

2A02

CO₂分子の内殻光電離における解離反跳軸座標系での光電子角度分布

(高エネ機構 物構研 放射光¹・千葉大院 融合²・東北大 多元研³)

○足立純一¹, 風間美里², 宮内直弥¹, 山崎優一³, 藤川高志², 柳下明¹

[序] 気相分子について、標準的な手法により光電子分光実験を行うと、分子の熱的な回転運動のため、回転平均化された情報しか得られない。分子の光電離ダイナミクスをより直接的に理解するためには、空間配向分子からの光電子角度分布測定が望まれる。そのため、空間に配向した分子のアンサンブルを用意するか、あるいは、ある配向の分子からの光電離過程を選択的に測定しなくてはならない。私たちの実験グループは、内殻励起の特徴とコインシデンス計測技術を活かして、空間配向分子を選択的に測定することにより、分子座標系光電子角度分布 (Molecular-Frame Photoelectron Angular Distribution: MFPAD) の測定^[1]を行い、回転運動による平均化を乗り越えて分子・クラスターの光電離ダイナミクスについての研究を行っている^[1,2]。それらの知見はまだ充分とは言えず、多様な分子の光電離ダイナミクス^[3]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。

多原子分子では、分子形状は完全な剛体ではないため、分子座標系という考え方は近似的なものである。また、複数の結合軸があるときには、複数の種類の断片化チャンネルが現れる。そのため、コインシデンス計測により分子配向を選択的に測定する手法では、光電離ダイナミクスとその後の解離イオン放出過程を同時に考察することが必要になる^[2,4]。実際のコインシデンス計測で決めているのは、解離イオン放出により張られる軸である。これを、解離反跳軸と呼んでいる。2原子分子の場合には、解離反跳軸を分子軸に対応させることができる。一方、3原子以上の分子では、解離反跳軸に対する光電子角度分布 (Recoil-Frame Photoelectron Angular Distribution: RF-PAD) が測定される。直線多原子分子の場合にも、RF-PADを仮想的MFPADと見なしてよいのか、あるいは、異なるのであればどのような機構を考慮する必要があるのか、検討しなくてはならない^[4]。

ここでは、これまで系統的な測定が行われていなかった光電子の運動エネルギー (KE) が比較的高い $KE > 30$ eV の領域について、CO₂分子の内殻 1s 光電離による RF-PAD を測定することにより、光電離ダイナミクスとその後の解離過程について考察したことを発表する。

[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^[5]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、CO₂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、 $e^-O^+-CO^+$ コインシデンス計測による RF-PAD 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る。

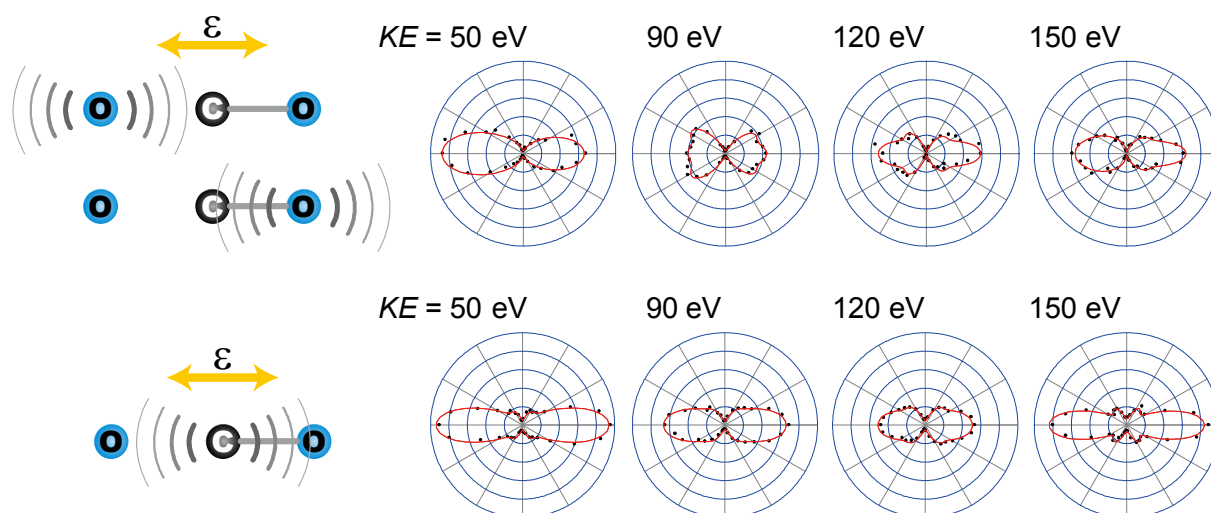


図 CO₂ 分子の 1s 光電離の O⁺-CO⁺ との同時計測による RF-PAD. 平行遷移 (分子軸と励起光の電気ベクトルが平行の配置における光電離) について、上段に酸素 1s 光電離、下段に炭素 1s 光電離の結果を示している。それぞれの測定条件における光電子の運動エネルギーの値は、図中に示している。光電子強度を極座標により示している。点は実験データ、実線は 10 次までの Legendre 多項式を用いてフィッティングした曲線^[1]である。

運動エネルギーが 50 eV 以上の領域においても、酸素 1s 電離過程の RF-PAD は左右非対称であることが確認された^[6]。これは、低運動エネルギー領域^[7]と同様、内殻ホール生成した酸素原子と解離する軸が相関を持つことにより説明される。また、CO 分子の酸素 1s 光電離における MFPAD の結果との比較により、内殻ホールが生成した酸素原子側の結合が優先的に切断されていると、説明する (図中の模式図の上の図に対応させる) ことができる。

炭素 1s 電離過程についても、運動エネルギーに依存して、わずかに左右非対称となることが観測された。このような現象は、低運動エネルギー領域で観測されたことが報告されている^[8]。KE > 30 eV の領域について測定した結果では KE = 120 eV 近傍でその非対称性が強く表れている。炭素 1s 電離後に電子的構造の非対称性は現れないため、酸素 1s 光電離の場合とは異なる機構が働いているはずである。现阶段で推定される機構は、瞬間的には結合軸の長さの違いが生じており、その核配置でつくられる分子ポテンシャルを感じて光電子は飛び出し、その結合長の違いがその後の軸の切断に反映されるため、RF-PAD の非対称性が生じていると考えられる。

[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] A. Yagishita, J. Adachi, and M. Yamazaki, *J. Phys. Conf. Ser.* **212**, 012010 (2010); およびその参考文献.
- [3] T. Suzuki, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006); K. Ueda, *J. Phys.* **B 36**, R1 (2003); 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) など.
- [4] 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).
- [5] K. Hosaka, J. Adachi, A. V. Golovin, M. Takahashi, N. Watanabe and A. Yagishita, *Jpn. J. App. Phys.* **45**, 1841 (2006).
- [6] 足立純一ら, 第 25 回化学反応討論会, 1P54 (2009).
- [7] 穂坂綱一, 博士論文 (東京大学, 2005); N. Saito *et al.*, *J. Phys.* **B 38**, L277 (2005).
- [8] S. Miyabe *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **194**, 012008 (2009); S. Miyabe *et al.*, *Phys. Rev. A* **79**, 053401 (2009); F.P. Sturm *et al.*, *Phys. Rev. A* **80**, 032506 (2009); X.-J. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 083001 (2008).