

## 論文の内容の要旨

論文題目            二原子分子・直線三原子分子の内殻光電離における  
                         形状共鳴ダイナミクスの研究

氏名   元木   創平

本論文は全 10 章で構成されている。第 1 章は序論である。第 2 章から第 4 章では、本研究で用いる解析のための定式化・実験手法・解析法が記述してある。第 5 章から第 9 章までが本論である。第 10 章にまとめをもうけてある。

まず、第 1 章の序論では本博士学位論文の研究目的と共に内殻光電離および励起の諸過程をまとめた。また、形状共鳴に対して現在までに与えられている解釈を散乱理論と分子軌道理論の立場からまとめた。第 2 章において光電子の角度分布の定式化を行う。Dill により導出された式は汎用的なものであり、励起光がどのような偏光特性を持っていても適用することができる。しかし、彼自身は様々な偏光特性の光を用いることの利点について探求していない。配向分子について光電子の角度分布を測定することで、角度分布における円二色性 (Circular Dichroism in Angular Distribution; CDAD) および線二色性 (Linear Dichroism in Angular Distribution; LDAD) を明らかにすることができる。この様な実状にあわせ、あらためて直線偏光および円偏光により放出される配向分子からの光電子の角度分布の定式をまとめた。第 3 章では実験装置および光電子-光イオン

同時計測による配向分子からの光電子の角度分布の測定原理を述べる。第 4 章では電気双極子遷移行列要素と位相差を配向分子からの光電子の角度分布から得るための解析手法を述べる。本論である第 5 章から第 9 章の概要を以下にまとめる。

#### [第 5 章 $N_2$ 分子の $2\sigma_g$ 光電離における形状共鳴メカニズム]

この研究では、 $N_2$  分子の  $2\sigma_g$  光電離における形状共鳴メカニズムの解明を目的に、 $l = 1, 3$  を用いて記述するという近似の範囲において完全実験を行った。

まず、 $\sigma_u^*$  形状共鳴を含む幾つかのエネルギーに入射光をチューンして、配向  $N_2$  分子の  $2\sigma_g$  軌道からの光電子の角度分布を、直線偏光（入射光と分子軸が垂直になる条件）と右回りおよび左回り楕円偏光を用いて測定した。楕円偏光による測定結果を解析し、 $\epsilon p\sigma_u$ ,  $\epsilon f\sigma_u$ ,  $\epsilon p\pi_u$ ,  $\epsilon f\pi_u$  の 4 つの連続チャンネルに対応する電気双極子遷移行列要素の 8 つの候補を導出した。これら 8 つの電気双極子遷移行列要素と位相差のうち、直線偏光モードでの角度分布データを再現するのは 2 セットだった。この 2 セットは電気双極子遷移行列要素は同じ値であるが、位相が異なっている。位相を決定するために、RPA (Random Phase Approximation) 計算と RCHF (relaxed core Hartree Fock) 計算を援用した。求めた電気双極子遷移行列要素を部分断面積の実測値に対して規格化することにより、絶対値を与えた。結果は、光電離断面積に現れる吸収増大に主な寄与を示すのは  $f\sigma_u$  部分波であり、その領域の前後において位相差 ( $\delta_{f\sigma} - \delta_{p\sigma}$ ) が約  $\pi$  rad. だけ増大することを示した。つまり、 $N_2$  の  $2\sigma_g$  光電離領域に現れる形状共鳴は  $f\sigma_u$  部分波のシングルチャンネルによるものであることがわかった。このことは、 $\sigma^*$  形状共鳴の一般的な理論による描像を、初めて実験的に確認したことになる。

#### [第 6 章 CO 分子の内殻光電離に関する完全実験]

分子の内殻光電離の完全実験(電気双極子遷移行列要素と位相差を実験的に求める)の初めての試みとして行った配向 CO 分子からの  $1s$  光電子の角度分布に関する研究を述べる。

