

4C03

直線分子の光電子放出における分子座標系角度分布での干渉パターン

(高エネ機構 放射光¹・東大院理²・自然機構 分子研³)

○足立純一¹, 山崎優一¹, 寺本高啓², 穂坂綱一³, 柳下 明^{1,2}

[序] 気相分子について、通常の光電子分光実験を行ったとしても、分子の熱的な回転運動のため、通常は回転平均化された情報しか得られない。このため、分子の光電離ダイナミクスの理解は、原子の場合と比較して、不十分な状況にある。原子の光電離ダイナミクスの研究では、電子系の記述は 1 中心ポテンシャルが本質的であり、部分波展開による双極子行列要素と位相シフト差により記述され、物理的描像とも直接的に対応付けることができる。一方で、分子は多中心的であり、原子光電離ダイナミクスで有効な部分波展開の記述では、物理的描像との対応は複雑であり、解釈は困難になる。

近年、短波長・短パルスのレーザーや高輝度のシンクロトロン放射 (SR) が、分子科学の実験に利用されるようになり、分子座標系光電子角度分布 (Molecular-Frame Photoelectron Angular Distribution: MFPAD) の測定^[1-3] が可能になり、回転運動による平均化を乗り越えることができている。私たちのグループは、SR を利用した内殻準位 MFPAD の測定を行い、分子の光電離ダイナミクスについて研究を行ってきた^[4]。それらの知見はまだ充分とは言えず、光電子により分子がプローブされた結果として得られている MFPAD 形状が、どのような効果により支配的な影響を受けているのか統一的に説明できていない。多様な分子の光電離ダイナミクス^[4] を理解するため、さらに実験・理論的な研究を進める必要がある。

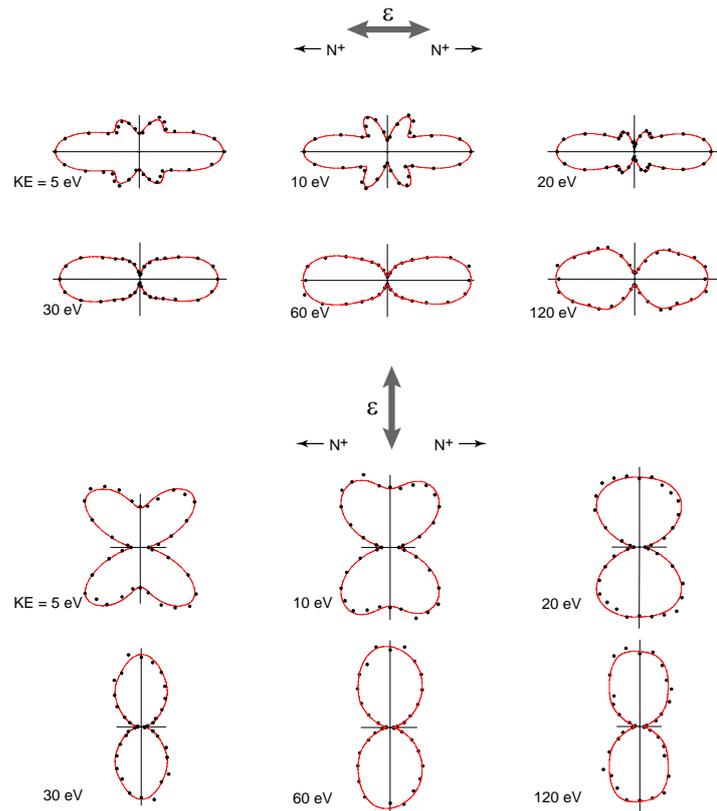
ここでは、等価な原子を持つ直線 ($D_{\infty h}$) 分子の 1s 準位を対象とし、これまで系統的な測定が行われていなかった運動エネルギー $KE > 30$ eV の領域についての MFPAD を含めて、基本分子の電離ダイナミクスについて考察したことを発表する。特に、1s 準位の形成する分子軌道の電子が、双極子遷移により平面波へと遷移するという、単純化したモデルにより、MFPAD 形状を定性的に説明できることを紹介する。このことは、2 つの源泉から放出されている光電子部分波の干渉という観点により、MFPAD 形状が説明できることを意味している可能性が高い。電離断面積の KE 依存性については、Cohen と Fano による光電子部分波の干渉による説明^[5] が行われている。しかし、MFPAD を干渉の観点、つまり、MFPAD を光電子部分波に因る空間的な干渉パターンとして考察した研究は、まだ少ない^[6]。

