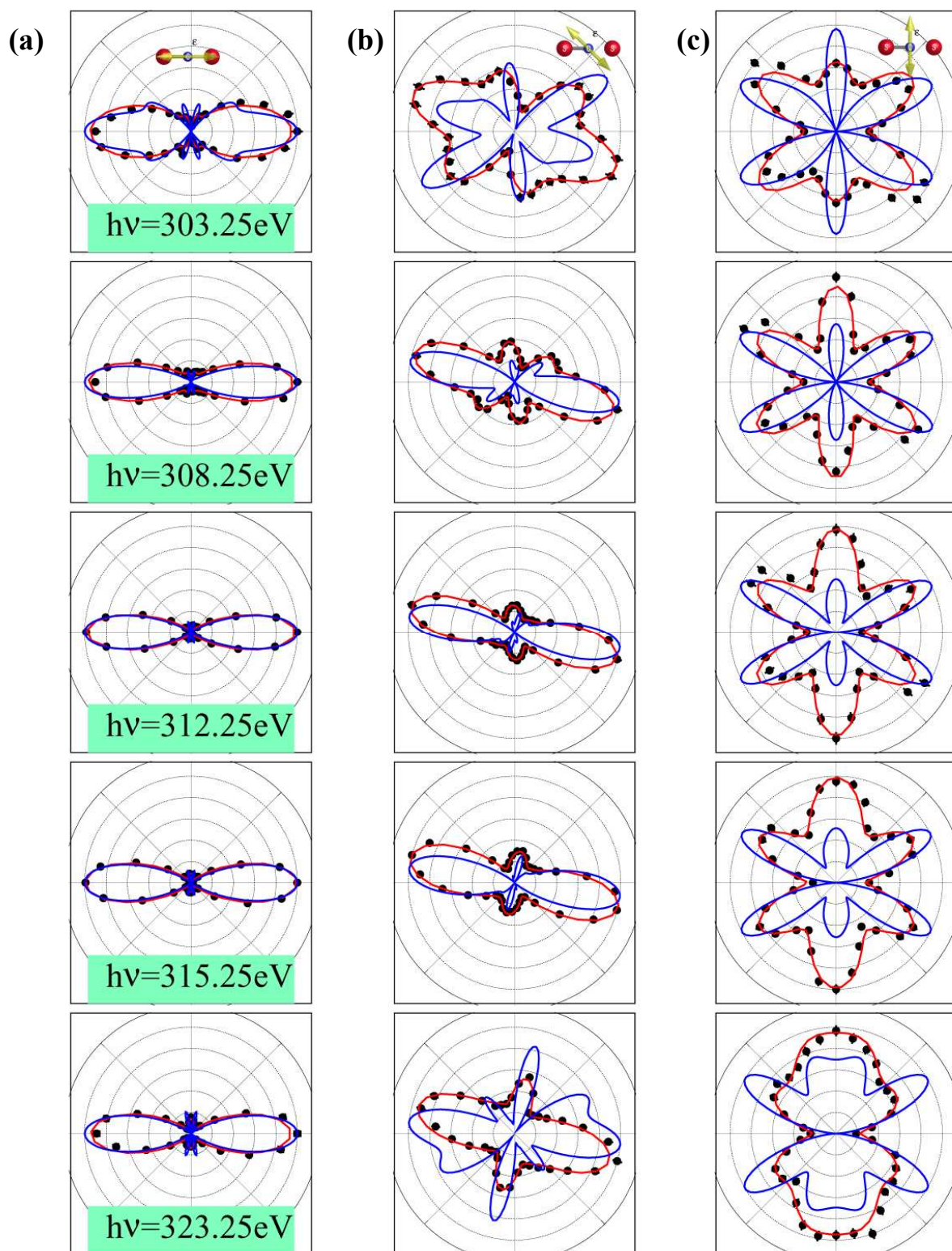


図 5-6. Cl1s 光電離の分子座標系からの光電子角度分布 MFPAD

分子軸と光の進行方向（電気ベクトルと垂直）のなす角度が(a)90 度(b)45 度(c)0 度のときの MFPAD。黒点が測定値で、積分範囲は偏光面内に $\pm 10$  度、偏光面外に $\pm 20$  度。赤線はフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算[5]。それぞれ最大の強度は 1 に規格化。

### 5.3.5 遷移行列要素および位相差の決定

CS<sub>2</sub>分子の Cls 軌道は 2σ<sub>g</sub> 軌道であるので、光学遷移の選択則により軌道角運動量  $l$  の分子軸への射影成分  $\lambda$  は  $\sigma, \pi$  が許容となる。また始状態が gerade 対称性であるため、パリティの制約から終状態の光電子の波動関数を 1 中心部分波展開したときの各部分波は ungerade 対称性となる。そのため部分波の軌道角運動量  $l$  は奇数のみで記述される。部分波展開の軌道角運動量  $l$  は分子に対してはよい量子数ではないため厳密には無限まで取る必要がある。しかし実際には部分波展開の収束性が非常によいため、有限の  $l$  で打ち切ることができる。各励起エネルギーで実験から求めた平行配置 MFPAD、垂直配置 MFPAD に対し、10 次および 14 次までの偶数の Legendre 多項式でそれぞれフィッティングを行い、10 次の Legendre 多項式の係数 A10 の収束性を調べた。0 次の Legendre 多項式の係数 A0 は 1 に規格化した。表 6-3 に励起エネルギーの 323.25eV のときのフィットの係数を示す。表中の(a)は平行配置 MFPAD、(b)は垂直配置 MFPAD に対するフィットで上段が 10 次まで、下段が 14 次までの偶数の Legendre 多項式でのフィットの係数を示す。A10 が A0 に対し(a)では 2%で(b)では 0%となり、収束しているのが確認できた。Legendre 多項式の係数と軌道角運動量  $l$  の関係は後述するが、この収束性から最大の軌道角運動量を  $l=5$  とした。上記の近似のもとで、電気双極子近似の枠内で遷移行列要素の比と位相差の決定を行った。以下に解析の手続きを示す。

- $l\sigma$  部分波の遷移行列要素の比および位相差の決定 (2組の解)
- $l\pi$  部分波の遷移行列要素の比および位相差の決定 (2組の解)
- $p\sigma$  部分波 に対する  $p\pi$  部分波の遷移行列要素の比の決定
- $p\sigma$  部分波 に対する  $p\pi$  部分波の位相差の決定 (16組の解)
- 複数解から物理的意味のある解を抽出

この手続きに従い、一例として励起エネルギー303.25eV のときの実験結果の解析の手順を記述する。

表 5-3. 励起エネルギー323.25eV での(a)平行配置 MFPAD(b)垂直配置 MFPAD に対する L 次の偶数の Legendre 多項式でのフィッティング係数。

	A2	A4	A6	A8	A10	A12	A14
(a)	1.624	2.154	0.751	0.339	0.021	0	0
	1.624	2.153	0.749	0.333	-0.00	0.029	0.022
(b)	-0.421	0.048	-0.177	-0.178	0.020	0	0
	-0.421	0.049	-0.175	-0.175	0.029	0.016	-0.050

### a. $\ell\sigma$ 部分波 の遷移行列要素の比および位相差の決定

(5-4)式に  $B=90^\circ$  を代入すると平行配置 MFPAD は以下の Legendre 多項式で記述できる。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=90, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step } 2}}^{10} \left[ \sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 - \sqrt{2} A_{L0}^2) P_L(\cos\theta) \right] \quad (5-5)$$

$P_L$  は Legendre の多項式である。

$p\sigma$ 部分波 に対する  $f\sigma, h\sigma$ 部分波 の遷移行列要素の比( $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$ と  $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ )および位相差( $\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}$ と $\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}$ ) を求める際は Legendre の多項式の係数は(5-6)式のようにまとめて  $A_L$  と書き直し、実験データに非線形最小二乗フィットを行う。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=90, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} \propto \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step } 2}}^{10} Q_L A_L P_L(\cos\theta) \quad (5-6)$$

$\sigma \rightarrow \sigma$  の平行遷移の場合、係数  $A_L$  は遷移行列要素  $d_{\ell\sigma}$  と位相差  $\delta_{\ell\sigma} - \delta_{\ell'\sigma}$  から構成され、以下のように表される。

$$\begin{aligned} A_0 &= d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{h\sigma}^2 \\ A_2 &= 2d_{p\sigma}^2 + \frac{4}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{50}{39}d_{h\sigma}^2 - 6\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ &\quad - \frac{100}{3\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 10\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ A_4 &= \frac{18}{11}d_{f\sigma}^2 + \frac{18}{13}d_{h\sigma}^2 - 8\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\ &\quad - \frac{360}{13\sqrt{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 10\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ A_6 &= \frac{100}{33}d_{f\sigma}^2 + \frac{80}{51}d_{h\sigma}^2 + 12\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) \\ A_8 &= \frac{490}{247}d_{h\sigma}^2 - \frac{112}{13}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ A_{10} &= \frac{15876}{4199}d_{h\sigma}^2 \\ 256A_0 - 128A_2 + 96A_4 - 80A_6 + 70A_8 - 63A_{10} &= 0 \end{aligned} \quad (5-7)$$

また、(5-6)式では検出器の取込み立体角補正（L 次の Legendre 多項式に対する減衰因子  $Q_L$ ）を考慮に入れるため、以下の関係式を用いた。

$$Q_L = \frac{\int_{\phi_{\min}}^{\phi_{\max}} d\phi \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} P_L(\cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_{\phi_{\min}}^{\phi_{\max}} d\phi \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \sin \theta d\theta} \quad (5-8)$$

(5-6)式を用い  $A_0=1$  とし非線形フィットした結果を図 5-7 に示す。また求めた  $p\sigma$  部分波に対する  $f\sigma, h\sigma$  部分波の遷移行列要素の比および位相差を表 5-4 に記す。(5-7)式で位相差は全て余弦関数の引数であるので、位相差は正負の符号がともに解となる。その結果、各々の遷移行列要素の比の組（ $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$  と  $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$  のセット）に対し、位相差の組（ $\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}$  と  $\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}$ ）が 2 種類存在し、独立な解の組が合計で 4 組となる。

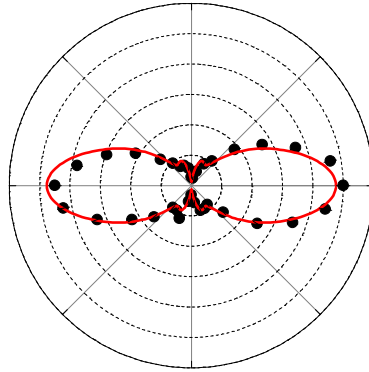


図 5-7 C1s 光電離の平行配置 MFPAD( $h\nu=303.25\text{eV}$ )

黒点は実験値。赤線は実験データに対し、式(5-6)によるフィッティングカーブ。

表 5-4. C1s 光電離の  $\ell\sigma$  部分波の遷移行列要素の比および位相差 ( $h\nu=303.25\text{eV}$ )

$d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$	$d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$	$\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}(\text{radian})$	$\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}(\text{radian})$
$1.57 \pm 0.18$	$0.69 \pm 0.19$	$\pm 2.00 \pm 0.10$	$\pm 3.20 \pm 0.11$
$0.38 \pm 0.08$	$0.40 \pm 0.08$	$\pm 1.84 \pm 0.97$	$\pm 1.32 \pm 0.09$



## b. $\ell\pi$ 部分波の遷移行列要素の比および位相差の決定

(5-4)式に  $B=0^\circ$  を代入すると、垂直配置 MFPAD は以下の Legendre の多項式で記述できる。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=0, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{L=0}^{10} \left[ 2\sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) P_L(\cos\theta) \right] \quad (5-9)$$

$p\pi$ 部分波に対する  $f\pi, h\pi$ 部分波 の遷移行列要素の比 ( $d_{f\pi}/d_{p\pi}$ と  $d_{h\pi}/d_{p\pi}$ ) および位相差 ( $\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}$ と $\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi}$ ) の決定には Legendre の多項式の係数を(5-10)式のようにまとめて  $C_L$  と書き直し、検出器の取込み立体角補正も考慮に入れ、実験データに非線形最小二乗フィットを行う。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=0, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} \propto \sum_{L=0}^{10} Q_L C_L P_L(\cos\theta) \quad (5-10)$$

$\sigma \rightarrow \pi$ の垂直遷移の場合、係数  $C_L$  は遷移行列要素  $d_{\ell\pi}$  と位相差  $\delta_{\ell\pi} - \delta_{\ell'\pi}$  から構成され、以下のように表される。

$$\begin{aligned} C_0 &= d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + d_{h\pi}^2 \\ C_2 &= -d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + \frac{15}{13} d_{h\pi}^2 - 6\sqrt{\frac{2}{7}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}) - 10\sqrt{\frac{10}{77}} d_{f\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ C_4 &= \frac{3}{11} d_{f\pi}^2 + \frac{12}{13} d_{h\pi}^2 + 6\sqrt{\frac{2}{7}} d_{p\pi} d_{f\pi} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) \\ &\quad - \frac{6}{13} \sqrt{\frac{110}{7}} d_{f\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) + 6\sqrt{\frac{5}{11}} d_{p\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi}) \\ C_6 &= -\frac{25}{11} d_{f\pi}^2 + \frac{8}{17} d_{h\pi}^2 - 6\sqrt{\frac{5}{11}} d_{p\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi}) \\ C_8 &= -\frac{98}{247} d_{h\pi}^2 + \frac{28}{13} \sqrt{\frac{70}{11}} d_{f\pi} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ C_{10} &= -\frac{13230}{4199} d_{h\pi}^2 \\ C_0 + C_2 + C_4 + C_6 + C_8 + C_{10} &= 0 \end{aligned} \quad (5-11)$$