$\sigma^*$ 形状共鳴を含む幾つかのエネルギーに入射光をチューンして、配向 CO 分子からの炭素および酸素  $K$  殻からの光電子の角度分布を、入射光と分子軸が平行および垂直になる条件で測定した。C  $1s$  光電子の角度分布は幾つかの部分波の干渉に起因する豊かな構造を示した。CO の形状共鳴は分子軌道理論では  $6\sigma^*$ 擬非占分子軌道に帰属される。C  $1s$  光電子の角度分布は形状共鳴で  $6\sigma^*$ 非占分子軌道と同じ 3 つの節をもった構造になり、入射光のエネルギーを高くして測定を行うと徐々に分子軸方向に強度を持つ  $\epsilon p\sigma$  的な形状へと推移する傾向を示した。また、O  $1s$  の角度分布も C  $1s$  と同じように

入射光のエネルギーに依存して変化するが、形状は両者で異なるものになった。例えば、形状共鳴位置での C 1s の角度分布では酸素原子の方向に光電子が強く放出されるのに対して、O 1s の角度分布では炭素原子の方向に光電子を強く放出する。これらのデータから RCHF 計算を援用して光電離過程を記述するダイナミカルパラメータを導出した。すなわち、光電子の角度分布を解析して、酸素 K 殻について 18 個のダイナミカルパラメータ (10 個の行列要素と 8 個の位相差) を、また、炭素 K 殻について 16 個のダイナミカルパラメータ (9 個の行列要素と 7 個の位相差) を導き出した。また、求めた電気双極子遷移行列要素を部分断面積の計算値に対して規格化することにより絶対値を与えた。結果、C 1s  $\rightarrow \epsilon l \sigma$  および O 1s  $\rightarrow \epsilon l \sigma$  に現れる形状共鳴は、 $l=3$  部分波以外の成分 (C 1s  $\rightarrow \epsilon l \sigma$  では  $l=1, 2, 3$ , O 1s  $\rightarrow \epsilon l \sigma$  では  $l=0, 1, 2, 3$ ) も共鳴に大きく寄与していることがわかった。N<sub>2</sub> の光電離と比較した場合、CO は反転対称性がないので偶の角運動量に対応する光電離チャンネルが生まれる。そこで、形状共鳴では  $l=3$  部分波が共鳴を起こすが、チャンネル間の結合が起こり  $l=3$  以外のチャンネルも形状共鳴で増大すると考えられる。また、Cooper 極小が、C 1s  $\rightarrow \epsilon s \sigma$  遷移と C 1s  $\rightarrow \epsilon f \sigma$  遷移、および O 1s  $\rightarrow \epsilon d \sigma$  遷移について現れることを明らかにした。

#### [第 7 章 CO<sub>2</sub> 分子の C 1s 光電離における $\sigma_u$ 形状共鳴メカニズムの解明]

第 7 章では、直線 3 原子分子の形状共鳴ダイナミクス解明のための行った CO<sub>2</sub> 分子の  $2\sigma_g(C1s) \rightarrow \epsilon l \sigma_u$  遷移過程に関する研究を述べる。

CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> 分子を比較すると、両者は  $D_{\infty h}$  点群に属し形状共鳴は同じ  $\sigma_u$  対称性を有している。故に、CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> 分子の形状共鳴メカニズムの相違があるならば、それは分子構造および電子構造の相違に他ならない。また、CO<sub>2</sub> の C 1s 軌道の対称性は *gerade* であるため選択則により終状態は *ungerade* 対称性をもった部分波 ( $\epsilon p \sigma, \epsilon f \sigma, \epsilon h \sigma \dots$ ) への遷移に限定される。そこで、電気双極子遷移行列要素と位相差を求める「完全実験」の対象として扱いやすい。以上から、CO<sub>2</sub> 分子を直線 3 原子分子の形状共鳴ダイナミクス解明のためのプロトタイプに選んだ。

