

C1s→ $\pi^*$ 共鳴における OCS 分子からの

## 解離イオンと S2p 光電子のベクトル相関

(高エネ機構・物構研<sup>1</sup>, 東大院理<sup>2</sup>) ○山崎優一<sup>1</sup>, 寺本高啓<sup>2</sup>, 足立純一<sup>1</sup>, 柳下明<sup>1,2</sup>

【序】 空間的に平均化された情報に対して、分子の配向を規定した物理量の観測は系の立体ダイナミクスについてはるかに詳細な理解を与える。光イオン化過程についても、分子座標系における光電子の角度分布 (Molecular-Frame Photoelectron Angular Distributions: MF-PAD) 測定法の確立によって、第一原理計算と直接比較しうる連続状態の波動関数形に関する理解が得られている[1]。さらに、MF-PAD はイオン化状態における分子の対称性低下の影響も鋭敏に反映するため、数 fs で起こる分子構造の変化に関する情報も得られると期待される。OCS 分子の C1s→ $\pi^*$ 励起状態においては、分子構造の屈曲を引き起こす Renner-Teller 効果の影響が知られており[2]、本研究では OCS の C1s→ $\pi^*$ 励起状態における分子構造の変形が MF-PAD に与える影響を明らかにすることを目的とした。

【実験】 高輝度の直線偏光軟 X 線が得られる Photon Factory の BL2C にて、同時計測運動量画像分光装置 (Coincidence Velocity-map Imaging Spectrometer: CO-VIS) を用いて実験を行った。CO-VIS の概念図を図 1 に示す。分子線として導入した OCS に放射光を照射することで、S2p 光電子 (K.E. ~ 117 eV) と Auger 崩壊を経た解離生成物 (K.E. ~ 10 eV) を測定した。CO-VIS はイオン化領域にかけられた平行均一静電場によって電子は図 1 の左側へ、イオンは右側へと引き出される構造になっている。放出電子と解離イオンの時間相関を記録し、記録されたイベントの中から S2p 光電子と解離イオンの対 ( $\text{CO}^+$ と  $\text{S}^+$ ) に対して、 $e^-$ - $\text{CO}^+$ - $\text{S}^+$ の三重コインシデンス信号を解析することで、解離イオンの放出方向を規定した PAD を得た。放射光のエネルギーを C1s→ $\pi^*$ 共鳴 ( $h\nu = 288.2$  eV) および非共鳴 ( $h\nu = 287.7$  eV) の場合とで MF-PAD を測定し比較した。

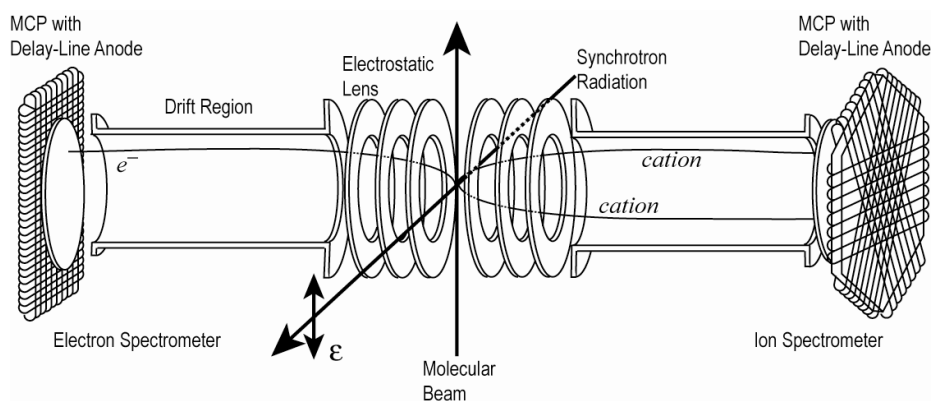


図 1 同時計測運動量画像分光装置 (CO-VIS) の概略図

【結果と考察】 図 2 に、偏光面内における非共鳴光 ((a), (b)) および C1s→ $\pi^*$ 共鳴光 ((c), (d)) による S2p MF-PAD をそれぞれ示す。図 2 は  $\text{CO}^+$ が左側に、 $\text{S}^+$ が右側に観測された場合の S2p

光電子の角度分布を表しており、実線は 10 次までの Legendre 関数でフィッティングした結果である。また、(a), (c)および(b), (d)はそれぞれ、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合（平行遷移）および垂直な場合（垂直遷移）の遷移に対応する。