(5-10)式を用いてフィットした結果を図 5-8 に示す。また求めた  $p\pi$  部分波 に対する  $f\pi, h\pi$  部分波 の遷移行列要素の比および位相差を表 5-5 に記す。(5-11)式で位相差は全 て余弦関数の引数であるので、位相差は正負の符号がともに解となる。その結果、各々 の遷移行列要素の比の組 ( $d_{f\pi}/d_{p\pi}$  と  $d_{h\pi}/d_{p\pi}$  のセット)に対し、位相差の組 ( $\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}$  と  $\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi}$ ) が 2 種類存在し、独立な解の組が合計で 4 組となる。

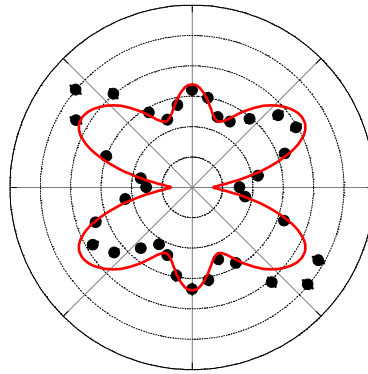


図 5-8. C1s 光電離の垂直配置 MFPAD( $h\nu=303.25\text{eV}$ )  
黒丸は実験値。赤線は(5-10)式によるフィッティングカーブ。

表 5-5. C1s 光電離の  $\ell\pi$  部分波の遷移行列要素の比および位相差 ( $h\nu=303.25\text{eV}$ )

$d_{f\pi}/d_{p\pi}$	$d_{h\pi}/d_{p\pi}$	$\delta_{f\pi}-\delta_{p\pi}(\text{radian})$	$\delta_{h\pi}-\delta_{p\pi}(\text{radian})$
$1.52 \pm 0.23$	$0.59 \pm 0.20$	$1.42 \pm 0.07$	$2.93 \pm 0.15$
$0.40 \pm 0.07$	$0.35 \pm 0.09$	$2.52 \pm 0.18$	$1.08 \pm 0.13$

### c. $p\sigma$ 部分波に対する $p\pi$ 部分波の遷移行列要素の比の決定

解離イオン角度分布における非対称パラメーター $\beta_{ion}$ は以下の式で記述できる。

$$\beta_{ion} = \sum_{\ell=1}^5 \frac{2(d_{\ell\sigma}^2 - d_{\ell\pi}^2)}{(d_{\ell\sigma}^2 + 2d_{\ell\pi}^2)} = \frac{2 \left[ 1 - \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \left\{ \frac{1 + \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2}{1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2} \right\} \right]}{\left[ 1 + 2 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \left\{ \frac{1 + \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\pi}} \right)^2}{1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2} \right\} \right]} \quad (5-12)$$

励起エネルギー303.25eV では解離イオンの非対称パラメーター $\beta_{ion}$  は $\beta_{ion} = -0.06 \pm 0.02$  である。この値を(5-12)式の左辺に代入し、 $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ を求める。ただし、 $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$ と $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ のセットと $d_{f\pi}/d_{p\pi}$ と $d_{h\pi}/d_{p\pi}$ のセットはそれぞれ2組ずつあるので、合計で4組の解の候補が得られる。(5-12)式を用いて得られた $p\sigma$ に対する遷移行列要素の比の組を表5-6に記す。

表 5-6. C1s 光電離( $h\nu=302.25\text{eV}$ )の  $p\sigma$  部分波に対する遷移行列要素の比の組

	$d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$	$d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$	$d_{p\pi}/d_{p\sigma}$	$d_{f\pi}/d_{p\pi}$	$d_{h\pi}/d_{p\pi}$
(a)	$1.57 \pm 0.18$	$0.69 \pm 0.19$	$1.08 \pm 0.14$	$1.65 \pm 0.33$	$0.64 \pm 0.23$
(b)	$1.57 \pm 0.18$	$0.69 \pm 0.19$	$1.83 \pm 0.16$	$0.73 \pm 0.15$	$0.64 \pm 0.17$
(c)	$0.38 \pm 0.08$	$0.40 \pm 0.08$	$0.62 \pm 0.07$	$0.95 \pm 0.18$	$0.37 \pm 0.13$
(d)	$0.38 \pm 0.08$	$0.40 \pm 0.08$	$1.05 \pm 0.05$	$0.42 \pm 0.08$	$0.37 \pm 0.09$

#### d. $p\sigma$ 部分波に対する $p\pi$ 部分波の位相差の決定

ランダム配向分子からの光電子の角度分布の非対称パラメータ $\beta_e$ は $d_{\ell\lambda}$ と $\delta_{\ell\lambda}$ で以下のように記述される。

$$\begin{aligned}
 \beta_e = & \left( 2 / 15015 \left[ 1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \right] \times \right. \\
 & \left[ 6006 + 4004 \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 3850 \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 21021 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 9009 \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 8085 \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \right. \\
 & - 5148\sqrt{14} \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(-(\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi})) - 1300\sqrt{77} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\
 & - 2574\sqrt{21} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) + 18018 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) \\
 & + 2574\sqrt{21} \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma})) \\
 & + 2002\sqrt{6} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi})) \\
 & - 520\sqrt{1155} \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi})) \\
 & + 650\sqrt{462} \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}) + (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma})) \\
 & + 770\sqrt{15} \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos((\delta_{h\sigma} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}) - (\delta_{h\pi} - \delta_{p\pi})) \\
 & \left. + 5148\sqrt{14} \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{p\pi}) + 780\sqrt{770} \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right) \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \right] \quad (5-13)
 \end{aligned}$$

$\delta_{\ell\sigma} - \delta_{p\sigma}$ と $\delta_{\ell\pi} - \delta_{p\pi}$ はそれぞれ正負 2 種類ずつあるので、 $\ell\sigma$ 部分波に対する $\ell\pi$ 部分波の位相差は独立に 4 種類の解が存在する。 $\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}$ を(5-13)式から $\delta_{p\pi} - \delta_{p\sigma}$ を求めると解は 2 種類存在するため、位相差の解は  $4 \times 2$  の 8 種類となる。c のプロセスにより  $d_{f\sigma}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{p\pi}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{f\pi}/d_{p\sigma}$ 、 $d_{h\pi}/d_{p\sigma}$ の組は 4 種類であるので、解の組は  $8 \times 4$  の 32 組となる。しかし(5-5)式では位相差は全て余弦関数で記述されるため、位相差の符号は決定できない。そのため各遷移行列要素の比において $\ell\sigma$ 部分波の位相差は正のみを選択し、 $\ell\pi$ 部分波の位相差で正と負の両方を採用することにより解の組の候補は 16 組となる。

励起エネルギー303.25eV における光電子の非対称パラメーター $\beta_e=0.87\pm0.04$  を用い、 $p\sigma$  部分波に対する全ての部分波の位相差の決定を行った。表 5-7 に解の候補の位相差のみを示した。(a),(b),(c),(d)はそれぞれ c で求めた遷移行列要素の比の解の候補に対応している。

表 5-7 C1s 光電離( $h\nu=303.25\text{eV}$ )の  $p\sigma$  部分波に対する位相差の組(単位:radian)

	$\delta_{f\sigma}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{h\sigma}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{p\pi}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{f\pi}-\delta_{p\sigma}$	$\delta_{h\pi}-\delta_{p\sigma}$
(a1)	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$3.06\pm0.13$	$4.48\pm0.15$	$5.99\pm0.20$
(a1)'	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$6.26\pm0.13$	$1.40\pm0.15$	$2.91\pm0.20$
(a2)	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$2.71\pm0.58$	$1.29\pm0.59$	$6.06\pm0.61$
(a2)'	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$5.58\pm0.58$	$4.16\pm0.59$	$2.65\pm0.61$
(b1)	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$2.27\pm0.15$	$4.79\pm0.24$	$3.35\pm0.20$
(b1)'	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$5.53\pm0.15$	$1.77\pm0.24$	$0.33\pm0.20$
(b2)	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$1.73\pm0.12$	$5.49\pm0.21$	$0.65\pm0.18$
(b2)'	$2.00\pm0.10$	$3.20\pm0.11$	$4.97\pm0.12$	$2.45\pm0.21$	$3.88\pm0.18$
(c1)	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$2.58\pm0.10$	$4.00\pm0.13$	$5.51\pm0.18$
(c1)'	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$5.78\pm0.10$	$0.92\pm0.13$	$2.43\pm0.18$
(c2)	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$3.28\pm0.22$	$1.86\pm0.23$	$0.35\pm0.26$
(c2)'	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$6.28\pm0.22$	$4.86\pm0.23$	$3.35\pm0.26$
(d1)	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$1.74\pm0.07$	$4.26\pm0.21$	$2.82\pm0.15$
(d1)'	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$4.95\pm0.07$	$1.19\pm0.21$	$6.03\pm0.15$
(d2)	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$1.43\pm0.08$	$5.19\pm0.20$	$0.34\pm0.15$
(d2)'	$1.84\pm0.97$	$1.32\pm0.09$	$4.64\pm0.08$	$2.12\pm0.20$	$3.55\pm0.15$

d.までのプロセスで合計で 16 組の独立な解の候補が存在する。これらの組から物理的に意味のある解を抽出するため、任意配置 MFPAD の実験データを用いる。本研究で求めた 45 度配置 MFPAD は図 5-6(b)に示されており、これは以下の式で記述される。

$$\frac{d\sigma(\hat{R}=0, B=45, 0)}{d\hat{p}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{\substack{L=0 \\ \text{step2}}}^{10} [D_L P_L(\cos\theta) + E_L P_L^1(\cos\theta)] \quad (5-14)$$

Legendre の多項式の係数  $D_L$  と遷移行列要素および位相差の関係式は以下のようにになる。

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{1}{2}d_{p\sigma}^2 + \frac{1}{2}d_{f\sigma}^2 + \frac{1}{2}d_{h\sigma}^2 + d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + d_{h\pi}^2 \\ D_2 &= d_{p\sigma}^2 + \frac{2}{3}d_{f\sigma}^2 + \frac{25}{39}d_{h\sigma}^2 - d_{p\pi}^2 + d_{f\pi}^2 + \frac{15}{13}d_{h\pi}^2 - 3\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) \\ &\quad - \frac{50}{3}\sqrt{\frac{1}{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) - 6\sqrt{\frac{2}{7}}d_{p\pi}d_{f\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) \\ &\quad - 10\sqrt{\frac{10}{77}}d_{f\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_4 &= \frac{9}{11}d_{f\sigma}^2 + \frac{9}{13}d_{h\sigma}^2 + \frac{3}{11}d_{f\pi}^2 + \frac{12}{13}d_{h\pi}^2 \\ &\quad - 4\sqrt{\frac{3}{7}}d_{p\sigma}d_{f\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\sigma}) + 5\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ &\quad - \frac{180}{13}\sqrt{\frac{1}{77}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) + 6\sqrt{\frac{2}{7}}d_{p\pi}d_{f\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\pi}) \\ &\quad + 6\sqrt{\frac{5}{11}}d_{p\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\pi}) - \frac{6}{13}\sqrt{\frac{110}{7}}d_{f\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_6 &= \frac{50}{33}\sqrt{2}d_{f\sigma}^2 + \frac{40}{51}d_{h\sigma}^2 - \frac{25}{11}d_{f\pi}^2 + \frac{8}{17}d_{h\pi}^2 \\ &\quad + 6\sqrt{\frac{3}{11}}d_{p\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\sigma}) - \frac{7}{3}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) \\ &\quad - 6\sqrt{\frac{5}{11}}d_{p\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_8 &= \frac{245}{247}d_{h\sigma}^2 - \frac{98}{247}d_{h\pi}^2 \\ &\quad - \frac{56}{13}\sqrt{\frac{7}{11}}d_{f\sigma}d_{h\sigma}\cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\sigma}) - \frac{28}{13}\sqrt{\frac{70}{11}}d_{f\pi}d_{h\pi}\cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\pi}) \\ D_{10} &= \frac{7938}{4199}d_{h\sigma}^2 - \frac{13230}{4199}d_{h\pi}^2 \end{aligned} \quad (5-15)$$

