

論文内容の要旨

論文題目 同時計測運動量画像分光法による分子の内殻光電離ダイナミクスの研究

(Molecular inner-shell photoionization dynamics studied by momentum imaging spectroscopy)

氏名 徳坂 綱一

[序]

光と分子の相互作用により引き起こされる基礎過程の解明は、分子科学における重要な課題である。その現象の1つに、光電離過程があり、様々な分光に利用されている。光電離過程を研究するのに最も有力である光電子分光法は、物質の電子的構造を調べるための欠かせない手段になっている。それにもかかわらず、分子の光電離過程で放出される電子に注目し、その動的挙動についての研究は多くない。光電離過程研究の1つのブレークスルーは放射光光源の出現であった。そのVUV・SX領域における広い波長可変性と、高い直線偏光度、強い光強度により、光電子の角度分布が精度よく測定されるようになった。光電子の角度分布は状態の変化に敏感であり、電気双極子近似の破れなどが原子に対して盛んに研究され始めた。このように光電子の角度分布は、光と電子の相互作用をよく反映するが、その一方で、分子ポテンシャルにも強く影響される。光電子のハミルトニアンは、原子核や他の電子との相互作用を、ポテンシャルとして含むからである。この特性を生かし分子の電子状態の対称性などが研究されるようになった。更に近年では、放射光光源の高輝度化と同時計測技術の進展によって、分子座標系光電子角度分布(MF-PAD)の測定が実現した。光電子の角度分布は分子の座標で決まり、ランダムな方向の分子からの光電子では、分子ポテンシャルについての情報の多くが失われる。MF-PADの測定によって、光電離の遷移行列要素を実験で決定できるようになり、内殻光電離ダイナミクスが解明されはじめている。本研究では、光電子と束縛電子の交換相互作用、分子の動的な対称性の低下、の2つが光電子の運動に与える影響を明らかにした。以上の研究を行うために、高効率なMF-PAD測定装置として運動量画像同時計測分光装置(CO-VIS)を製作した。また、測定したMF-PADから光電離の遷移行列要素を決定する上で基礎となる電気双極子近似が、研究対象のエネルギー領域で成立することを高精度の角度分布測定で検証した。

[光電子・解離イオン同時計測運動量画像分光実験装置]

従来の立体角制限型同時計測法では測定効率が低く、その研究対象は光電離断面積が大きく、解離経路の単純な系に限定されてきた。この欠点を克服するため、光電離で生成する全荷電粒子の運動量ベクトル情報を全立体角で検出する装置を開発した。図1に同時計測画像分光実験装置の概念図を示す。内殻光電離過程で生成した全荷電粒子（光電子、解離イオン）は均一静電場 E で引き出され、その後の静電光学系により各検出器上に運動量収束される。この電場設計によって、

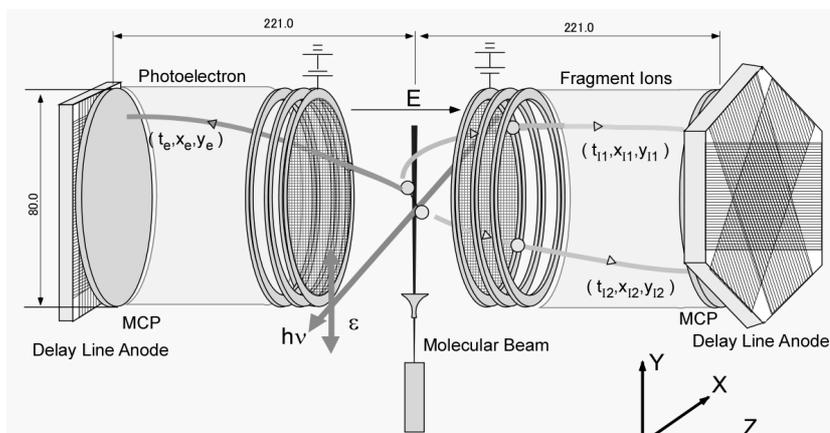


図1. 同時計測画像分光実験装置の概念図。反応領域には静電場がかけられ、内殻光電離によって生成した光電子は左側に、解離イオンは右側に引き出される。それぞれの粒子は静電レンズによって運動量収束され、各 PSD で検出される。検出された時刻(t)、位置(x, y)の情報はリスト状に記録され、各粒子の運動量相関からMF-PADが再構成される。

