

気相 CO 分子についての低速光電子回折パターン測定

(高エネ機構 物構研 放射光¹・同志社大 理工 電気²・千葉大 理 化³・
千葉大院 融合⁴・物材機構 ナノ計測⁵)

○足立純一¹, 山崎優一¹, 木村恭之², 風間美里³, 大堀祐輔⁴, 篠塚寛志⁵,
藤川高志⁴, 柳下明¹

[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。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。私たちの実験グループは、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。

内殻光電離過程は、物質科学における分光手法に幅広く利用されている。電子的構造のエネルギー準位を調べるだけでなく、放出される光電子が周囲の局所的な環境の影響を受けることを用いた EXAFS 法や光電子回折法などとしても活用されている^[5]。つまり、内殻軌道からの光電子は、局所構造のプローブとして利用できる。これまであまり活用されていない特性として注目している点は、光電離過程は非常に短時間で進行するため、時間分解測定により短時間のスナップショット情報が得られる可能性があることである。したがって、物質構造の情報を得るための手法と、基礎的な光電離ダイナミクスとの関係を明確にすることは、基礎過程研究と物質についての研究の両面において重要である。

ここでは、CO 分子の内殻 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 を測定することにより、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。また、MFPAD は低速光電子回折パターンと捉えることができるという観点から、散乱理論計算^[6] との比較を行い、これまでも考察が行われている EXAFS と光電子回折との関係^[5] を、孤立系である気相分子について再検証する。

[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、CO 分子の酸素 1s および炭素 1s 光電離過程について得られた、MFPAD を示している。励起光の電気ベクトル (ϵ) と分子軸とが平行である配置についての結果であり、 $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移の MFPAD に対応している^[1]。光電子の放出側が左側、散乱体となる原子が右側になるように示している。このような配置において、右水平方向が前方散乱、左方向が後方散乱となる。

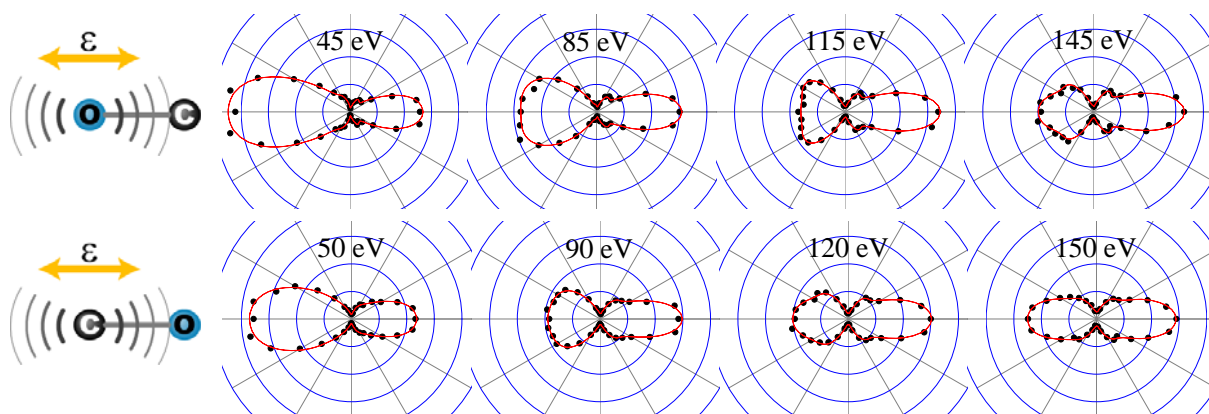


図 CO 分子の 1s 光電離の MFPAD. 平行遷移 (分子軸と励起光の電気ベクトルが平行の配置における光電離) について、上段に酸素 1s 光電離、下段に炭素 1s 光電離の結果を示している。それぞれの測定条件における光電子の運動エネルギーの値は、図中に示している。光電子強度を極座標により示している。点は実験データ、実線は 10 次までの Legendre 多項式を用いてフィッティングした曲線^[1]である。フィッティングにおける A_0 係数が等しくなるように結果を規格化、つまり、 $\Sigma \leftarrow \Sigma$ の遷移強度を一定として表示している。

内殻光電離は局所的な $1s \rightarrow kp$ 遷移により説明可能である^[8]。図に示されているように、50 eV 以上の運動エネルギーにおいても、MFPAD は完全な p 波的形状を示さないことが観測された。このような MFPAD 測定は、1 つの原子の内殻から放出された電子が、隣接原子により散乱されている様子を観測していると見なすことができる。示したエネルギー範囲の結果では、前方散乱強度 (右方向) は少し増加し、その後ほぼ一定となっているのに対し、後方散乱強度 (左方向) は大きく減少し、再び少し増加している。このような MFPAD の変化挙動^[9]は、光電子の運動エネルギーが 90 eV 以上の領域では、前方散乱強度がほぼ一定となり、後方散乱強度が変動していると説明できる。また、MFPAD の全体の形状を決める要因について、計算機実験により解析を行っており、当日発表する予定である。

[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] "NEXAFS Spectroscopy", J. Stöhr (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [6] 藤川高志, *放射光* **13**, 119 (2000).
- [7] K. Hosaka, J. Adachi, A. V. Golovin, M. Takahashi, N. Watanabe and A. Yagishita, *Jpn. J. App. Phys.* **45**, 1841 (2006).
- [8] J. Adachi *et al.*, *J. Phys.* **B 40**, F285 (2007); 足立純一ら, 第 1 回分子科学討論会, 4C03 (2007).
- [9] 特定の配置だけを観測することにより、CO 分子の炭素 1s 光電離について変動を観測したことが U. Becker により *AIP Conf. Proc.* **508**, 205 (2000) に報告されている。その結果の解釈が、ごく最近 B. Zimmermann により *Nature Phys.* の Advance online publication に発表されている (doi:10.1038/nphys993).