Legendre 陪関数の係数  $E_L$  と遷移行列要素および位相差の関係式は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
E_2 &= d_{p\sigma} d_{p\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{p\pi}) - 2\sqrt{\frac{2}{7}} d_{p\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\pi}) \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{7}} d_{f\sigma} d_{p\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{p\pi}) + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{f\pi}) \\
&\quad + \frac{25}{3}\sqrt{\frac{2}{231}} d_{h\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\sigma}) + \frac{5}{39}\sqrt{\frac{5}{3}} d_{h\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad + \frac{20}{3}\sqrt{\frac{5}{231}} d_{f\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_4 &= -3\sqrt{\frac{1}{14}} d_{p\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{f\pi}) + \frac{6}{\sqrt{55}} d_{p\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{7}} d_{p\pi} d_{f\sigma} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{f\sigma}) + \frac{3}{11}\sqrt{\frac{3}{2}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{f\pi}) - \frac{57}{13}\sqrt{\frac{3}{385}} d_{f\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{11}} d_{p\pi} d_{h\sigma} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\sigma}) - \frac{3}{13}\sqrt{\frac{3}{154}} d_{h\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\sigma}) + \frac{3}{13}\sqrt{\frac{3}{5}} d_{h\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_6 &= \sqrt{\frac{5}{11}} d_{p\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{p\sigma} - \delta_{h\pi}) + \frac{25}{33}\sqrt{\frac{2}{3}} d_{f\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{f\pi}) - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{35}{33}} d_{f\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{11}} d_{h\sigma} d_{p\pi} \cos(\delta_{p\pi} - \delta_{h\sigma}) - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{14}{33}} d_{h\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{h\sigma}) + \frac{8}{51}\sqrt{\frac{5}{3}} d_{h\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_8 &= -\frac{7}{13}\sqrt{\frac{35}{33}} d_{f\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{f\sigma} - \delta_{h\pi}) - \frac{7}{13}\sqrt{\frac{21}{22}} d_{h\sigma} d_{f\pi} \cos(\delta_{f\pi} - \delta_{p\sigma}) \\
&\quad + \frac{49}{247}\sqrt{\frac{5}{3}} d_{h\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi}) \\
E_{10} &= \frac{2646}{4199}\sqrt{\frac{3}{5}} d_{h\sigma} d_{h\pi} \cos(\delta_{h\sigma} - \delta_{h\pi})
\end{aligned} \tag{5-16}$$

式(5-14)に 16 組の遷移行列要素の比と位相差を代入した。図 5-9 に実験結果と 16 組の解の候補で再現した MFPAD を示す。図中で実験結果を黒丸で示し、フィッティングした結果を青線で示した。解の候補から再現した  $45^\circ$  配置 MFPAD は赤線で示した。MFPAD は分子軸を水平にとり、光電子の放出角度を反時計まわりに表した。

実験結果から MFPAD は全体的に 6 つのローブからなっており、30 度、120 度、150 度、210 度、280 度、330 度方向に極大を持つ。また 80 度、260 度に鋭い極小と 0 度、135 度、180 度、315 度に小さな極小を持つ。これらの特徴と 16 個の再現した MFPAD を比較すると、(d2)がその特徴をよく示している。励起エネルギー 303.25eV での(d2)の解の組を物理的に意味がある解として選んだ。

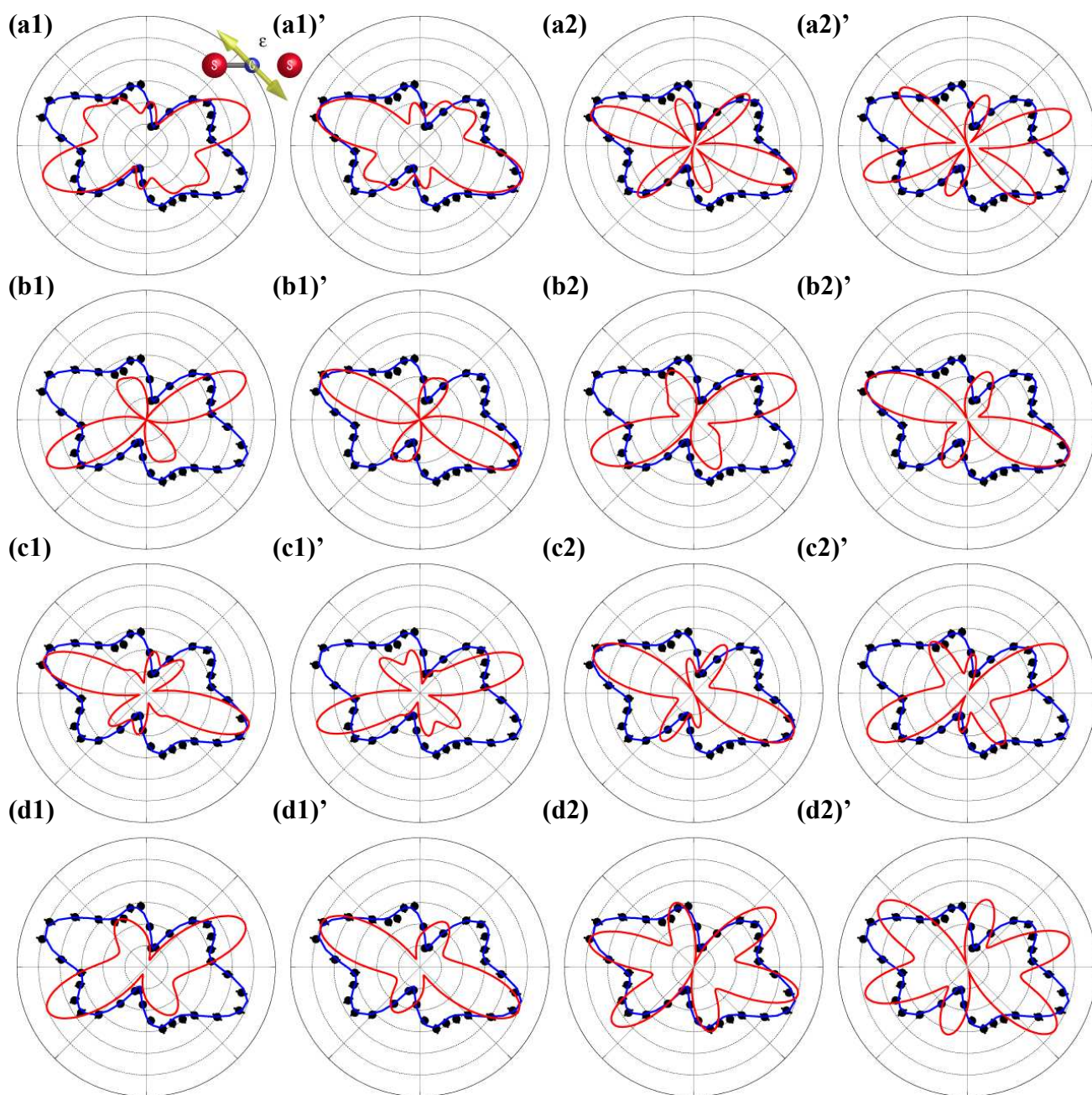


図 5-9. C1s 光電離の 45 度配置 MFPAD ( $h\nu=303.25\text{eV}$ )

黒丸が実験値で、積分範囲は偏光面内に $\pm 10$  度、偏光面外に $\pm 20$  度。赤線が再現した MFPAD。MFPAD のラベルは表 5-5 のラベルと一致。



## f. 遷移行列要素の絶対値の決定

部分断面積で規格化し、遷移行列要素の比を絶対値にした。部分断面積は以下の式で記述される。規格化に用いた Hitchcock ら[3]の測定値を表 5-8 に示す。

$$\begin{aligned}
 \sigma(\omega) &= \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \omega \sum (d_{l\sigma}^2 + 2d_{l\pi}^2) \\
 &= \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \omega (d_{p\sigma}^2 + d_{f\sigma}^2 + d_{h\sigma}^2 + 2d_{p\pi}^2 + 2d_{f\pi}^2 + 2d_{h\pi}^2) \\
 &= \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \omega d_{p\sigma}^2 \left\{ 1 + \left( \frac{d_{f\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + \left( \frac{d_{h\sigma}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{p\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{f\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 + 2 \left( \frac{d_{h\pi}}{d_{p\sigma}} \right)^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{5-17}$$

表 5-8 C1s 光電離の部分断面積の絶対値[3]

photon energy(eV)	cross section (Mb)
303.25	1.250
308.25	1.332
312.25	1.386
315.25	1.433
323.25	1.077

---

### g. ショートレンジ位相差

MFPAD の公式中の位相  $\delta_{\ell\lambda}$  は、以下のようにクーロン位相  $\eta_\ell$  とショートレンジ位相  $\tau_{\ell\lambda}$  の和で表される。

$$\delta_{\ell\lambda} = \tau_{\ell\lambda} + \eta_\ell \quad (5-18)$$

クーロン位相  $\eta_\ell$  は軌道角運動量  $\ell$  と光電子の運動量で以下のように記述される。

各部分波のクーロン位相  $\eta_\ell$  とそれらの位相差を表 5-9 に示す。p は光電子の運動量である。

$$\eta_\ell = \arg \Gamma(\ell + 1 - i/p) \quad (5-19)$$

実験により求めた位相差  $\delta_{\ell\lambda} - \delta_{\ell'\lambda}$  からクーロン位相差  $\eta_\ell - \eta_{\ell'}$  を差し引き、ショートレンジ位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  を求めた。

表 5-9. クーロン位相  $\eta_\ell$  および位相差  $\eta_\ell - \eta_{\ell'}$  (単位:radian)

photon energy(eV)	KE(eV)	$\eta_p$	$\eta_f$	$\eta_h$	$\eta_f - \eta_p$	$\eta_h - \eta_p$
303.25	10	-0.587	-1.486	-1.999	-0.899	-1.4117
308.25	15	-0.4558	-1.2076	-1.6296	-0.7518	-1.1738
312.25	19	-0.396	-1.071	-1.447	-0.675	-1.0513
315.25	22	-0.3632	-0.9942	-1.3444	-0.631	-0.9812
323.25	30	-0.304	-0.850	-1.151	-0.546	-0.846

---

### 5.3.6 解析結果

5.3.5 で説明した遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\lambda}$  と位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  の決定を各励起エネルギーで行った。励起エネルギーが 303.25eV のときは 5.3.5 の手続きにより唯一の解の組を決定することができた。しかし実験結果を再現する任意配置 MFPAD で唯一の解を決定することができない場合があり、励起エネルギーが 308.25eV のときは 2 組、312.25eV、315.25eV、323.25eV のときは、解の候補が 3 組となった。

唯一の解の組は  $d_{\ell\lambda}$  と  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  の励起エネルギー依存性から決定した。すなわち全ての部分波の  $d_{\ell\lambda}$  と  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  が励起エネルギーに対し、滑らかにつながる解が物理的に意味のある解であると判断した。

上記の方法により遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\lambda}$  と位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  を求め、遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\lambda}$  を表 5-10 に、位相差  $\tau_{\ell\lambda} - \tau_{\ell'\lambda}$  に表 5-11 にまとめた。

表 5-10. C1s 光電離の遷移行列要素の絶対値 (単位 atomic unit)

photon	energy(eV)	$d_{p\sigma}$	$d_{f\sigma}$	$d_{h\sigma}$	$d_{p\pi}$	$d_{f\pi}$	$d_{h\pi}$
303.25		0.0711	0.0268	0.0282	0.0746	0.0299	0.0260
		$\pm 0.003$	$\pm 0.006$	$\pm 0.006$	$\pm 0.005$	$\pm 0.006$	$\pm 0.007$
308.25		0.0762	0.0189	0.0334	0.0744	0.0317	0.0274
		$\pm 0.003$	$\pm 0.007$	$\pm 0.006$	$\pm 0.005$	$\pm 0.007$	$\pm 0.006$
312.25		0.0336	0.0689	0.0429	0.0791	0.0256	0.0213
		$\pm 0.002$	$\pm 0.010$	$\pm 0.004$	$\pm 0.008$	$\pm 0.007$	$\pm 0.006$
315.25		0.0365	0.0739	0.0389	0.0817	0.0146	0.0216
		$\pm 0.004$	$\pm 0.020$	$\pm 0.007$	$\pm 0.016$	$\pm 0.034$	$\pm 0.060$
323.25		0.0269	0.0612	0.0362	0.0708	0.0168	0.0155
		$\pm 0.003$	$\pm 0.018$	$\pm 0.008$	$\pm 0.015$	$\pm 0.009$	$\pm 0.005$

表 5-11. C1s 光電離の遷移行列要素の位相差 (単位 radian)

photon energy(eV)	$\tau_{p\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{f\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{h\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{f\pi}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{h\pi}-\tau_{p\pi}$
303.25	-1.43	1.31	1.31	4.66	0.33
	$\pm 0.11$	$\pm 0.15$	$\pm 0.14$	$\pm 0.18$	$\pm 0.13$
308.25	-1.19	1.54	0.89	4.87	0.50
	$\pm 0.15$	$\pm 0.20$	$\pm 0.22$	$\pm 0.14$	$\pm 0.19$
312.25	0.81	4.62	0.25	4.72	0.49
	$\pm 0.48$	$\pm 0.52$	$\pm 0.50$	$\pm 0.21$	$\pm 0.31$
315.25	0.66	4.60	0.06	3.89	0.22
	$\pm 1.46$	$\pm 1.494$	$\pm 1.48$	$\pm 0.57$	$\pm 0.20$
323.25	-0.19	3.44	-1.29	2.43	-0.57
	$\pm 0.84$	$\pm 0.968$	$\pm 0.93$	$\pm 0.29$	$\pm 0.13$

---

## 遷移行列要素の絶対値と位相差の励起エネルギー依存性

$\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\sigma}$  と位相差  $\tau_{\ell\sigma} - \tau_{p\pi}$  の励起エネルギー依存性を図 5-10 に示す。黒丸が本研究で求めた値である。青線は TDDFT 計算[5]を示す。 $d_{p\sigma}$  は励起エネルギーに対し、308.25eV まで単調で、それより高エネルギー領域で減少する。 $d_{f\sigma}$  は励起エネルギー308.25eV より高エネルギー領域で急峻な増加を示す。 $d_{h\sigma}$  は常に単調である。TDDFT はこれらの  $d_{p\sigma}$ 、 $d_{f\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}$  の励起エネルギー依存性を全く再現していない。すなわち  $d_{p\sigma}$  および  $d_{h\sigma}$  は励起エネルギー315eV 付近で増大し、 $d_{f\sigma}$  は励起エネルギーに対し一定となっている。