光電子、解離イオンの両者に対して同時に Velocity-map imaging 条件が達成され、飛行時間分解能(Δt)と位置分解能($\Delta x, \Delta y$)が最適化される。位置敏感検出器(PSD)で検出された検出時刻(t)、検出位置(x,y)の3次元の情報から各荷電粒子の3次元運動量ベクトル情報(p_x, p_y, p_z)を決定する。分子の内殻光電離では解離イオンは複数生成するため、解離イオン検出器にはマルチヒット対応の六角型の PSD を採用した。全検出情報はデジタル情報に変換された後、PC にリスト形式で記録される。記録したリストデータから、解離イオン対の運動量情報を用いて特定の分子配向をもった光電離イベントのみを抽出し、MF-PAD を再構成する。

[光電子の角度分布測定による電気双極子近似の検証]

光と原子・分子の相互作用において、電気双極子近似の破れが研究され始めた。電気双極子近似の破れの程度は波動関数の広がりや光のエネルギーで決定され、私達が研究対象としている軽元素の1sイオン化閾値付近では電気双極子近似が良く成り立つとされてきた。電気双極子近似が成り立つ場合には、MF-PAD から連立方程式を解くことで電気双極子遷移の遷移行列要素を決定できる。しかし近年、分子の光電離では、原子の光電離よりも電気双極子近似の破れが大きくなるという報告がなされた。もし、この報告が事実であれば、私達は解析方法を変更しなければならない。そこで電気双極子近似からのズレが、原子の内殻光電離とは違って分子の内殻光電離で本当に強く現れるか否かを検証するために N_2 分子の $N1s$ 光電子(図2)と CO 分子の $C1s$ 光電子の角度分布測定を行い、このエネルギー領域で電気双極子近似が良く成立する事を明確にした。

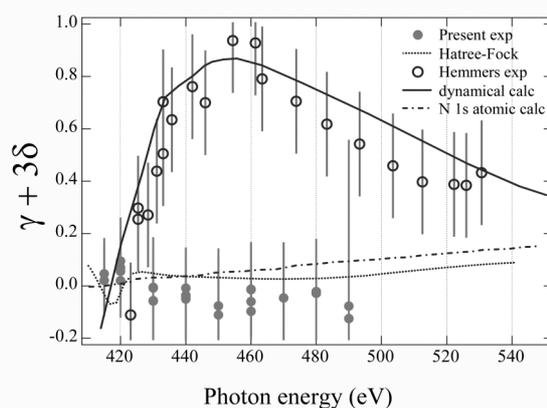


図2. non-dipolar パラメータ $\gamma + 3\delta$ のエネルギー依存性。●は私達の実験値。点線は Hartree-Fock 近似による計算。一点鎖線は N 原子の計算。○は Hemmers らの実験。実線はダイナミカル効果を入れた計算。双極子近似からのずれは、誤差の範囲で0であり、双極子近似が成り立つ。

[NO 分子の内殻光電離におけるスピン交換相互作用の効果]

特定の角運動量を持つ光電子は遠心力バリアによって、分子領域に一時的にトラップされる。この現象は形状共鳴と呼ばれる。形状共鳴において光電子は、分子領域に滞在する時間が長い為、分子の中の束縛電子との相互作用が大きくなる。 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^2$ の基底状態を持つ NO 分子の (2σ) 軌道をイオン化すると、 (2σ) 、 (2π) 、および光電子の3つの不対電子が生成し、3通りの交換相互作用がある。形状共鳴の波動関数はこの3つの交換相互作用の相対的な大きさによって成分が変化する。形状共鳴では光電子を含む交換相互作用がどこまで強くなるかを知るために、NO 分子 N1s 電子が $^3\Pi$ 、 $^1\Pi$ 状態に光電離する部分断面を測定した。光電離部分断面に現れる形状共鳴のピークエネルギーから、NO 分子 N1s 形状共鳴では光電子を含む交換相互作用が (2σ) と (2π) の交換相互作用と同程度である事を明らかにした。この形状共鳴においてスピン状態を分離した MF-PAD を測定し(図 3)、遷移行列要素を決定した。遷移行列要素の比較から、強い交換相互作用によって、光電子の角運動量のミキシングが起きている事を明らかにした。

