

## 水分子の光電子スペクトルに現れる非フランコンドンの挙動

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>トゥルク大学, <sup>3</sup>マドリード自治大学, <sup>4</sup>SOLEIL  
 ○小野太詩<sup>1</sup>, Edwin Kukk<sup>2</sup>, Selma Engin<sup>3</sup>, Denys Iablonskyi<sup>1</sup>,  
 Gianluigi Grimaldi Maliyar<sup>1</sup>, Kuno Kooser<sup>2</sup>, Jesús González Vázquez<sup>3</sup>,  
 John Bozek<sup>4</sup>, Martín Fernando<sup>3</sup>, 上田潔<sup>1</sup>

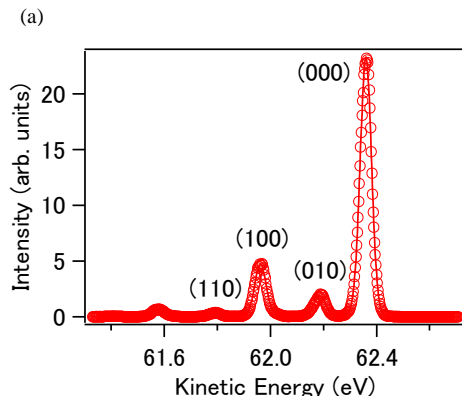
## Non-Franck-Condon behavior in photoelectron spectra of water molecules

○Taishi Ono<sup>1</sup>, Edwin Kukk<sup>2</sup>, Selma Engin<sup>3</sup>,  
 Gianluigi Grimaldi Maliyar<sup>1</sup>, Kuno Kooser<sup>2</sup>, Jesús González Vázquez<sup>3</sup>,  
 John Bozek<sup>4</sup>, Martín Fernando<sup>3</sup>, Kiyoshi Ueda  
<sup>1</sup>Graduate School of Sciences, Tohoku University, Japan  
<sup>2</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Turku, Finland  
<sup>3</sup>Department of Chemistry, Universidad Autónoma de Madrid, Spain  
<sup>4</sup>Synchrotron SOLEIL, France

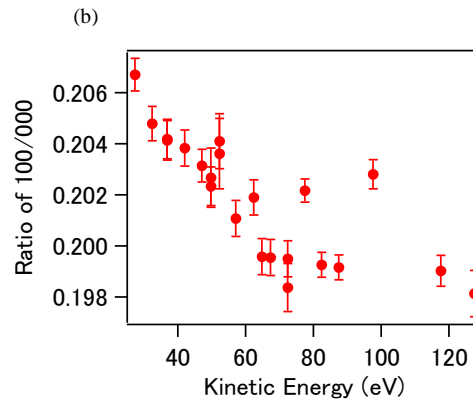
**【Abstract】** Abstract in English (ca. 150 words).

Vibrational structures photoelectron spectra of molecules are usually assumed to reflect Franck-Condon factors, i.e., the square of the overlap integral between the vibrational wave functions in the neutral ground and the final ionic states. However, photoelectrons emitted from the molecule may be diffracted by the atoms in molecule. Also, the residual molecular ion receives recoil of photoelectron emission, which may cause internal motions, such as vibrations and rotations, in the molecular ion. High resolution photoemission spectrum captures the diffraction and recoil phenomena, but so far, their experimental and theoretical studies have been limited to diatomic molecules and or highly symmetric molecules [1, 2]. Recently, an *ab initio* method was developed to evaluate the photoelectron spectra of nonlinear triatomic molecules by considering all electronic and nuclear degrees of freedom. It became possible to accurately calculate the vibrational structure and particularly the intensities of the vibrational peaks in the photoelectron spectra beyond the Franck-Condon principle.

**【序】** 分子の光イオン化により放出される光電子の分子内の原子による回折や電子放出後の分子イオンの振動・回転などの内部運動に与える反跳効果は、分子の高分解能光電子スペクトルの振動構造に現れる非フランクコンドンの挙動として観測される。このような非フランクコンドンの効果をすべて正確に考慮した計算は、これまで直線分子あるいは対称性の高い分子のみに限られてきた[1,2]。しかしながら最近、調和近似を越えてすべての電子と核の自由度を考慮することにより非直線三原子分子のスペクトルを評価する *ab initio* 法が開発され、回折効果や反跳効果、それに伴う異なる振動モード間の結合などの影響を考慮に入れて、精度良く光電子スペクトルを計算することが可能となった。この新たに開発された理論計算と比較することを目的とし、我々は広いエネルギー範囲での軟 X 線を用いた水分子の価電子高分解能光電子スペクトルの測定を行い、スペクトルの振動構造に現れるフランクコンドン近似からのずれが光電子運動エネルギーに対してどのように依存するかを調べた。



**Fig. 1.** Electron Spectra



**Fig. 1.** Rate of (100) / (000)

**【方法 (実験・理論)】** 実験は、広い光子エネルギー領域での振動分解光電子スペクトル測定が可能な SOLEIL のビームライン PLEAIDES で、VG-SCIENIA R4000 電子分光計を用いて測定を行った。

**【結果・考察】** Fig.1(a)は光子エネルギー62.36 eV の条件下で、直線偏光のベクトルを電子検出軸に対して 54.7°の magic angle に設定し計測された電子スペクトルである。図のように帰属される振動構造が観測された。Fig.1(b)は光子エネルギーを 27.3 eV から 127.5 eV まで変化させ、得られた電子スペクトルの(000)と(100)の比をプロットしたものである。光電子の運動エネルギーの変化に伴って強度比が変化する様子が観測される。フランクコンドン近似では、振動構造の形状は中性分子とイオンの振動波動関数の重なり積分からだけで決まり、光電子のエネルギーにはよらない。従って観測された光電子運動エネルギー依存性は、光電子スペクトルの振動構造が非フランクコンドンの挙動を示していることを表している。本発表ではこれらのデータの解析の結果について報告する。

**【参考文献】**

- [1] E. Plesiat *et al.* *Phys. Rev. A* **85**, 023409 (2012).
- [2] L. Argenti *et al.* *New Journal of Physics* **14**, 033012, (2012)