また励起エネルギー315eV 付近にある形状共鳴に対する各部分波の寄与は本研究では  $d_{f\sigma} > d_{p\sigma} > d_{h\sigma}$  となる。しかし TDDFT 計算では  $d_{h\sigma} > d_{p\sigma} > d_{f\sigma}$  となり実験結果が再現されていない。

位相差の励起エネルギー依存性は、実験結果より  $P\sigma$  部分波と  $f\sigma$  部分波で形状共鳴の前後で  $\pi$  ラジアン増加し、 $h\sigma$  部分波は単調であることが示された。TDDFT 計算は全ての部分波で単調であり、実験結果と一致しない。

$\sigma \rightarrow \pi$  遷移の遷移行列要素の絶対値  $d_{\ell\pi}$  と位相差  $\tau_{\ell\pi} - \tau_{p\pi}$  の励起エネルギー依存性を図 5-11 に示す。黒丸が本研究で求めた値で、青線は TDDFT 計算[5]を示す。

$d_{\ell\pi}$  の励起エネルギー依存性は全ての部分波で単調であり、共鳴様の吸収増大がない。この結果は TDDFT 計算でよく再現している。 $\tau_{\ell\pi} - \tau_{p\pi}$  の励起エネルギー依存性も単調であり、TDDFT 計算はその単調性を再現している。しかし  $\tau_{f\pi} - \tau_{p\pi}$ 、 $\tau_{h\pi} - \tau_{p\pi}$  ともに実験結果は励起エネルギーが高くなると下がる傾向にあるが、TDDFT 計算は 一 であるとい傾向は一致しない。

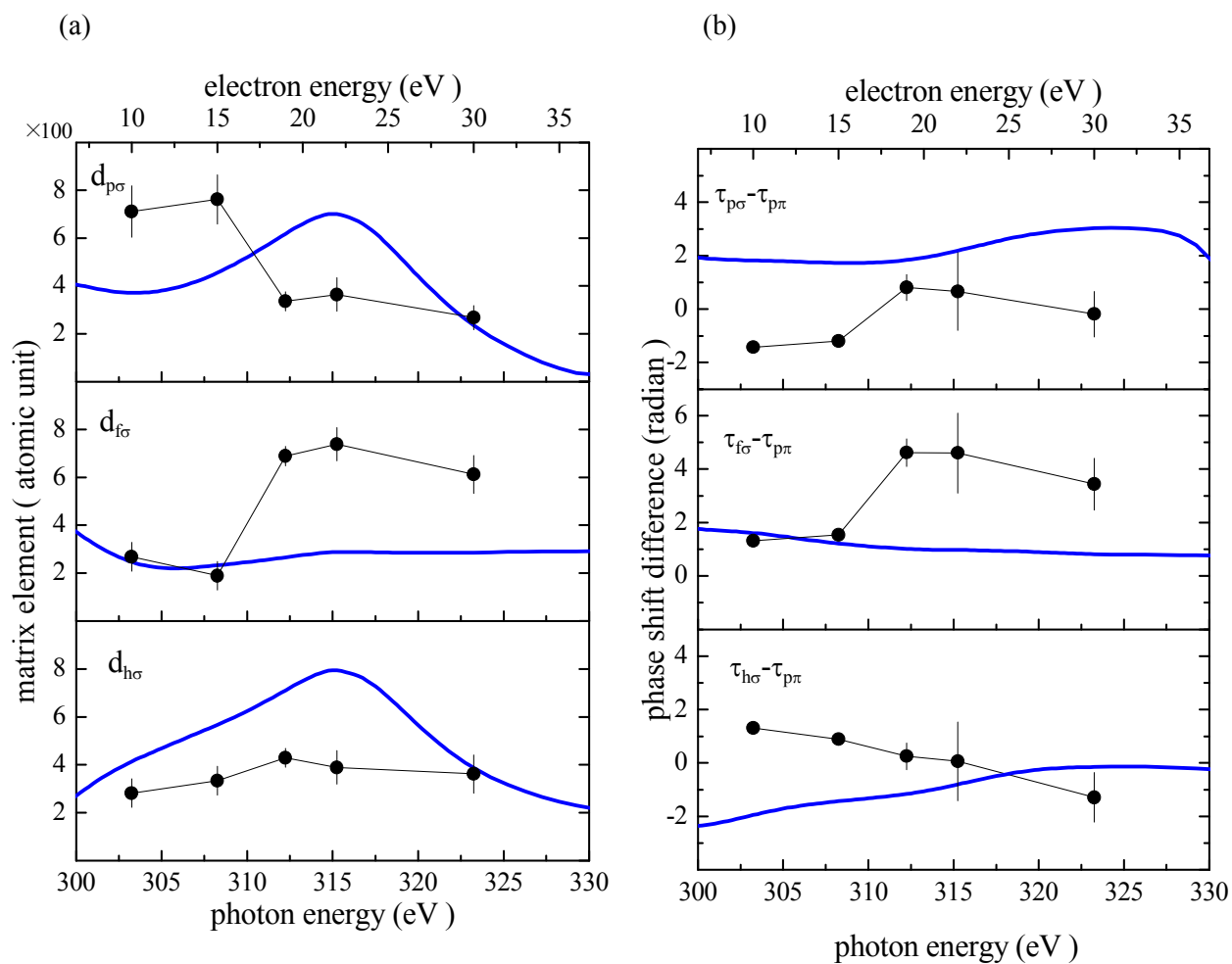


図 5-10. C1s 光電離の  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の遷移行列要素の絶対値と位相差の励起エネルギー依存性  
(b) 遷移行列要素の絶対値 (b)位相差 黒丸が本研究で求めた値。青線が TDDFT 計算[5]。

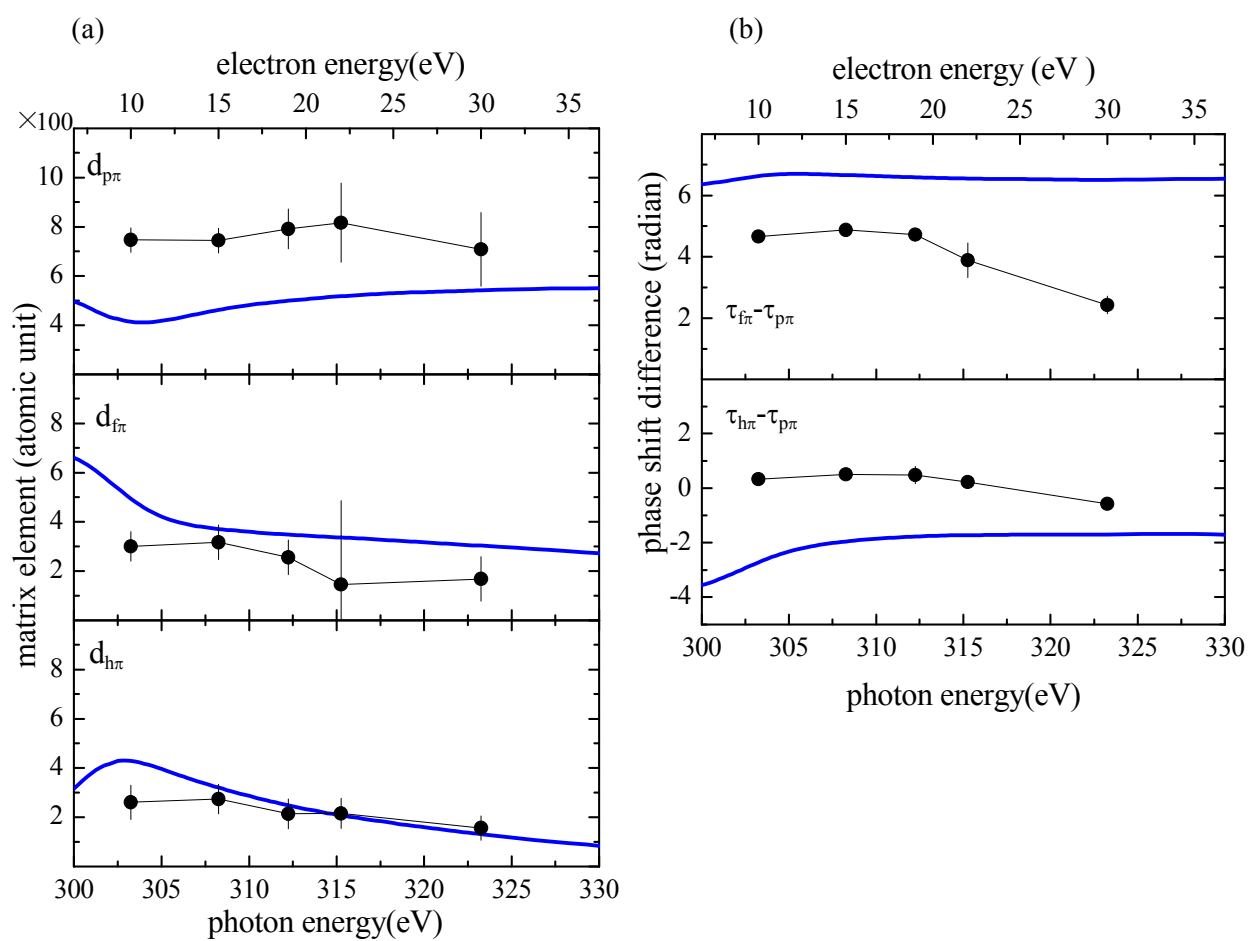


図 5-11. C1s 光電離の  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移の遷移行列要素の絶対値と位相差の励起エネルギー依存性  
遷移行列要素の絶対値 (b)位相差 黒丸が本研究で求めた値。青線が TDDFT 計算[5]。



## CS<sub>2</sub>分子のC1s光電離過程の各部分波の部分断面積

Hitchcock らによる CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の部分断面積スペクトル[3]と本研究で求めた各部分波の部分断面積を図 5-12 に示した。p $\sigma$ 部分波の部分断面積の励起エネルギー依存性は、形状共鳴より低エネルギーで減少する。一方 f $\sigma$ 部分波は形状共鳴より低エネルギー領域から増加し、形状共鳴で極大となり、高エネルギー領域でわずかに減少する。h $\sigma$ 部分波の部分断面積は励起エネルギー依存性は単調となる。

また p $\pi$ 部分波の部分断面積の励起エネルギー依存性は、低エネルギー領域から C1s 光電離部分断面積のプロファイルに沿う形で増加し、形状共鳴で極大となり、高エネルギー領域になるにつれ減少する。f $\pi$ 、h $\pi$ 部分波の部分断面積の励起エネルギー依存性はほぼ一定である。

また C1s 光電離部分断面積に対する寄与は p $\pi$ 部分波が支配的であることが示された。

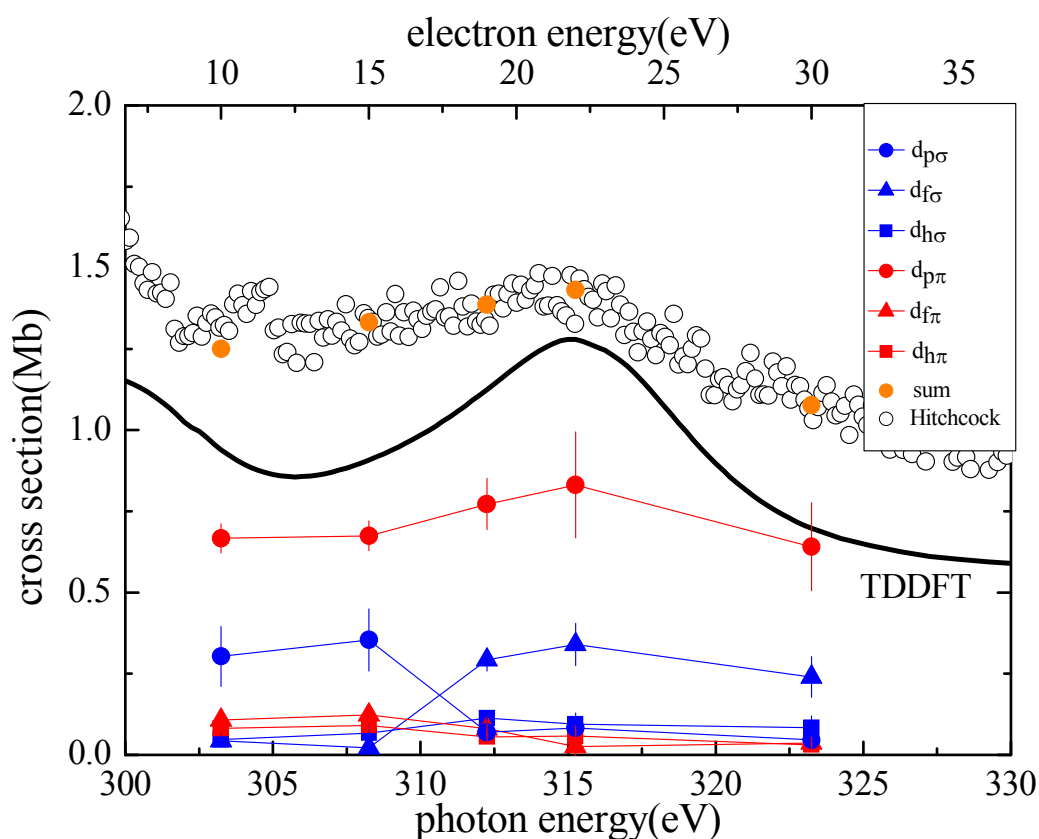


図 5-12. C1s 光電離の部分断面積と各部分波の部分断面積  
各部分波のラベルは図中に注記した。

---

## 5.4 議論

本研究では 315eV 付近で  $d_{fg}$ が増大し、 $\tau_{fg}-\tau_{p\pi}$ が  $\pi$  ラジアン変化するという事から  $d_{fg}$  が共鳴する事がわかった。また  $d_{p\sigma}$ は形状共鳴付近で減少し、 $\tau_{p\sigma}-\tau_{p\pi}$ が 2 ラジアン程度増加する。 $d_{h\sigma}$ 、 $d_{p\pi}$ 、 $d_{f\pi}$ 、 $d_{h\pi}$ は励起エネルギーに対し単調でほぼ一定であり、位相差もほぼ一定であることがわかった。