[実験方法] 軟 X 線領域での高輝度の直線偏光が得られる Photon Factory のアンジュレータビームライン BL2C にて実験を行った。測定には、運動量画像同時計測装置^[7] を用いた。この装置は、2 つの位置敏感型検出器を備え、運動量画像条件を作る静電レンズ系を持つ。内殻電離により放出される光電子が電子側検出器により、光イオンはイオン側検出器により記録される。それらの光電子と光イオンとの時間相関と検出器上での位置から、分子解離軸に対する光電子の角度分布を得た。

[結果および考察] 図には、 N_2 分子の窒素 1s 光電離過程について得られた、解離軸に対する光電子角度分布の実験結果を示している。励起光の電気ベクトル (ϵ) と解離軸が直交してい

る配置および平行である配置の結果である。それぞれ、 $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移および $\Pi \leftarrow \Sigma$ 遷移の MFPAD に対応している^[1]。

N_2 分子の $1s$ 準位が形成する分子軌道は $1\sigma_g$ および $1\sigma_u$ 軌道である。これらの軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ から平面波 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ への双極子相互作用による遷移を考える。すると、その遷移強度を運動量ベクトル表示することができ^[8]、その表式は、MFPAD の角度分布を検討するのに都合のよい形式になる。その角度分布表式は、運動量の大きさおよび核間距離だけに依存する。また、内殻光電離場合には、イオン化状態の寿命が非常に短い (10^{-14} s 程度) であり、一方、2



つの分子軌道のエネルギー準位差は近接 (約 105 meV) している。このため、どちらの分子軌道からの電離が起きているのか、完全には特定できない。このため、2 つの軌道からの光電離の重ね合わせが起きる。そこで、核間距離に基底状態の平衡核間距離を採り、運動量の大きさ (k) と $1\sigma_g$ および $1\sigma_u$ 軌道からの遷移の比 ($C_{g,u}$) をパラメータと見なし、実験結果に対するフィッティング解析を行うことができる。それら 2 つのパラメータにより、 N_2 分子についての実験結果を比較的よく再現できることがわかった。このことは、MFPAD の形状は、それぞれ原子上で局在して起きる $1s \rightarrow kp$ 遷移の干渉により生じていると説明できることを意味している。解析により得られた k は、光電子の運動エネルギーとは直接対応しておらず、 $C_{g,u}$ も他グループの理論計算の結果^[9] とは一致していない。これらの不一致が意味していることを現在検討中である。

また、 O_2 分子についても同種の実験結果を得ており、解析を進めている。

[参考文献]

- [1] A. Yagishita, K. Hosaka and J. Adachi, *J. Electron Spectrosc.* **142**, 295 (2005); およびその参考文献.
- [2] T. Suzuki, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006); K. L. Reid, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **54**, 397 (2003). など.
- [3] J. Ullrich, *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003); K. Ueda, *J. Phys.* **B 36**, R1 (2003) など.
- [4] J.B. West, in "Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters", edited by C.-Y. Ng (World Scientific, Singapore, 1991); V. McKoy, T.A. Carlson, and R.R. Lucchese, *J. Phys. Chem.* **88**, 3188 (1984).
- [5] H.D. Cohen and U. Fano, *Phys. Rev.* **150**, 30 (1966).
- [6] J. Ferañdez *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 043005 (2007); D. Rolles *et al.*, *Nature* **437**, 711 (2005).
- [7] K. Hosaka, J. Adachi, A. V. Golovin, M. Takahashi, N. Watanabe and A. Yagishita, *Jpn. J. App. Phys.* **45**, 1841 (2006).
- [8] M. Walter and J. Briggs, *J. Phys.* **B 32**, 2487 (1999).
- [9] X.-J. Liu *et al.*, *J. Phys.* **B 39**, 4801 (2006).