

4P055 CO 分子と CO₂ 分子の内殻光電子振動分光と内殻イオン化状態の構造

(東北大多元研¹・ウプサラ大²・広大院理³・上智大理工⁴・SPring-8/JASRI⁵)

松本 真¹、藤原 克利¹、Johan Soderstrom²、角南 哲志³、田原 史崇³、吉田 啓晃³、

田中 隆宏⁴、中川 一樹⁴、北島 昌史⁴、田中 大⁴、

Alberto De Fanis⁵、為則 雄祐⁵、上田 潔¹

[序]分子分光の目的の1つとして分子の安定構造についての知見を得ることが挙げられる。光励起により分子がイオン化される場合は振動励起されたイオン化状態が生成され、振動基底状態と各振動励起状態の生成確率はフランク-コンドン因子に直接支配される。そのため、光電子スペクトルにおける振動分布を解析することでイオン化状態の構造を推定することができる。この手法を用いて内殻光電子スペクトルの振動分布から、内殻イオン化状態の構造を推定した例が報告されている[1]。しかし、内殻イオン化過程において励起光のエネルギーがイオン化しきい値から、イオン化しきい値におよそ 50 eV 加えたエネルギーの範囲にあると形状共鳴の影響を受けることが知られている。形状共鳴を伴ってイオン化が起こる場合、遷移確率は核間距離に強く依存するためにフランク-コンドン因子とは異なる振動分布が観測され、振動分布からの内殻イオン化状態の構造の推定はできない。本研究では CO 分子と CO₂ 分子について内殻光電子スペクトルの振動分布の励起エネルギー依存性を測定した。そして、形状共鳴が現れない高い励起エネルギーで測定した光電子スペクトルを基に内殻イオン化状態の構造を推定した。

[実験]実験は SPring-8 の BL27SU で行った。シンクロトロン放射により発生した軟 X 線は直線偏光に変換して試料分子に照射した。偏光面は検出器に対して水平 (0°) または垂直 (90°) 方向に設定し、それぞれの偏光条件での強度 $I(0^\circ)$ 、 $I(90^\circ)$ を測定した。得られた強度から次式に従って角度平均したスペクトル I を合成した。

$$I = I(0^\circ) + 2I(90^\circ)$$

このスペクトルにおける振動成分ごとの強度を以下のように見積もった。各振動成分を post-collision interaction による変形と装置分解能の影響による広がりを反映させたスペクトルで表し、それらの和が I を再現するように最小自乗法でフィッティングを行った。そして、各振動成分についてのスペクトル

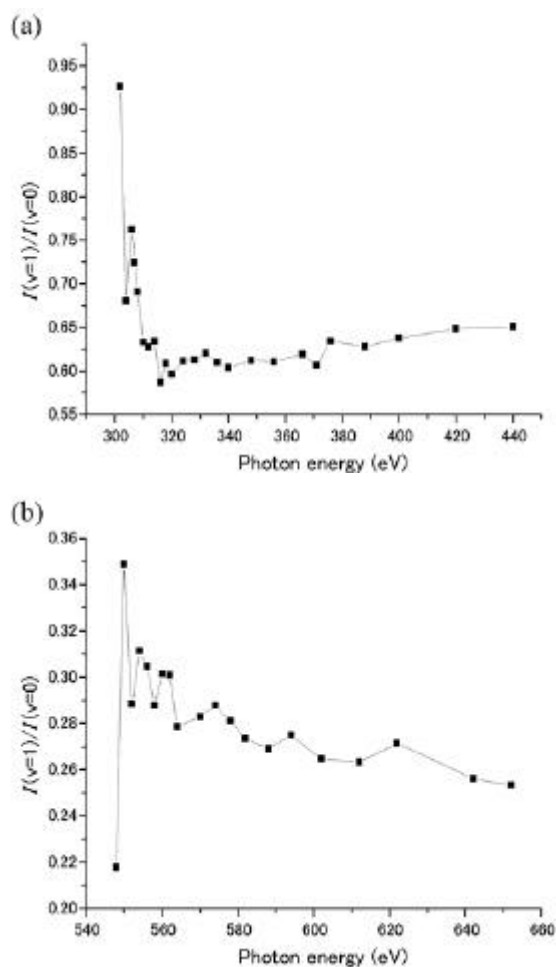


図 1. 励起エネルギーと $I(v=1)/I(v=0)$ の関係

ルの面積を強度とした。

[結果・考察] CO 分子について、図 1 に励起エネルギーに対する (a)C1s⁻¹ 状態、(b)O1s⁻¹ 状態の振動基底状態 (v=0) と振動第 1 励起状態 (v=1) の成分の強度比 $I(v=1)/I(v=0)$ の推移を示す。また、C1s 軌道、O1s 軌道のイオン化しきい値はそれぞれ 296 eV、543 eV 程度であった。どちらの場合でも励起エネルギーが高くなるにつれて $I(v=1)/I(v=0)$ の変動が小さくなり、形状共鳴の影響が小さくなっていると考えられる。

この $I(v=1)/I(v=0)$ から内殻イオン化状態の平衡核間距離を以下のように求める。基底状態ならびに内殻イオン化状態の波動関数は調和振動子近似で記述し、さらに 2 つの状態について調和ポテンシャルの形状が等しいと仮定する。これらの条件下では振動状態、電子状態がともに基底状態にある始状態から、振動準位が v である内殻イオン化状態に遷移する確率は次のポアソン分布の式で記述される。

$$P(v) = e^{-u} \frac{u^v}{v!}$$

ここで、 u は次元を持たないパラメーターとする。 $P(1)$ と $P(0)$ の比は $I(v=1)/I(v=0)$ に等しく

$$\frac{I(v=1)}{I(v=0)} = \frac{P(1)}{P(0)} = u$$

が成り立つ。また、基底状態、内殻イオン化状態の平衡核間距離をそれぞれ r_{eq} 、 r_{eq}^+ とし、平衡核間距離の変化 Dr を

$$Dr = r_{\text{eq}}^+ - r_{\text{eq}}$$

とする。換算質量を m 、基底状態の振動準位の間隔を w とすると u は Dr を用いて

$$u = \frac{m w (\Delta r)^2}{2 \hbar}$$

で表され、 Dr を算出することができる。得られた結果を表 1 に示す。基底状態についての値は [1] と同じ値を用いた。[1] よりも C1s⁻¹ 状態、O1s⁻¹ 状態ともに平衡核間距離は小さく見積もられた。

表 1. 各イオン化状態についての解析の結果

	C1s ⁻¹		O1s ⁻¹	
	This work	Reference ^a	This work	Reference ^a
Photon energy (eV)	440	338	652	581.8
Dr ()	-0.054	-0.049	0.034	0.039
r_{eq}^+ ()	1.074	1.079	1.162	1.167

^a[1]より引用

[1] B Kempgens, K Maier, A Kivimäki, H M Köppe, M Neeb, M N Piancastelli, U Hergenbahn and A M Bradshaw, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** (1997) L741-L747