図 5-13 に TDDFT による C1s 光電離部分断面積の計算結果を示す。 $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移でイオン化閾値近傍にわずかな吸収増大があり、315eV 付近に強い吸収増大が見られる。分子軌道計算によると、イオン化閾値付近の吸収増大は  $2\sigma_g \rightarrow 6\sigma_u^*$ に対応し、315eV 付近の吸収増大は  $2\sigma_g \rightarrow 7\sigma_u^*$ に対応する。315eV 付近の形状共鳴は  $7\sigma_u^*$ 仮想軌道であるから、その分子軌道の形状を知るため、価電子軌道の形状共鳴( $5\sigma_u \rightarrow k\sigma_u^*$ )[10,11]を参考にする。 $5\sigma_u$  のイオン化閾値が 14.47eV[9]であり、 $5\sigma_u \rightarrow k\sigma_u^*$ の遷移は励起エネルギー 42eV(光電子の運動エネルギー27.5eV)付近に見られる。C1s 光電離での励起エネルギー 315eV 付近の形状共鳴(イオン化閾値 293.25eV)では、光電子の運動エネルギーは 21eV である。そのため、 $5\sigma_u \rightarrow k\sigma_u^*$ で見られる形状共鳴に対応する分子軌道は本研究で対象としている  $7\sigma_u^*$ と同じことになる。図 5-14 に  $5\sigma_u \rightarrow k\sigma_u^*$ での光電子の波動関数の等高線図を示す。この図から  $7\sigma_u^*$ の波動関数は 7 つの節を持つのがわかる。光電子の波動関数を一中心部分波展開して、この図の波動関数を近似すると軌道角運動量  $\ell=7$  の部分波が主成分であることがわかる。従って分子軌道計算に基づけば、形状共鳴は  $\ell=7$  の部分波によって形成される。

別の観点から見ると、CO<sub>2</sub> 分子と同じ程度の遠心力ポテンシャルを形成するためには、CS<sub>2</sub> 分子は分子サイズが大きいので CO<sub>2</sub> 分子より高い軌道角運動量  $\ell$  が必要となる。

遠心力ポテンシャルは原子単位で以下の式で記述される。

$$V = \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell+1)}{r_e^2} \quad (5-20)$$

CO<sub>2</sub> 分子では CO 結合長 1.162 Å(2.195a.u.)[12]である。また形状共鳴に対応する仮想軌道  $4\sigma_u^*$ は一中心部分波展開したとき  $\ell=5$ [14]の軌道角運動量を持つ部分波で近似できる。そのため、 $\ell=5$  の部分波で共鳴を起こすとする、(5-20)式から遠心力ポテンシャルは  $V=3.11$  a.u. となる。CS<sub>2</sub> 分子の場合、CS 結合長が 1.554 Å(2.937a.u.)[12]であるので、CO<sub>2</sub> 分子と同じ  $V=3.11$  a.u. となるためには  $\ell \approx 7$  の軌道角運動量が必要となる。

---

CO<sub>2</sub> 分子の  $4\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$  遷移では、多重散乱理論計算[13]によると  $4\sigma_u^*$  に対応する  $\ell=5$  の部分波  $d_{ho}$  が形状共鳴において複数の部分波とカップリングし、 $d_{fo}$  と  $d_{po}$  も共鳴すると解釈されている。CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の実験からは  $d_{po}$  が支配的に形状共鳴を形成し、 $d_{fo}$ 、 $d_{ho}$  も協奏的に共鳴様の振る舞うのがわかった。複数の部分波が形状共鳴でカップリングを起こすという点において、実験結果は多重散乱理論計算の解釈を支持する。

この解釈を援用すると、CS<sub>2</sub> 分子では遠心力障壁を形成する軌道角運動量  $\ell=7$  が形状共鳴でカップリングを起こすと考えられる。またそのとき CO<sub>2</sub> 分子に比べ、高い軌道角運動量が共鳴するので、CO<sub>2</sub> 分子より多くの非断熱遷移が起こる。実験結果からは  $j\sigma$  部分波 ( $\ell=7$ ) ではなく  $f\sigma$  部分波が共鳴するということが示された。

またこれまでの CS<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の研究では、吸収スペクトルおよび EELS 測定を行っても、CO<sub>2</sub> 分子で見られるような共鳴による強い吸収増大は観測されていない。

それにも関わらず本研究では、 $f\sigma$  部分波が共鳴を起こすという事がわかった。これは図 5-12 の  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移に注目すると、形状共鳴より低エネルギー側で  $p\sigma$  部分波の断面積が減少するがそれを補償するように  $f\sigma$  部分波の断面積が増加をするので、 $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の吸収増大があらわではないと解釈できる。

また理論計算の改良点としては第 4 章で述べた内容と同様に、内殻励起状態の電子緩和を考慮し、核運動の効果を取り入れる必要がある。

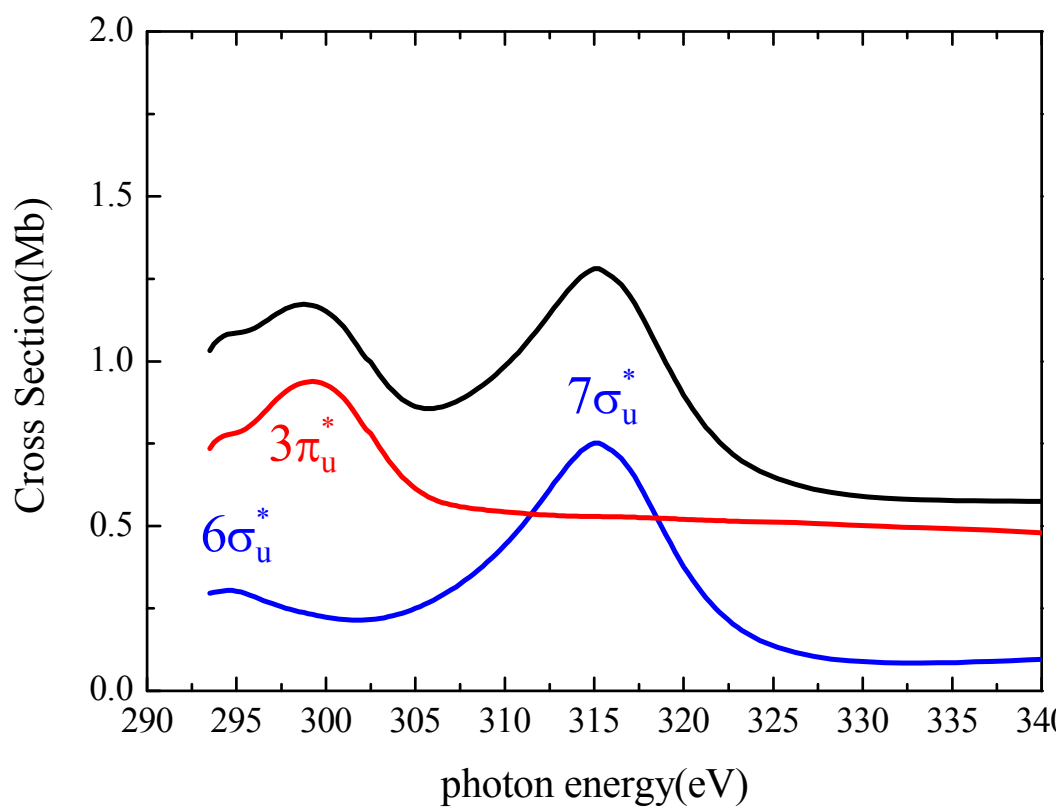


図 5-13. TDDFT 計算による C1s 光電離部分断面積[5]

青線： $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移 赤線： $\sigma \rightarrow \pi$  遷移 黒線： $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移と  $\sigma \rightarrow \pi$  遷移の和

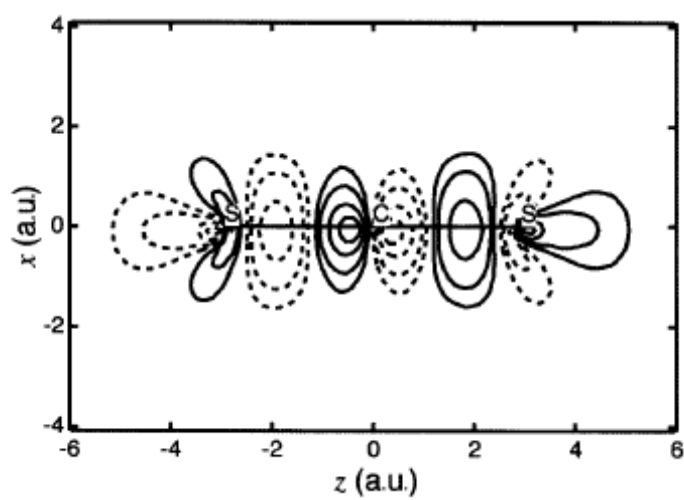


図 5-14.  $\text{CS}_2$  分子の形状共鳴での光電子の波動関数の等高線図[10,11]

原点に C 原子、 $z = \pm 2.94 \text{ a.u.}$  に S 原子を配置。実線は正、点線は負を示す。

---

## 参考文献

- [1] A.Karawajczyk, P.Erman, P.A.Hatherly, E.Rachlew, M.Stankiewicz and K.Y.Franzen, *Phys.Rev.A.* **58**, 314(1998)
- [2] K.Y.Franzen, P.Erman, A.Karawajczyk, E.Rachlew, P.A.Hatherly, and M.Stankiewicz, *J.Chem.Phys.* **110**,3621(1999)
- [3] A.P.Hitchcock, <http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>
- [4] G.R.Wight and C.E.Brion, *J.Electron.Spectrosc.Relat. Phenom.* **4**,335(1974)
- [5] M.Stener, and P.Decleva, private communication
- [6] M.Watanabe, A.Toyoshima, J.Adachi, A.Yagishita, *Nucl.Instrum.Methods. Phys.Res.A* **467-468**,512(2001)
- [7] M.Watanabe, A.Toyoshima, Y.Azuma, T.Hayaishi, Y.Yan and A.Yagishita, *SPIE*.**3150**,58(1997)
- [8] Y.Yan, and A.Yagishita, KEK Report, **95-9**(1995)
- [9] P.Baltzer, B.Wannberg, M.Lundqvist, L.Karlsson, D.M.Holland, M.A.MacDonald, M.A.Hayes, P.Tomasello, and W.von Niessen, *Chem.Phys*, **202**, 185(1996)
- [10] G.J.Rathbone, E.D.Poliakoff, J.D.Bozek and R.R.Lucchese, *Phys.Rev.Lett.* ,**92**,143002 (2004)
- [11] G.J.Rathbone, E.D.Poliakoff, J.D.Bozek and R.R.Lucchese, *J.Chem.Phys.* ,**122**,064308 (2005)
- [12] G.Herzberg, “*MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE*”, KREIGER PUBLISHING COMPANY,1991
- [13] P.M.Dittman, D.Dill, and J.L.Dehermer, *Chem.Phys.***78**,405(1983)
- [14] J.Adachi, S.Motoki, N.A.Cherepkov and A.Yagishita, *J.Phys.B.***35**,5023(2002)
- [15] A.Yagishita, K.Hosaka, and J.Adachi, *J.Electron.Spectrosc.Relat. Phenom.* **142**,295(2004)

---

## 第 6 章 まとめ

---

第 2 章で光電離の摂動論を記述し、光電子・光イオン多重同時計測運動量画像法により得られる全データ（光電子の角度分布の非対称パラメーター、解離イオンの角度分布の非対称パラメーター、分子座標系での光電子の角度分布）からダイナミカルパラメーターを求める完全実験の新しい手法を開発した。

第 3 章で実験装置の改良を行った。CO-VIS のソースチャンバーと衝突領域の距離を約半分にし、ガス濃度の高強度化を行った。また補償電極の枚数を 6 枚から 10 枚に増やし、ソースチャンバーと衝突領域の短縮化に伴う平行電場の歪みをなくした。

第 4 章で CO<sub>2</sub> の C1s 光電離の完全実験を行った。直線偏光軟 X 線を用いて CO<sub>2</sub> の C1s 光電離による C1s 光電子と光イオンを光電子・光イオン多重同時計測運動量画像法により測定した。得られた全データ（光電子の角度分布の非対称パラメーター、解離イオンの角度分布の非対称パラメーター、分子座標系での光電子の角度分布）を用い、完全実験の新しい手法から遷移行列要素の絶対値と位相差を決定した。これらの結果から CO<sub>2</sub> の C1s 光電離における形状共鳴では  $p\sigma$  部分波が支配的で、その位相差が共鳴領域で  $\pi$  ラジアン増加することが明らかとなった。また  $f\sigma$  部分波、 $h\sigma$  部分波も協奏的に共鳴することが明らかとなった。CO<sub>2</sub> の C1s  $\rightarrow \epsilon l\sigma_u$  における形状共鳴では  $l=5$  の部分波が共鳴を起こす。しかし多チャンネル間の結合が起こるため、結果的にさまざまな部分波が共鳴すると考えられる。また実験結果と理論計算(TDDFT,RCHF)との比較を遷移行列要素の絶対値と位相差のレベルで行った。その結果、理論計算は形状共鳴において  $\sigma$  対称性の部分波を過大評価していることが明らかとなった。また理論計算の精度向上のためには電子緩和と核運動の効果を考慮する必要があることが示された。