$\sigma_u^*$  形状共鳴を含む幾つかのエネルギーに入射光をチューンして、配向 CO<sub>2</sub> 分子からの炭素 1s 光電子の角度分布を、入射光と分子軸が平行になる条件で測定した。形状共鳴領域での C 1s 光電子の角度分布には、形状共鳴に帰属される非占分子軌道  $6\sigma_u^*$  の節構造に関する類似は認められなかった。これらの角度分布データを解析によって、 $l=5$  部分波まで考慮に入れて電気双極子遷移行列要素と位相差の導出を試みた。この手続きで 4 つのダイナミカルパラメータの候補があらわれた。二つの電気双極子遷移行列要素と、それらに対して二セットの位相差である。電気双極子遷移行列要素について、P. M. Dittman 等の理論的研究を援用して一つのセットを選択した。電気双極子遷移行列要素

を  $\sigma \rightarrow \sigma$  遷移の部分断面積に規格化し、部分波毎の部分断面積の形で表現した。

結果、 $\epsilon f\sigma$  が形状共鳴のエネルギー位置で増大しており、 $\epsilon p\sigma$  も比較的大きな強度をもつことを示した。光電子が感じる有効ポテンシャル障壁の高さを見積もったところ、 $\sigma_u^*$  形状共鳴では  $l=5$  部分波が共鳴を起こす。つまり、分子軌道と同じような五つの節をもつ  $\epsilon h\sigma$  部分波が強調されるものと予想される。対称性が同じ  $N_2$  分子の結果と比較すると、 $CO_2$  は分子サイズが大きくなるので、形状共鳴状態を保持する部分波はより大きな角運動量を必要とする。つまり、 $CO_2$  の  $C\ 1s \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  における形状共鳴は  $l=5$  部分波が共鳴を起こす。しかし、断熱的に見た場合には、複数のイオン化チャンネル間で結合が引き起こされる。結果的に、形状共鳴領域で  $f$  部分波の部分断面積が強調されるものと考えられる。

#### [第 8 章 OCS 分子の $C\ 1s$ 光電離における $\sigma$ 形状共鳴の原子効果]

第 8 章では、分子サイズ・構成要素に依存した形状共鳴メカニズムを解明することを目的とした OCS 分子の内殻光電離に関する研究を述べる。

$\sigma^*$  形状共鳴を含む幾つかのエネルギーに入射光をチューンして、配向 OCS 分子からの  $C\ 1s$  光電子の角度分布測定を行い、 $C\ 1s \rightarrow \epsilon l\sigma$  光電離のダイナミカルパラメータを求めた。二原子分子では  $l=3$  が、 $CO_2$  では  $l=5$  部分波が形状共鳴を起こしていた。OCS の  $C\ 1s$  光電離過程における形状共鳴では、高い軌道角運動量成分の寄与が小さく、 $l=2$  部分波が重要である結果を得た。本博士論文での研究で最も分子サイズが大きい OCS は、光電子の有効ポテンシャル障壁の大きさを見積もったところ、 $l=6$  部分波が形状共鳴を起こすと考えられる。しかし、大きなクーロン引力と電気陰性度の高い S 原子によって、 $l=2$  部分波が局所的にトラップされると解釈した。

#### [第 9 章 OCS の炭素、酸素および硫黄 K 殻対称性分離光吸収スペクトル]

OCS 分子の  $1s$  励起スペクトルに完全な解釈を与えることを目的として、高分解能対称性分離  $1s$  光吸収スペクトル測定および *ab initio* SCF 計算を行った。

高分解能対称性分離  $1s$  光吸収スペクトルは、C, O および S  $1s$  の光電離領域で  $\pi^*$  遷移によるピーク形状が異なった。これは *ab initio* SCF 計算から *Renner-Teller* 分裂による OCS 分子の屈曲の大きさを反映していることを示した。また、C, O および S  $1s$  の光電離の *Rydberg* 領域のピーク幅の違いが *Rydberg-valence* 混合による解離性の大きさを反映していることを明らかにした。