

## 2B10

### 分子クラスターの光電子スペクトル:ピークシフト量のイオン化準位依存性

(分子研<sup>A</sup>・総研大<sup>B</sup>・ベルリン自由大<sup>C</sup>)

○初井宇記<sup>AB</sup>、Juergen Plenge<sup>C</sup>、Eckar Ruehl<sup>C</sup>、小杉信博<sup>AB</sup>

【序】これまで Van der Waals クラスターは気相と凝縮層の違いを調べる基礎的な系として興味もたれ精力的に研究が行われてきた。光イオン化の場合、クラスター形成は断熱的イオン化エネルギーの減少を伴うことが知られている。これは周囲の原子/分子との分極相互作用として説明される。分極相互作用は周囲の原子/分子との距離、および分極率に依存している。分子クラスターの価電子イオン化の場合、価電子正孔は対応する価電子の分子軌道(MO)それぞれに特徴的な形状を持つ。本研究では、CS<sub>2</sub>、およびCO<sub>2</sub>クラスターの光電子スペクトルを測定し、MOに依存した価電子イオン化状態の安定化効果について検討したので報告する。

【実験】CS<sub>2</sub> クラスターは、He ガス中において連続的に超音速分子線で冷却することにより生成させた。分子線はHe 光源または UVSOR 軟 X 線アンジュレーターライン BL3U の直線偏光軟 X 線と垂直に交差させ、放出された光電子を半球型電子分光器 SES-200 (Scienta) で分析した。電子分光器は MBS A-1 システムによって制御およびデータ取得を行った。He 光源のバンド幅は 1 meV、軟 X 線のバンド幅は  $E/\Delta E > 1000$  とし、電子アナライザーの分解能を 20 meV (Pass energy: 20 V) に設定して測定した。また、電子アナライザーは軟 X 線の直線偏光の電気ベクトルに対し 55° に設置した。

【結果】 65 eV の軟 X 線でイオン化したときの、CS<sub>2</sub> 分子と CS<sub>2</sub> クラスターの混合物の価電子領域の光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。混合物のスペクトルは、分子のシャープなバンドの低エネルギー側にブロードなクラスター由来のバンドが観測された。クラスターの大きさを選別していないため、観測されたバンドは種々の大きさのクラスターが寄与している。He ガスの圧力を上げてクラスターの大きさを大きくするとブロードなバンドは低イオン化エネルギー側にシフトした。このことから、ブロードなバンドのピークは、特定の大きさのクラスターの垂直イオン化エネルギーに対応していると考えられる。

そこでより高エネルギー分解能のスペクトルを得るために、He I 光源によって励起したときの光電子スペクトルを測定した。同一条件で分子の光電子スペクトルを測定しておき、混合物のスペクトルから差し引くことで、クラスターのみスペクトルを得た。これを、分子のそれぞれのイオン化状態の垂直イオン化エネルギーをゼロとした相対エネルギーでプロットした (Fig. 2)。X バンドの場合、クラスター

のバンドのピークは相対イオン化エネルギー  $-0.6$  eV であった。この相対束縛エネルギーは、X、A、B、Cの順に増大した。ここで、振動構造は主に分子内のポテンシャルで決定されることから、分子系とクラスター系で違いがないと仮定すると、イオン化エネルギーの小さなイオン化状態のほうが、相対的に小さな安定化効果を持っていることを示していることになる。単純に考えると、イオン化エネルギーの小さな状態は一般に正孔は非局在化しているため、より小さな安定化効果を与えると考えられることができるが、これは実際に観測された傾向と一致している。従って、この結果は分子クラスターの価電子イオン化状態における分極効果が正孔の形状に依存していることを強く示唆している。講演では、 $\text{CO}_2$  クラスターの場合について比較検討した結果、および理論計算による解釈を含めて議論する。

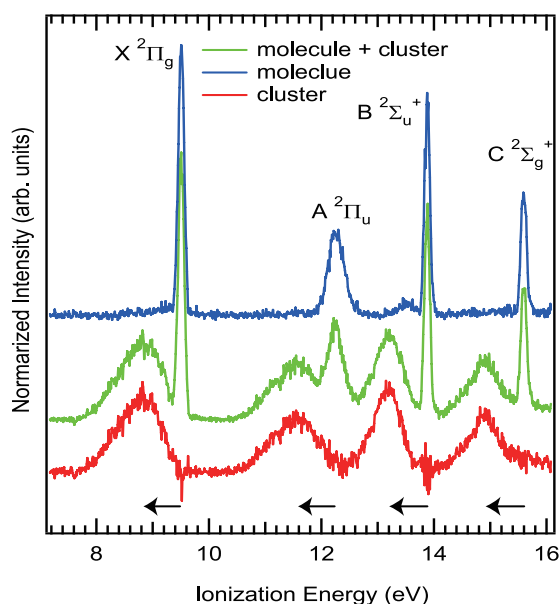


Fig.1 Photoelectron spectra of  $\text{CS}_2$  molecule, the mixture of molecule and cluster, and the cluster. Arrows indicate the decrease of the binding energy upon cluster formations.

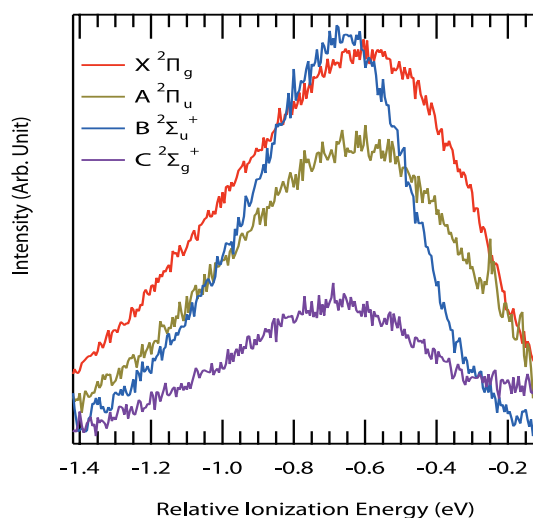


Fig.2 Valence bands for cluster relative to the vertical binding energy of the corresponding states in free molecule.