第 5 章で CS<sub>2</sub> の C1s 光電離の完全実験を行った。直線偏光軟 X 線を用いて CS<sub>2</sub> の C1s 光電離による C1s 光電子と光イオンを光電子・光イオン多重同時計測運動量画像法により測定した。得られた全データ（光電子の角度分布の非対称パラメーター、解離イオンの角度分布の非対称パラメーター、分子座標系での光電子の角度分布）を用い、完全実験の新しい手法から遷移行列要素の絶対値と位相差を決定した。これらの結果から CS<sub>2</sub> の C1s 光電離における形状共鳴では  $f\sigma$  部分波が支配的で、その位相差が共鳴領域で  $\pi$

---

ラジアン増加することが明らかとなった。 $\text{CS}_2$  の  $\text{Cl}s \rightarrow \epsilon\ell\sigma_u$  における形状共鳴では  $\ell=7$  の部分波が共鳴を起こす。しかし多チャンネル間の結合が起こるため、結果的に  $\ell=3$  の部分波が共鳴すると考えられる。また TDDFT 計算とダイナミカルパラメータのレベルで比較を行い、実験結果が再現できていないことがわかった。

---

## 付録 A

# 強レーザー場による内殻光電離実験

---

### A.1 序論

分子が強いレーザー場（光子場強度 $>10^{11}\text{W/cm}^2$ ）にさらされると、その相互作用は摂動として取り扱うことができなくなりさまざまな振る舞いを示す[1,2]。光子場強度の増加とともに分子は、分子軸がレーザーの偏光方向に揃う分子配向[3-11]、分子の電子状態が混ざり合い分子骨格が変化する分子構造変形[12-15]、価電子が分子から剥ぎ取られる多重イオン化過程、そしてクーロン反発によって多価原子・分子イオンにフラグメント化するクーロン爆発と呼ばれる過程[16,17]を引き起こすことが知られている[2]。またこれらの強レーザー場中での分子の振る舞いを応用した研究も行われている。例えば集光した fs レーザーにより配向した分子に、もう一つの集光した fs レーザーで高次高調波を発生させ、分子の電子状態分布つまり分子軌道を観測したという報告がなされている[18]。

第4章および第5章の配向分子からの光電離の研究では、検出した分子イオンから分子の配向を決定した。しかし強レーザー場中での分子配向を応用すれば、予め配向しておいた分子からの MFPAD が可能となり、実験効率の向上になる。またこれまでの強レーザー場による配向実験の報告から、直線偏光による非対称コマ分子の分子配向[8]、楕円偏光による平面分子の3次元配向[9]に成功している。これらの報告から強レーザー場と軟X線放射光を組み合わせることにより MFPAD の対象分子を複雑な対称性を持った分子にまで拡張することが可能となる。

これまでに分子配向の実時間観測は短パルスレーザー[10]やパルス電子線[11]を用いて試みられてきた。本研究では、軟X線放射光による内殻光電離で誘起される高速解離過程を利用して、強レーザー場中における  $\text{CS}_2$  分子の分子配向の観測を試みた。



## A.2 理論モデル

Friedrich ら[3,4]により提案された強レーザー場による分子配向のモデルを説明する。平面波で記述できるレーザー電場  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(2\pi\nu t)$  中の直線分子の Hamiltonian は以下のよう記述される。

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{int}} = B\hat{J}^2 + V_\mu + V_\alpha \quad (\text{A-1})$$

$$\text{dipole interaction} \quad V_\mu = -\mu\varepsilon \cos\theta \quad (\text{A-2})$$

$$\text{induced dipole interaction} \quad V_\alpha = -\frac{1}{2}\varepsilon^2 (\alpha_\parallel \cos^2\theta + \alpha_\perp \sin^2\theta) \quad (\text{A-3})$$

ここでは分子の回転状態のみを考え、分子の Hamiltonian を  $B\hat{J}^2$  と表記した。また  $\varepsilon$  はレーザー電場の振幅、 $\theta$  はレーザーの偏光方向と分子軸のなす角である。 $\alpha_\parallel$ 、 $\alpha_\perp$  および  $B$  は分子の特性でそれぞれ分子軸方向の分極率、分子軸と垂直方向の分極率、分子の回転定数を表す。このとき(A-1)式から相互作用項として双極子相互作用および誘起双極子相互作用が含まれることがわかる。

相互作用する電場としてナノ秒のパルス幅を持つ赤外レーザーを考える。この場合、振動電場は1周期あたり数 fs であるので、レーザーのパルス幅内ではその相互作用は時間平均をとって差し支えない。このとき双極子相互作用の項は0となり、誘起双極子の項のみが残る。このとき Schrödinger 方程式の、変数  $\theta$  のみに依存する関係式は以下のように回転楕円体調和関数  $S_{J,M}$  で表現される。ここで  $J$  は相互作用がないときの回転の量子数、 $\tilde{J}$  は電場中の回転の量子数、 $M$  は  $J$  および  $\tilde{J}$  の実験室系の  $Z$  軸（レーザーの偏光方向）への射影成分である。

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{d}{dz} \left[ (1-z^2) \frac{d}{dz} \right] - \frac{M^2}{1-z^2} + \lambda_{J,M} + c^2 z^2 \right] S_{J,M} = 0 \\ & z = \cos\theta \\ & c^2 \equiv \Delta\omega = \omega_\parallel - \omega_\perp = (\alpha_\parallel / \alpha_\perp - 1)\omega_\perp \\ & \omega_{\parallel,\perp} \equiv [\alpha_{\parallel,\perp} \varepsilon_0^2 / (4B)] \\ & \lambda_{J,M} = \omega_\perp + E_{J,M} / B \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

(A-4)式の回転楕円体調和関数を用いると、電場中での分子の回転の波動関数は以下の形で表される。

$$\begin{aligned}
 \psi &= S_{\tilde{J},|M|} e^{i|M|\varphi} \\
 &= \sum_{J=2n}^{\infty} d_{J,M}(\Delta\omega) Y_{J,|M|}(\theta, \varphi) && \text{for } \tilde{J} \text{ even} \\
 &= \sum_{J=2n+1}^{\infty} d_{J,M}(\Delta\omega) Y_{J,|M|}(\theta, \varphi) && \text{for } \tilde{J} \text{ odd} \\
 &2n, 2n+1 = m + |M|
 \end{aligned} \tag{A-5}$$

Hellmann-Feynmann の定理を(A-4)式に適用すると、角度  $\theta$  の余弦関数の 2 乗の期待値が分子の配向度と対応しているのがわかる。

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\tilde{J},|M|} = - \frac{\partial \left( \frac{E_{\tilde{J},|M|}}{B} \right)}{\partial (\Delta\omega)} \tag{A-6}$$

実験室系では対象分子はアンサンブル平均の熱分布をしているため、その重みを付加し配向度を評価する。

$$\begin{aligned}
 \langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle &= \sum_{\tilde{J}} w_{\tilde{J}} \sum_{M=-\tilde{J}}^{M=\tilde{J}} \langle \cos^2 \theta \rangle_{\tilde{J},|M|} \\
 w_{\tilde{J}} &= \frac{\exp(-\tilde{J}(\tilde{J}+1)B/kT)}{Q_r}
 \end{aligned} \tag{A-7}$$

ここで  $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は回転温度、 $Q_r$  は回転の分配関数である。

本研究の実験条件での分子の配向度を評価するために、数値計算を行った。Numerical Recipi in C[18]に記載されているソースコードを用いて回転楕円体関数を求め、(A-7)式に従い分子の配向度を求めた。

---

## A.3 実験

### A.3.1 実験方法

実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所(IMSS)・放射光科学研究施設(Photon Factory)の 2.5GeV 電子蓄積リングに設置された直線偏光アンジュレータービームライン BL2C でシングルバンチモードに行った[20-22]。実験方法は多重同時計測運動量画像法(CO-VIS)である(第 3 章参照)。レーザーと放射光の時間同期および空間的重ね合せは後述する。

CS<sub>2</sub> 分子(10%He 希釈)の超音速分子線と衝突領域で、集光したパルスレーザー光(1064nm,30W,30Hz)と相互作用させた。プローブ光であるアンジュレーター光は衝突領域でレーザー場中にある CS<sub>2</sub> 分子と相互作用する。アンジュレーター光は基本波 313eV の 0 次光を用いた。集光したときのレーザー電場強度は 0.47TW/cm<sup>2</sup> となる。

遅延時間型 2 次元位置敏感型検出器は、アンジュレーター光の進行方向と偏光方向で規定される偏光面と垂直な軸上で相対する方向に、偏光面と検出面が平行になるように設置されている。内殻光電離過程で生成した光電子・光イオンは偏光面と垂直な方向の平行電場により互いに反対方向に加速され検出器に到達する。光イオンの運動量は光イオンが到達した検出器面上の位置および到達時間から得た。CS<sup>+</sup>,S<sup>+</sup>,e<sup>-</sup> の 3 重コインシデンスしたイベントを用いて、レーザーと同期したときの解離イオンの角度分布を求めた。またバックグラウンドとしてレーザーと同期していないときの解離イオンの角度分布を求め、レーザーの有無による角度分布の違いを比較した。

### A.3.2 放射光とレーザーの空間的重ね合わせ

BL2C における実験装置およびレーザーの配置を図 A-1 に示した。レーザー光は放射光と対向する方向から導入した。放射光とレーザーの空間的重ねあわせは以下の手順で行った。概略を図 A-2 に示す。XYZ 軸ステージの先端に接続したアパーチャー(φ 1mm と 0.1mm)を衝突領域に導入した。アパーチャーを透過した放射光は、衝突領域から見て放射光の進行する方向にあるフォトダイオードで検出される。XYZ 軸ステージの移動量に対し、透過する光量をプロットして衝突領域での放射光の大きさと中心位置を求めた。図 A-3(a)に放射光のビームプロファイルを示す。

放射光と対向する方向からレーザーを導入した。long pulse モードで 10<sup>6</sup> 程度減光した YAG レーザー(1064nm,30W,30Hz)を f=760mm の平凸レンズで集光し、衝突領域で φ 0.1

mm程度となるように調節した。 $\phi 0.1\text{mm}$  のアパーチャーを透過したレーザーはピンホールミラーで反射した後、チャンバーの外に回収される。透過したレーザー光はパワーメーターで計測した。放射光の場合と同様、XYZ 軸ステージの移動量に対し、透過する光量をプロットして衝突領域でのレーザーの大きさと中心位置を求めた。図 A-3(b) にレーザーのビームプロファイルを示す。

あらかじめ求めておいた衝突領域での放射光の中心位置にアパーチャーを固定し、透過するレーザーの透過光量が最大となった点を、レーザー光と放射光が空間的に重なった点であるとみなした。この測定は、放射光のバンチ入射後に毎回行った。

放射光の電子バンチ入射による衝突領域の位置の再現性は  $10\ \mu\text{m}$  以内であった。また予備実験から、レーザーの long pulse モードと Q-switch モードで集光位置は  $10\ \mu\text{m}$  以内で同じであることが確かめられた。

