

CH₄ 分子の内殻励起状態における分子構造変形

(高エネ機構 物構研・放射光¹、東大院・理・化²、自然機構 分子研³)

○足立純一^{1,2}、寺本高啓²、山崎優一¹、穂坂綱一³、柳下明^{1,2}

【序】 分子の内殻軌道は非結合性であり、内殻励起による結合構造変化は励起先の軌道の性質を強く反映することが多い[1]。このため、その振電状態を探ることにより、分子の励起先の軌道（原子価性空軌道あるいは Rydberg 性軌道）の性質についての知見が得られる可能性がある。

これまでに、CH₄ 分子の炭素 K 殻領域における角度分解光イオン収量分光 (ARPIS) スペクトルを測定し、Rydberg 励起状態において Jahn-Teller 効果による構造の歪がある可能性を指摘してきた[2]。ARPIS 法を利用した内殻励起状態の研究では、直線分子の構造変形において有用な情報が得られている[3]。しかし、CH₄ 分子の内殻励起 ARPIS スペクトル測定では、その Jahn-Teller 効果による歪がどのような構造なのかという詳細な情報を得ることができていない。

そこで本研究では、多重コインシデンス計測と運動量画像計測を組み合わせた手法により、CH₄ 分子の内殻励起後に放出される H⁺ イオンの角度分布とそれらの角度相関を測定し、内殻励起状態における結合角の変化の情報が得られる可能性について検討する。

【実験手法】 高輝度の直線偏光が得られる Photon Factory のアンジュレータ軟 X 線ビームライン BL2C にて実験を行った。測定には、これまで開発を行ってきた運動量画像同時計測装置 (Coincidence Velocity map Imaging Spectrometer: CO-VIS) [4] を用いた。内殻励起後に放出される Auger 電子の一部が電子検出器により記録され、イオンはイオン側検出器により記録される[5]。それらの電子とイオンの時間相関とイオンの検出位置から、イオンの運動量に比例した 3 次元ベクトルの情報を得ることができる。それらのデータを解析することにより、H⁺ の角度分布とそれらの角度相関を得た。

【結果および議論】 図 1 に CH₄ 分子の炭素 K 殻領域の吸収スペクトルを示している。最も強く現れているピークは 3pt₂ Rydberg 遷移に帰属されている。この 3pt₂ Rydberg 励起後に放出される解離イオンの角度分布は、完全には等方的ではなく、電気ベクトル ϵ の方向 (0° 方向) への放出量が、その直交方向と比べて、わずかであるが強くなっている分布であることが、こ

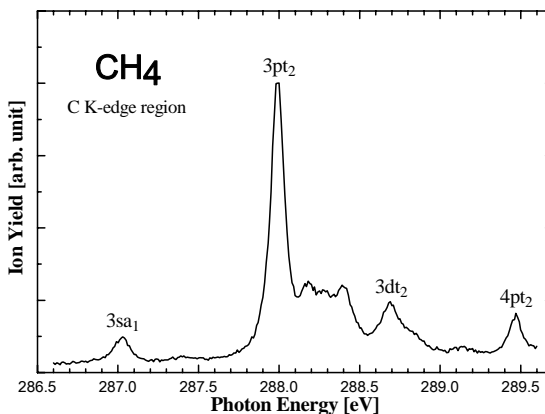


図 1 CH₄ 分子の炭素 K 殻領域の吸収スペクトル。

れまでも観測されている[2]。

図 2 には、CO-VIS により測定した、 $3p_{t_2}$ Rydberg 励起後に放出された H^+ イオンの運動量画像を示している。この測定データの解析により、放出 H^+ イオンの角度分布はわずかに 0° 方向に強くなっていることが確認された。

コインシデンスデータは、リスト形式により時刻と検出位置の情報が記録されている。ほぼ同時刻に記録された 2 つ以上の H^+ イオン (主に 1 つの分子からの解離イオンに対応する) について、それらの運動量ベクトルの成す相関角を解析した。その試行解析の結果を図 3 に示している。相関角を横軸にとり、その相関角にて放出されたイベント数を縦軸に取っている。この図において、ピークが形成されていることは、3 体以上の解離過程が回転周期と比べ短時間のうちに起こり、解離イオンの相関角から結合角変化の情報が得られる可能性を示唆している。放出 H^+ イオン相関角が 120° 近辺にあるピークは、平衡結合角の値に近いことから、平衡構造をほぼ保持して 2 つの解離イオン放出が起きていることに対応していると推定される。一方、相関角が 90° 以下の構造の起源は不明であり、今後の検討課題である。バックグラウンド的に観測される H^+ についてのイベントを数えないようにすると、これらの構造をつくるイベント数は減少する傾向であったため、解析上の問題あるいは 2 つ分子からのイベントに起因している可能性がある。

発表では、さらに解析を進めた結果を発表する予定である。また、解析により十分なイベント数が得られるのであれば、 $3p_{t_2}$ Rydberg 励起だけでなく他の Rydberg 励起状態に関する結果についても紹介する予定である。

[参考文献および註]

- [1] 例外の 1 つとして、内殻ホールの動的局在性による非全対称振動モードの励起が起きることが知られており、その構造変化は内殻ホールが生成することに起因する。
- [2] 足立純一, 高田恭孝, 繁政英治, 小杉信博, 柳下明, 1999 年分子構造総合討論会 (豊中) 2E05.
- [3] J. Adachi, N. Kosugi, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 38**, R127 (2005).
- [4] K. Hosaka, J. Adachi, A.V. Golovin, M. Takahashi, N. Watanabe, and A. Yagishita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1841 (2006).
- [5] 解離イオンの運動エネルギーは 10 eV 以下のものが大多数であり、今回の引き込み電場条件では全立体角に放出された解離イオンを検出している。一方、Auger 電子は運動エネルギー 200 eV 以上のものが大多数であり、一部の立体角に放出された電子だけが検出器に到達する。

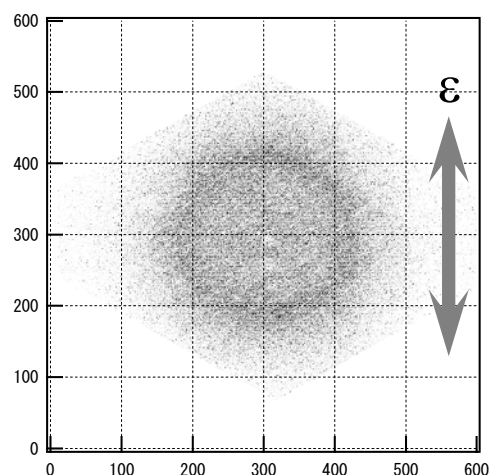


図 2 CO-VIS による $C\ 1s \rightarrow 3p_{t_2}$ 励起後に放出された H^+ イオンの運動量画像。

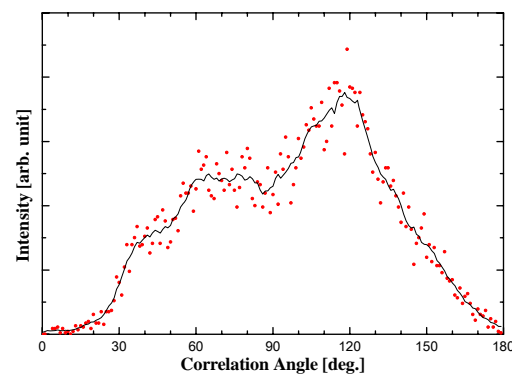


図 3 $C\ 1s \rightarrow 3p_{t_2}$ 励起後に放出された 2 つの H^+ イオンの相関角。