図 2 (a), (b)の非共鳴光の結果は、平行および垂直遷移いずれも S 側に電子が放出される角度分布を示している。OCS の S2p 光電子の MF-PAD に関しては、より低いエネルギー領域 ( $h\nu = 174.3 \sim 198.3$  eV) において Golovin らによって測定されている[3]が、本研究の非共鳴光による PAD の定性的な特徴は彼らの結果と一致している。

一方、C1s $\rightarrow\pi^*$ 共鳴エネルギーにおける垂直遷移（図 2(d)）に関しては、非共鳴光の場合（図 2(b)）と比べ強度が大きく増大している。さらに、その放出電子角度分布は、大きく異なる形状が得られた。なお、平行遷移においては、C1s $\rightarrow\pi^*$ 励起が起こらないため、S2p 電子の直接イオン化のみの寄与となり、非共鳴光による MF-PAD（図 2(a)）と比べほとんど変化が認められていない。図 3 (b)に示す通り、垂直遷移においては、C1s $\rightarrow\pi^*$ 励起状態を経由した（参与型）共鳴 Auger 過程が PAD の形状を変化させると考えられる。さらに、解離生成物の放出角度分布に対する非対称パラメータ $\beta$ は-0.4 であり、C1s $\rightarrow\pi^*$ 励起状態における分子構造の屈曲の影響も垂直遷移に対する PAD 形状に関与していると考えられる。

【参考文献】

[1] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **142** (2005) 295.  
 [2] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4919.  
 [3] A. V. Golovin, J. Adachi, S. Motoki, M. Takahashi, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **38** (2005) 3755.

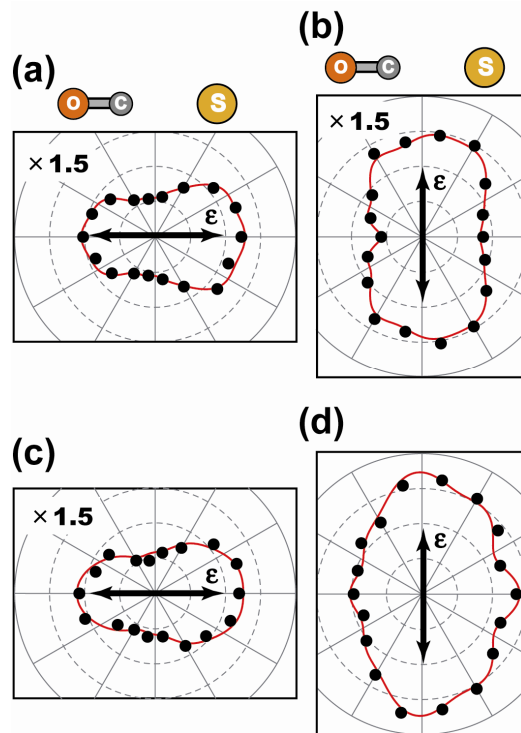


図 2 非共鳴光 ((a), (b)) および共鳴光 ((c), (d)) による OCS 分子の S2p MF-PAD。(a)~(c)は強度を 1.5 倍して表示してある。

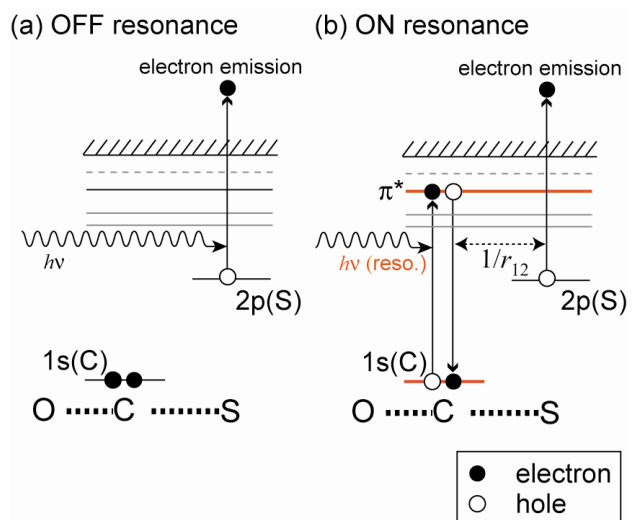


図 3 (a)非共鳴光および(b)共鳴光を照射した際のイオン化過程。非共鳴光では S2p 電子が直接イオン化するのに対し、共鳴光では $\pi^*$ 励起状態を経由した共鳴 Auger 過程が起こる。