

分子座標系での BF_3 分子 F $1s$ 光電子角度分布測定による 光電離ダイナミクスの研究

高エネ研¹、千葉大²、トリエステ大³ ○水野智也¹、足立純一¹、宮内直弥¹、
風間美里²、M. Stener³、P. Decleva³、柳下明¹

【序】二原子分子に対しては光電子-解離イオン同時画像観測によって、解離イオンの運動量方向から光電離時の分子配向を規定し、分子座標系での光電子角度分布の測定がおこなわれ、数多くの研究が報告されている。他方で三原子以上の非直線分子の場合、同時計測法では三体解離以上の検出効率は格段に落ちる事から、 H_2O [1]と NO_2 [2]に対してしかおこなわれていない。非直線分子になることで生じる光電離の立体ダイナミクスを理解するには、平面分子や立体分子に対しても分子座標系で光電子角度分布を測定し、そのダイナミクスを研究する必要がある。

形状共鳴に関して言えば、原子や二原子分子では高い軌道運動量を持つ光電子が遠心力ポテンシャルにトラップされることによって引き起こされるとして理解されている。他方で、理論の研究として BF_3 分子に多重散乱モデルを適応した計算が報告されており、 BF_3 の形状共鳴は一中心で部分波展開したときには p 波 ($\ell=1$) によって引き起こされると解釈されている[3]。このような低い角運動量で形状共鳴が起こることは原子や二原子分子とは異なるメカニズムによって部分波がトラップされることを意味するが、そのメカニズムの実験的検証は行われていない。この観点から、本研究では D_{3h} の点群に属する平面分子である BF_3 のF $1s$ 光電子角度分布を分子座標系で測定し、実験結果を密度汎関数法の計算結果と比較した。

【実験】実験は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory のアンジュレータービームラインB L2Cにておこなった。測定は二対の二次元位置敏感検出器を対に配置し、光電子と解離イオンを反対方向に引き出し検出している。解離イオンに対しては飛行時間から質量と検出器方向の運動量を決定し、検出画像から検出器面内の運動量の導出を行っている。光電子に対しては二次元射影像から検出器面内の運動量を得ている。光電子と同時に計測された解離イオンの運動量ベクトルから分子解離軸を導出し、解離軸に対する光電子の角度分布を得ている。

【結果と考察】図1に BF_3 分子のF $1s$ 光電離において $\text{BF}_2^+ + \text{F}^+$ 解離と同時計測されたF $1s$ 光電子角度分布を示す。密度汎関数法による計算結果も共に図中に示してある。一つのF原子

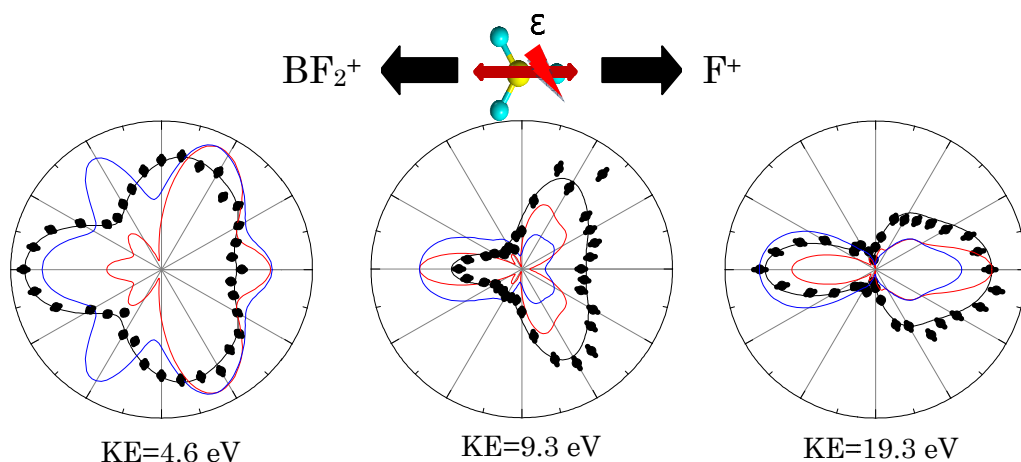


図1 分子座標系での BF_3 分子F $1s$ 光電子角度分布 (分子配向と電気ベクトルは図に示す通り) 黒丸: 実験結果 赤線: 局在化した右端のF $1s$ 軌道からの計算結果 青線: 非局在化したF $1s$ 軌道からの計算結果

