

運動量イメージング法を用いた、直線形分子の

分子軸座標での振動モード分離型 1s 光電子角度分布

(産総研^{*}、JASRI^{**}、理研播磨^{***}、兵庫県大^{****}、CALTEC^{*****}、東北大多元研^{*****})

鈴木 功^{*}、森下雄一郎^{*}、加藤昌弘^{*}、為則雄祐^{**}、大浦正樹^{***}、山岡人志^{***}、町田雅武^{*****}、
Mckoy V.^{*****}、Preumper G.^{*****}、上田 潔^{*****}、齋藤則生^{*}

【序】 分子の構造や電子状態を調べる手法として光電子の角度分布を測定することが広く行われているが、分子は自由に回転するので、360度で平均した角度分布が用いられてきたが、分子の方向を定めないと理論との精密な比較ができず、分子の性質を探索するのに不十分であった。そこで、我々は、光電子を放出した分子が解離して生成するイオンに着目し、イオンの方向を測定することによって、分子の方向を決定できることを考案した。そして、三次元計測型検出器と多重コインシデンス技術を組み合わせた手法を開発して、個々の分子の方向を定めた光電子の角度分布を測定した。¹⁻⁴⁾ ここでは、その装置の概要と直線型分子、主に CO₂、での結果を示す。

【装置開発、実験】 開発した計測装置の概要を図1に示す。^{1,3)} 単色軟X線を吸収した分子から放出される1s光電子は左側に、イオンは右側に電界と磁場によって集め、超高速2次元検出器によって到達位置と放射光パルスを時間原点とした飛行時間を計測する。この測定位置と時間から個々のイオンや電子の運動量(運動エネルギーと放出方向)を導き出すことができる。内殻電子イオン化(励起)の場合には、分子の大部分は、オージェ崩壊を起こして回転運動する前に分解してしまうので、荷電粒子群の計測信号を用いて、方向の定まった分子から、放出される光電子の方向を求めることができる。したがって、多重コインシデンス計測により、同一分子から生成される電子とイオンの運動量を求めることによって、分子の方向を定めた光電子分光スペクトルの測定を実現できた。実験は、Spring-8のBL27SUの軟X線アンジュレータと高分解能平面回折格子斜入射分光器で単色化した放射光を用いた。

【結果、考察】 装置のテストを兼ねて行った、二酸化炭素分子(CO₂)のC1s軌道から放出される光電子の角度分布の一例を図2に示す。²⁾ 励起光は、312 eVの軟X線で、水平に直線偏光している。このときに分子が偏光方向と同じ方向に向いている場合と垂直に向いている場合の光電子の角度分布を極座標で表している。分子の方向と励起光の偏光方向によって光電子の放出角度分布が大きく変化するのがわかる。これは、分子と偏光との関係による光電子の運動量と光電子が放出原子の周りの原子に散乱されてから放出されることに起因する。光電子の角度分布は、分子の構造、分子の振動モード、分子内のポテンシャル、光電子のエネルギーなどによって相当判かする。図の実線は、Relaxed-core Hartree-Fock法での計算で得られたものであり、ほぼ実験結果を再現できている。

また、CO₂の01s光電子の振動モードを分離した角度分解光電子スペクトルについての5 g形状共鳴領域での測定も行った。⁴⁾ 図3は、542.55 eVでの光子偏光方向について、平行と垂直での光電子スペクトルを示すが、ドットは、実験データ、細線は、反対称伸縮振動モード毎のPCI効果(低速の光電子のために直後に生じるオージェ電子との相互作用で、ピーク形状が歪む)を考慮した計算スペクトル、太線は、それらの和である。実験結果とフィッティング計算とは一致しており、それらから、各振動モードへの励起が分かる。光電子の角度分布は

(発表当日に示す) 振動モードに依存するが、光子エネルギーにはあまり依存せず、放出光電子波動関数の中の f-波の寄与は、あまり大きくはないと推定される。

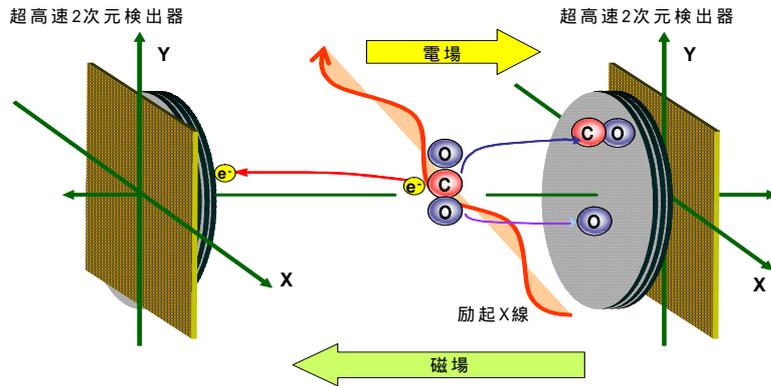


図1: 放射光軟X線利用の荷電粒子三次元運動量分布計測装置の概要

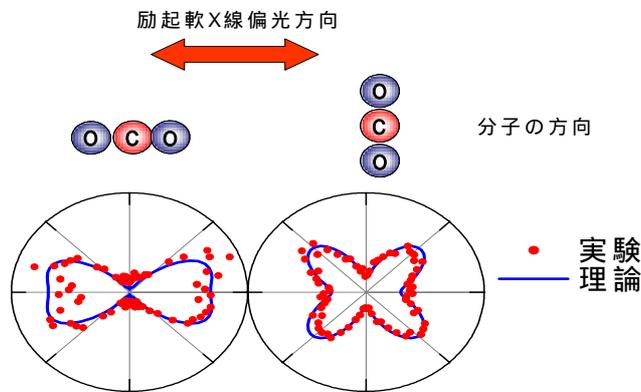


図2: CO₂のC1s光電子の分子軸を指定した角度分布(光子エネルギーは、312 eV)

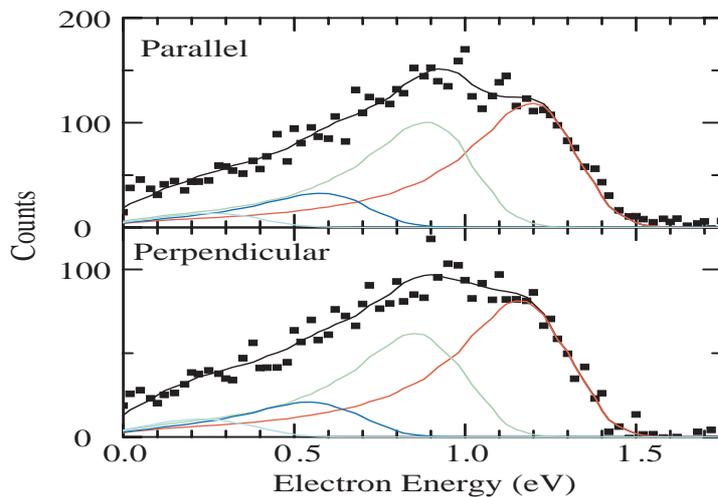


図3: CO₂の偏光方向を分離したO1s光電子スペクトル(光子エネルギーは、542.55 eV。細線、太線、ドットは、本文参照)

【引用文献】

- 1) Y.Morishita et al., J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 144/147, 255 (2005).
- 2) N.Saito et al., J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys., 36, L25 (2003).
- 3) Y.Morishita et al., submitted to Rad.Phys.Chem. N.Saito et al., to be published.