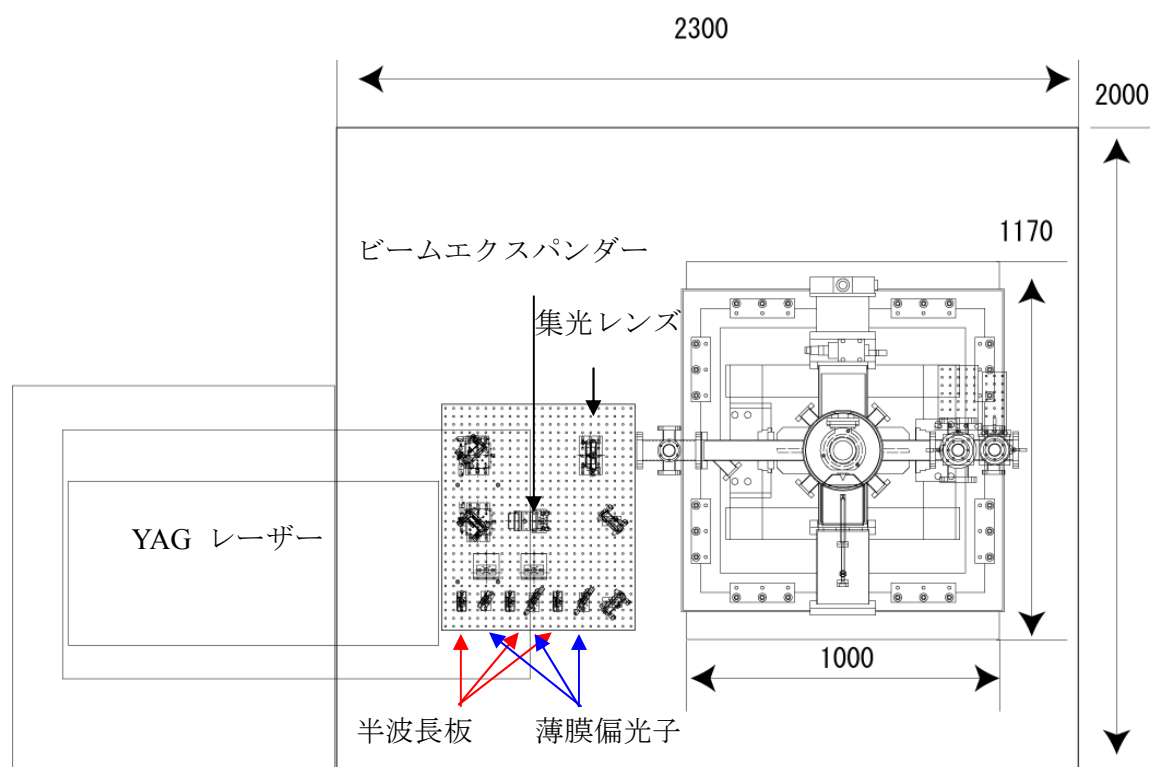


図 A-1. BL2C におけるレーザーの配置

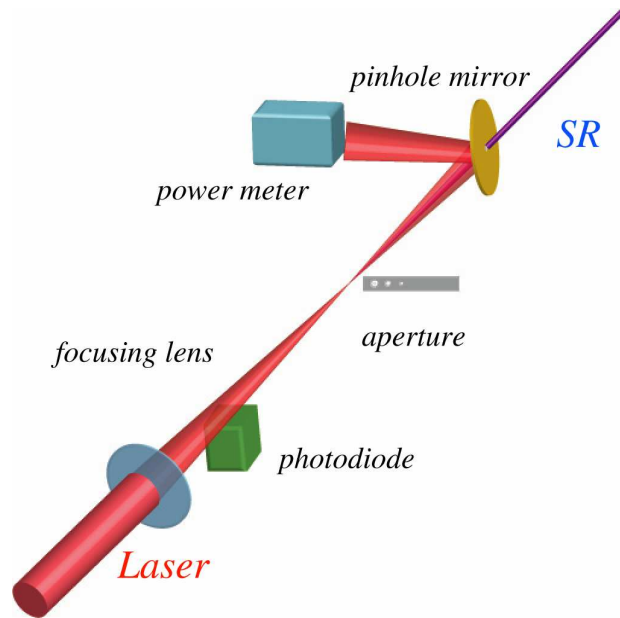


図 A-2. レーザーと放射光の空間的重ね合わせ

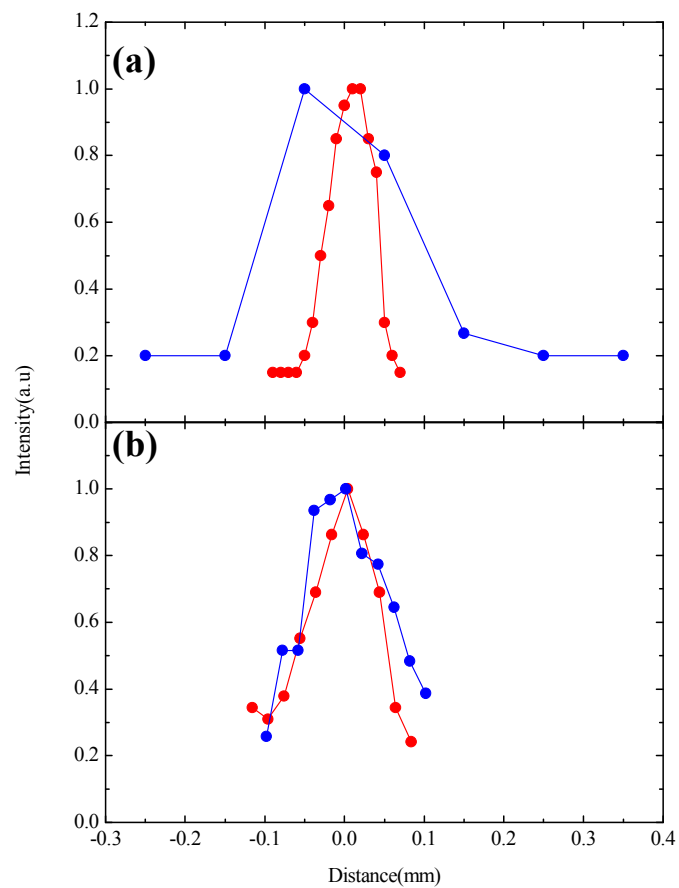


図 A-3. 衝突領域でのレーザーと放射光のビームプロファイル

(a)放射光(b)レーザー 赤：垂直方向 青：水平方向

アパーチャーは衝突領域に対し水平面内で45度の角度で挿入している。

---

### A.3.3 放射光とレーザーの時間同期

放射光とレーザーの時間同期には以下の手続きを行った。論理回路の概略を図 A-4 に示す。放射光の蓄積リング内にある RF 電源から供給される 500.1MHz のサイン波信号を 312Divider を用いて 1.6MHz の NIM 信号に変換した。312Divider により供給される NIM 信号をツジ電子に製作していただいた論理回路に取り込んだ。ツジ電子製論理回路からは 30Hz に分周した NIM 信号を出力し、DigitalDelayGenerator(DG535)に取り込んだ。DG535 に入力した NIM 信号は TTL 信号に変換され、適切な遅延時間をかけてレーザーの Flash lamp と Q-switch の外部トリガーとして用いた。

またツジ電子製論理回路は AND 回路の機能も付属している。光電子検出用の 2 次元位置敏感型検出器 DLD80 の MCPback の NIM 信号を DG535 で TTL 信号(パルス幅 624ns)に変換し、AND 回路のゲートとして入力した。また分周した RF 信号をこの AND 回路に入力することにより、光電子と時間相関のある RF 信号を抽出した。この時間相関は放射光による光電子、レーザーによる光電子のどちらに対しても適用できる。

まずレーザーを入力せずに放射光による内殻光電離で生成する光電子と RF 信号との時間相関を決定した。次に放射光を入力せずレーザーによる多光子イオン化により生成する光電子と RF 信号の時間相関を決定した。両者の時間相関が異なる場合、レーザーの Q-switch の外部トリガーにかける遅延時間を変えて放射光による光電子と RF 信号の時間相関に合わせた。図 A-5 に時間相関の結果を示す。

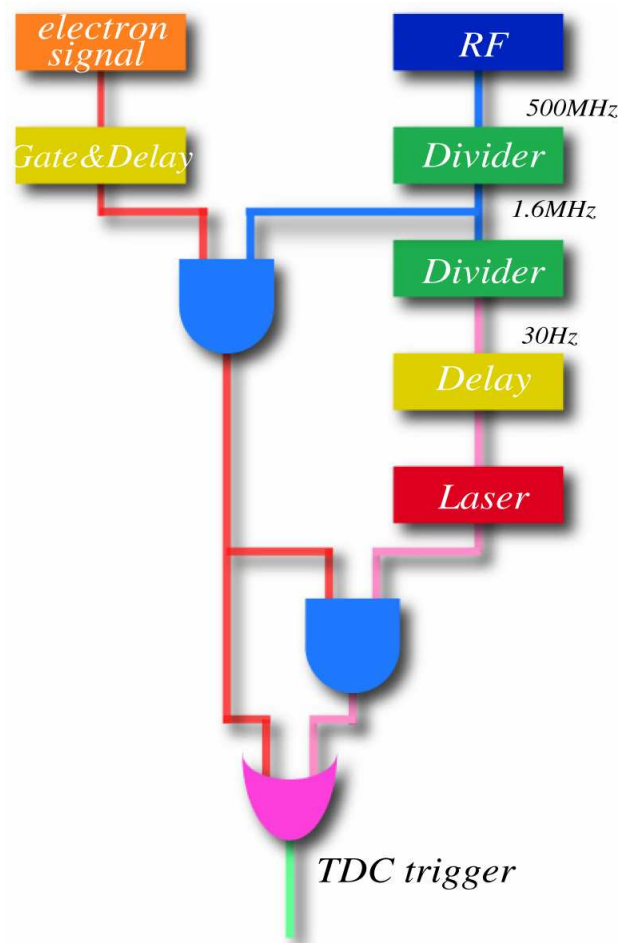


図 A-4. レーザーと放射光の時間同期の論理回路概略図

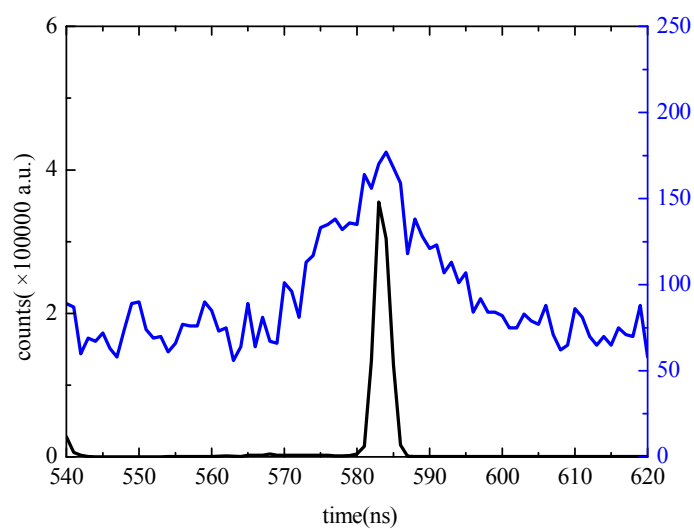


図 A-5. レーザーと放射光の時間相関  
 青線:放射光の光電子と RF の時間相関  
 黒線 レーザー光の光電子と RF の時間相関

---

### A.3.4 分子線

通常低繰り返し(<1kHz)のパルスレーザーでの実験は、レーザーと同期させたパルス分子線で行われる。それは真空槽に設けられた排気系の負担の軽減と残留ガスと分子線との濃度比の向上、分子の回転温度の冷却化のためである。強レーザー場による分子配向実験では A.2 節で示したように、回転温度が配向度の変数となっているため、回転温度を冷却することが望まれる。本研究では高繰り返しの放射光での研究であるため、CW の分子線を用いている。そのため回転温度の冷却を促すために、CS<sub>2</sub> 分子を He ガスで 10%に希釈し、淀み圧が 3atom の条件で測定した。

### A.4 実験結果

光イオンの TOF スペクトルを図 A-6 に示す。赤が S<sup>+</sup>、青が CS<sup>+</sup> の TOF に対応する。CS<sup>+</sup>と S<sup>+</sup>のコインシデンスイベントを抽出し、解離イオンの角度分布を求めた。

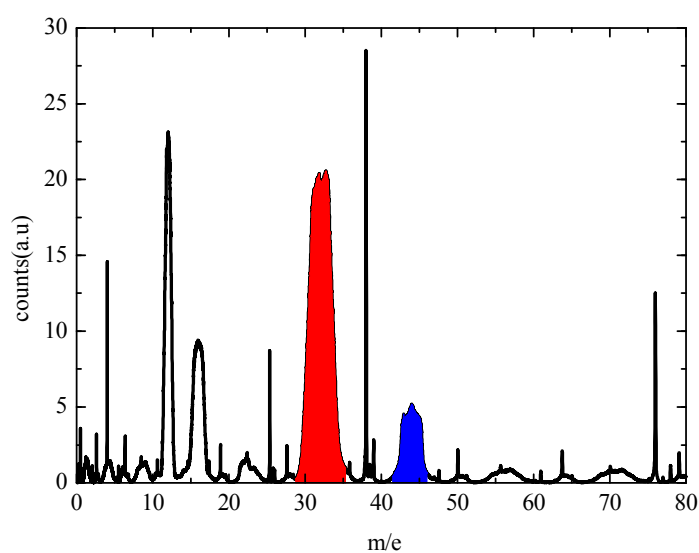


図 A-6. 放射光による光イオンの TOF スペクトル  
赤:S<sup>+</sup> 青 CS<sup>+</sup>



図 A-7(a)にレーザーと放射光が同期したときで、 $(CS^+, S^+)$ のコインシデンスイベントによる  $S^+$ イオンの運動量画像を示す。(b)はレーザーがないときの放射光のみによる  $S^+$ イオンの運動量画像を示す。図は縦軸にレーザーと放射光の偏光方向が記され、横軸は光軸で、レーザーの進行方向が左から右で、放射光の進行方向は右から左となっている。図から  $S^+$ イオンは同心円状に解離生成している。レーザーの繰り返しが 30Hz であるため、(a)のほうが統計精度が悪い。