に局在化した $F1s$ 軌道が電離する場合と D_{3h} の対称性をみたく非局在化した分子軌道 $1a_1'$ と $1e'$ が電離する場合に対して計算を行っている。非局在化した軌道のエネルギー準位の差が自然幅と同程度かそれ以下の殆ど縮退している内殻空孔状態の場合では、局在化した軌道と非局在化した軌道どちらの表現も等価となる。しかし振電相互作用が強い場合、縮退している軌道に対しては Jahn-Teller 効果、殆ど縮退している軌道の場合は pseudo Jahn-Teller 効果によって構造変形が起こり対称性が低下する。対称性が破れることにより内殻空孔の局在化が起これば局在化した軌道が適切な表現となる。よってどちらが適切な表現なのかは解離過程など測定条件に強く依存する。本研究では $BF_2^+ + F^+$ 解離 (C_{2v} 対称性) と光電子を同時測定することにより、終状態として対称性が低下した過程を選択していることになる。

実験と計算結果を比較すると、光電子の運動エネルギー (KE) が 9.3 eV と 19.3 eV の場合は局在化した電子軌道が電離した場合として計算した方が一致している (図 1 参照)。この結果は、空孔が振電相互作用により特定の F 原子に局在し、更にその結合が切れやすいことを示している。形状共鳴のピークである 4.6 eV の場合は、局在-非局在軌道どちらの計算結果とも実験の特徴は表現できているが、一致は他のエネルギーと比べてあまり良くない。不一致の原因は形状共鳴では光電子のエネルギーが僅かに変化しただけで分子ポテンシャルの影響を受け、光電子角度分布が大きく変わるためである。形状共鳴付近に対しては更なる計算精度の向上が求められる。

密度汎関数法で計算した C_{2v} 対称性の $1a_1 \rightarrow a_1$ 遷移、 $1a_1 \rightarrow b_2$ 遷移に対する遷移双極子行列要素と位相シフトを図 2、3 にそれぞれ示した。形状共鳴付近では多重散乱理論を用いた研究の結果と同様に p 波によって共鳴が起こっていることがわかる。このような軌道角運動量が小さい ($l=1$) 光電子の形状共鳴は、原子や二原子分子に対する形状共鳴の物理的解釈である光電子の大きな軌道角運動量に起因する遠心力ポテンシャルによってトラップされるという描像では説明できない。形状共鳴を引き起こすポテンシャル障壁は、遠心力ポテンシャルに加え、分極により F 原子の電子密度が BF_3 分子内で高いことによる電子-電子相互作用が重要であると指摘されている[3]。

形状共鳴における光電子角度分布の実験結果の特徴を密度汎関数法の計算でかなり再現しているため、実験からも BF_3 分子の形状共鳴は p 波によって起こっていると言える。 BF_3 分子のこのような形状共鳴のメカニズムが SF_6 などの分子に対しても一般的に起こっているものと考えられる。

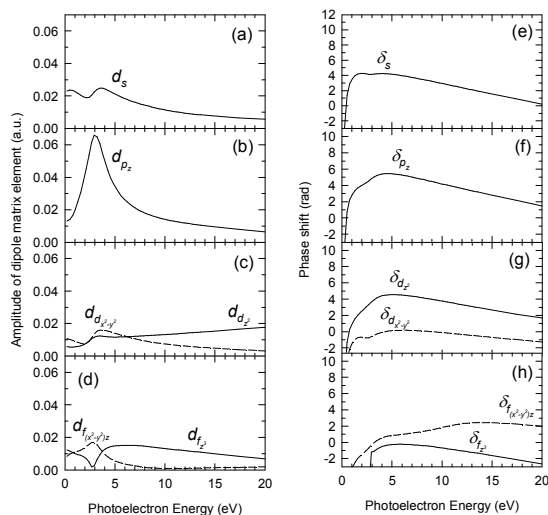


図 2 $1a_1 \rightarrow a_1$ 遷移に対する遷移双極子行列要素(左図)と位相シフト(右図)の計算結果

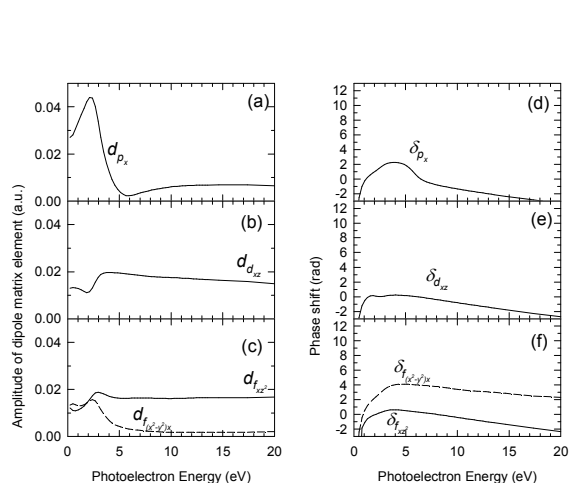


図 3 $1a_1 \rightarrow b_2$ 遷移に対する遷移双極子行列要素(左図)と位相シフト(右図)の計算結果

参考文献

- [1] Yamazaki *et. al.* J. Phys. B 42 (2009) 051001
- [2] Yamazaki *et. al.* J. Chem. Phys. 133 (2010) 164301
- [3] J. R. Swanson *et. al.* J. Chem. Phys. 75 (1981) 619