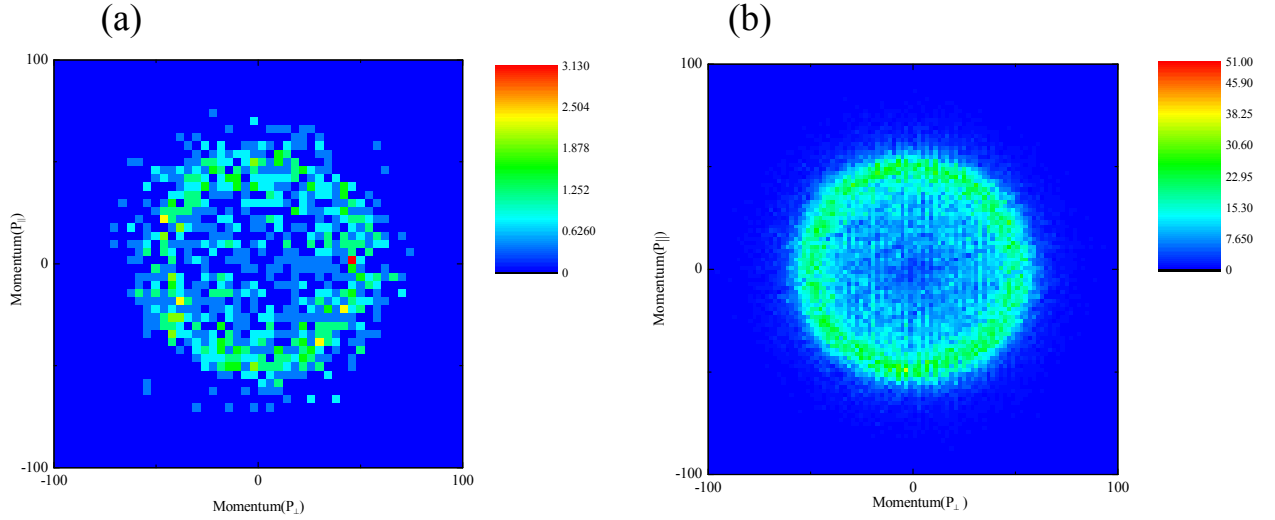


図 A-7.  $S^+$ イオンの運動量画像

(a) レーザーと放射光が同期したとき (b) 放射光のみ

強レーザー場の有無による角度分布の違いを定量的に評価するため、図 A-7 の角度分布を極座標表示に変換する。図 A-8 に  $S^+$ イオンの角度分布の極座標表示を示す。

解離イオンの角度分布は以下の式で記述される。(A-8)式を実験結果に対し、フィットし、(A-9)式で表される解離イオンの非対称パラメーター  $\beta_{ion}$  を求める。表 A-1 に示すようにレーザー場により若干  $\beta_{ion}$  が正の値を示すのがわかった。

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \theta)) \quad (A-8)$$

$$\beta_{ion} = \frac{2 \sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 - d_{\ell 1}^2)}{\sum_{\ell} (d_{\ell 0}^2 + 2d_{\ell 1}^2)} \quad (A-9)$$

また分子の配向度  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$  は解離イオンの角度分布  $I(\theta)$  と以下の関係がある。

$$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = \frac{\int I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int I(\theta) \sin \theta d\theta} \tag{A-10}$$

上式を用いて、求めた分子配向度を表 A-1 に示す。

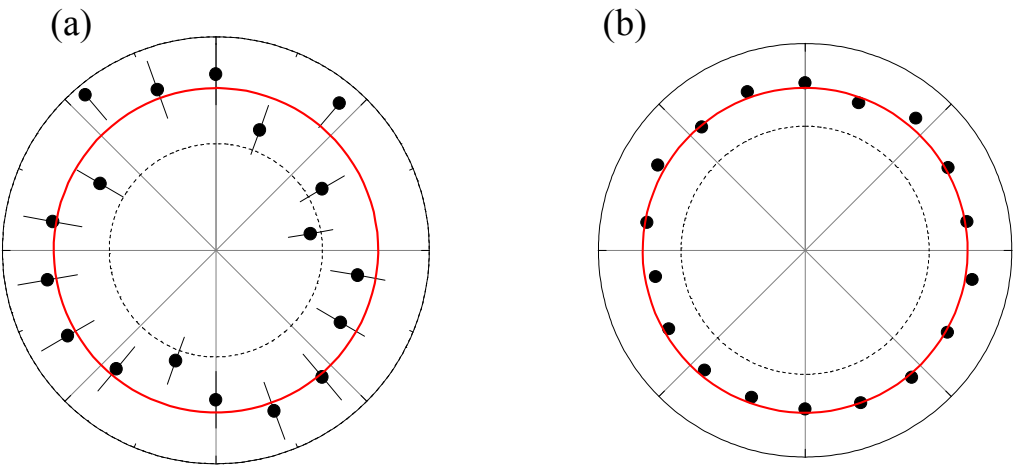


図 A-8. S<sup>+</sup>イオンの角度分布  
(a) レーザーと放射光が同期したとき (b)放射光のみ

	レーザーと放射光が 同期したとき	放射光のみ
$\beta_{\text{ion}}$	$0.07 \pm 0.082$	$-0.002 \pm 0.015$
$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$	0.34	0.33

## A.4 議論

A.2 で示した理論を用いて、本実験条件から期待される分子配向度の計算を行った。配向度の計算にはCS<sub>2</sub>分子の回転定数  $B$  0.10910cm<sup>-1</sup> および分極率  $\Delta\alpha$  8.8 Å<sup>3</sup>を用いた[23]。A.3 で求めた実験結果とともに図 A-9 に示す。本研究では分子の回転温度の測定を行ってはいないが、[24]により回転温度を見積もると 10-30K 程度となる。実験結果が予想される配向度に至っていないのがわかる。より高い配向度を得るためには、分子の回転温度のさらなる冷却[8]、また積算時間の増加および空間的重ね合わせの精度向上などが考えられる。

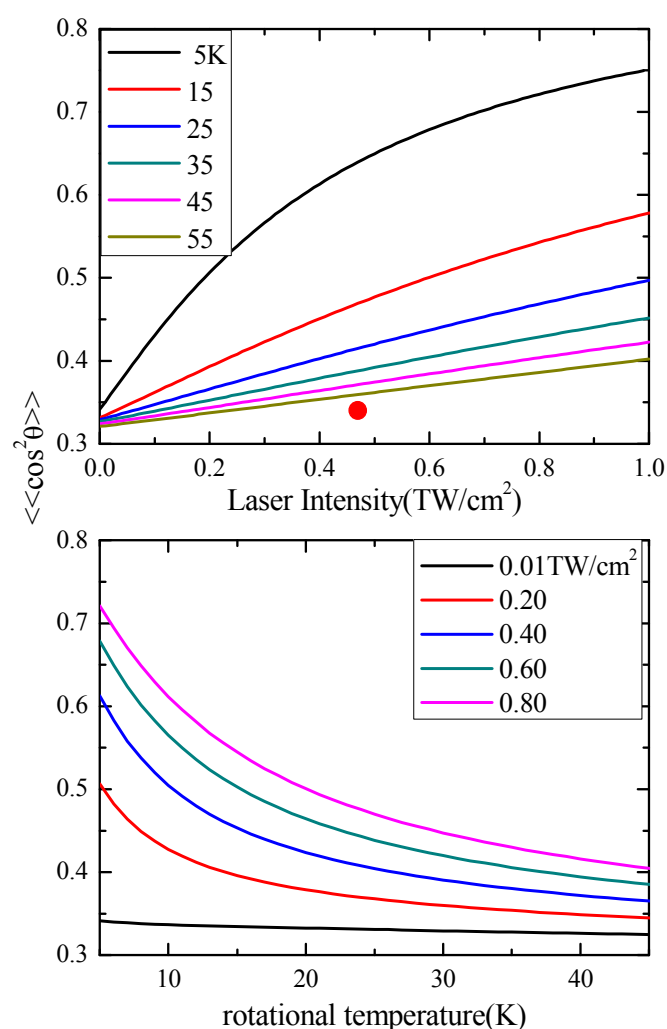


図 A-8. 分子配向度の数値計算結果。

(a) レーザー強度と配向度(b)回転温度と配向度の関係。

各線の値は図中に示した。赤点は実験値

---

## 参考文献

- [1] K. Yamanouchi, *Science* **295**, 1659-1660 (2002)
- [2] A.D.Bandrauk, "Molecules in Laser Fields", Dekker, M, New York (1993)
- [3] B.Friedrich and D.Herschbach, *Phys.Rev.Lett.*, **74**, 4623 (1995)
- [4] B.Friedrich and D.Herschbach, *J.Phys.Chem.*, **99**, 15686 (1995)
- [5] H.Sakai, C.P.Safvan, J.L.Larsen, K.M.Hilligsøe, K.Hald, and H.Stapelfeldt, *J.Chem.Phys.*, **110**, 10235 (1999)
- [6] J.J.Larsen, H.Sakai, C.P.Safvan, I.Went-Larsen and H.Stapelfeldt, *J.Chem.Phys.*, **111**, 7774 (1999)
- [7] H.Stapelfeldt and T.Seideman, *Rev.of Mod.Phys.*, **75**, 543 (2003)
- [8] V.Kumarappan, C.Z.Bisgaard, S.S.Viftrup, L.Holmegaard, and H.Stapelfeldt, *J.Chem.Phys.*, **125**, 194309 (2006)
- [9] J.J.Larsen, K.Hald, N.Bjerre, and H.Stapelfeldt, *Phys.Rev.Lett.*, **85**, 2470 (2000)
- [10] A.Iwasaki, A.Hishikawa and K.Yamanouchi, *Chem.Phys.Lett.*, **346**, 379 (2001)
- [11] K.Hoshina, K.Yamanouchi, T.Ohshima, Y.Ose and H.Todokoro, *J.Chem.Phys.*, **118**, 6211 (2003)
- [12] A.Hishikawa, A.Iwasaki, and K.Yamanouchi, *Phys.Rev.Lett.*, **83**, 1127 (1999)
- [13] A.Hishikawa, S.Lin, A.Iwasaki, and K.Yamanouchi, *J.Chem.Phys.*, **114**, 9856 (2001)
- [14] H.Kono, S.Koseki, M.Shiota, Y.Fujimura, *J.Phys.Chem,A* **105**, 5627 (2001)
- [15] M.Comstock, V.Senekerimyan, M.Dantus, *J.Phys.Chem,A* **107**, 8271 (2003)
- [16] H.Hasegawa, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *Chem.Phys.Lett.*, **349**, 57 (2001)
- [17] A.Hishikawa, H.Hasegawa, and K.Yamanouchi, *Chem.Phys.Lett.*, **361**, 245 (2001) 3)
- [18] J.Itanani, J.Levesque, D.Zeidler, H.Niikura, H.Pepin, J.C.Kieffer, P.B.Corkum, and D.M.Villeneuve, *Nature*, **432**, 867 (2004)
- [19] 丹慶勝市、奥村晴彦、佐藤俊郎、小林誠 訳, "Numerical Recipes in C" 技術評論社 (1993)
- [20] M.Watanabe, A.Toyoshima, J.Adachi, A.Yagishita, *Nucl.Instrum.Methods. Phys.Res.A* **467-468**, 512 (2001)
- [21] M.Watanabe, A.Toyoshima, Y.Azuma, T.Hayaishi, Y.Yan and A.Yagishita, *SPIE*. **3150**, 58 (1997)

- 
- [22] Y.Yan, and A.Yagishita, KEK Report, **95-9**(1995)
- [23] G.Hertzberg,"Molecular Spectra and molecular structure III Electron Spectra and Electron Structure of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York, 1966
- [24] "*Atomic and Molecular Beam Methods*", ed by G.Scoles, D.Bassi, U.Buck, D.C.Laine, Oxford University Press(1988)

---

## 謝辞

東京大学の山内薫教授には博士課程からの入学を許可していただき、強光子場科学の魅力を教えていただきました。また一社会人としての指導をしていただきました。深く感謝しております。物質構造科学研究所の柳下明教授には放射光による研究活動を行うにあたり、基礎から教えていただき分子の光電離ダイナミクスの面白さを教えていただきました。また生活の面でも相談にのっていただきました。心よりお礼申し上げます。

柳下研究室の足立純一助手、山崎優一博士、穂坂綱一博士には高エネ研での実験、生活の面で多大なる支援をいただきました。深く感謝いたします。

山内研究室の帰家令果助手、沖野友哉助手には実験について多くの助言をいただきました。ありがとうございます。山内研究室の加藤毅助教授、日本大学の佐甲徳栄専任講師、研究室の皆さんには学生生活においてお世話になりました。ありがとうございます。分子科学研究所の菱川明栄助教授、日本原子力研究開発機構の板倉隆二研究員には運動量画像分光法による実験の指導、アドバイスをいただきました。大変感謝しております。新潟薬科大学の星名賢之助助教授、東北大学の高橋正彦助教授、渡辺昇助手には強レーザー場中の分子内殻光電離の実験において、アドバイスをいただきました。ありがとうございます。

大阪大学および京都大学在籍時の研究室の先輩方、友人には研究活動、生活両面で支えていただきました。ありがとうございます。

企業の方にも研究に協力いただきました。ありがとうございます。

スペクトラフィジックス株式会社の谷島満氏、本橋信幸氏にはレーザーの使用の指導をしていただきました。株式会社エフアイティーの伊藤歌菜氏、有限会社イーオーアールの荻花英寿氏、東京インスツルメンツの光井久子氏、伯東株式会社の田中日出代氏、株式会社タナカの河津裕一氏には光学製品の提供をしていただきました。真空光学株式会社の田中洋氏には真空製品の製作を行っていただきました。株式会社トヤマの天道直人氏、片山博之氏、畑中宏之氏、大谷憲照氏、鈴木茂氏、相沢貴浩氏には実験装置の設計および製作をしていただきました。アロシステム株式会社の金田英樹氏には解析用のパソコン類の提供をいただきました。深く感謝いたします。

本研究は高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所放射光科学研究施設(Photon Factory PF)にて行いました。PFのスタッフ、研究員、ならびに総研大の皆様には研究を進めていくうえで多くのご支援をいただきました。心より感謝いたします。ま

---

た、日本学生支援機構には奨学金を貸与していただき、COE プログラムおよび高エネルギー加速器研究機構には RA に採用していただきました。ありがとうございました。最後に物心両面で多大なる援助をしていただいた両親、家族には心から感謝申し上げます。