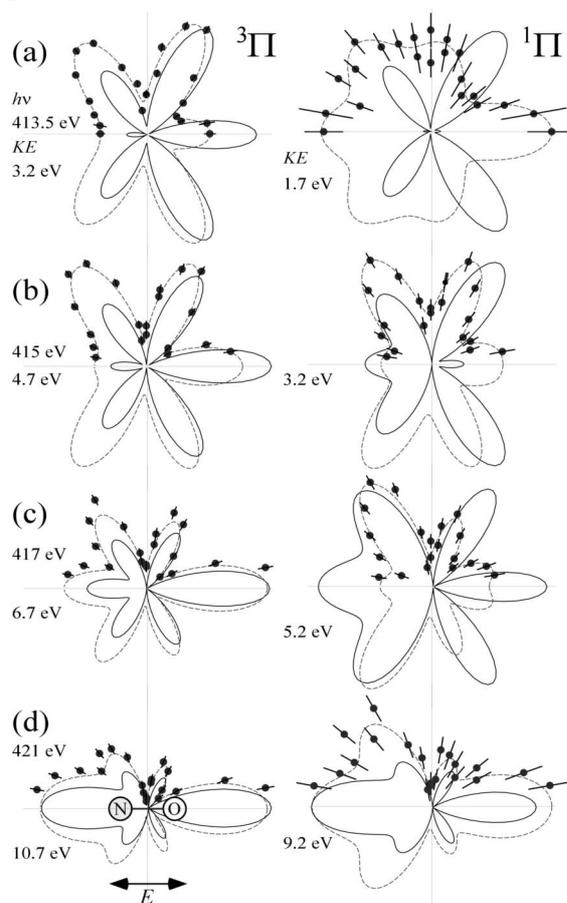


図 3. スピン状態を分離した MF-PAD

[配向 CO₂ 分子からの O1s 光電子の角度分布: 対称性低下の直接観測]

複数の等価な原子から構成されている対称性の高い分子の等価な原子の内殻を励起すると、対称性の低下が観測される。この現象は、ほとんど縮退した電子状態が全対称ではない振動モードとカップルする振電相互作用により縮退を解く、擬 Jahn-Teller 効果として理解されている。この対称性の低下に伴い、内殻ホールは局在化するため、この現象は"ホールの動的局在化"といわれている。この擬 Jahn-Teller 効果には、ほぼ縮退した二状態が必要となるため、そのエネルギー差 ΔE が大きくなるほど、"ホールの動的な局在化"は起きにくい。2状態のエネルギー差が1.5meVのCO₂分子O1s光電離は"ホールの動的な局在化"が起りやすい代表的なサンプルであり、2状態のエネルギー差が105meVのC₂H₂分子C1s光電離は"ホールの動的な局在化"が起りにくい代表的なサンプルである。CO₂分子のO1s光電離で"ホールの動的な局在化"が起きていることは、共鳴発光分光における禁制状態への発光と、光電子スペクトルに現れる反対称伸縮振動 ν_3 の励起によって確認されている。CO₂分子O1s光電離では"ホールの動的な局在化"によって、2つの酸素原子が等価ではなくなり、CO結合の長さが変化する。通常の分光的手法ではアンサンブルを対象とし個々のイベントは区別しないが、結合の長さが変化しているのであれば、2つのCO結合の切断確率が変わり、解離イオンから、1つ1つのイベントでどちらの酸素がイオン化されたかが識別可能になる。イオン化した酸素を区別しない光電子の角度分布は必ず反転対称性を持つが、イオン化した酸素を区別すれば、光電子の角度分布は反転対称性が失われる。(i)解離イオン測定からイオン化した酸素が特定できるか?(ii)光電子の角度分布は分

子構造の対称性の低下を反映するか?という問いに答えるため、配向した CO_2 分子からの光電子の角度分布を測定した。図4に配向した CO_2 分子からの $\text{O}1s$ 光電子(上段)と $\text{C}1s$ 光電子(下段)の角度分布(MF-PAD)を示す。左から、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合、分子軸と偏光ベクトルが 45° の場合、分子軸と偏光ベクトルが垂直な場合のMF-PADである。下段の $\text{C}1s$ 光電子のMF-PADはすべて反転対称性を示しているのに対し、上段の $\text{O}1s$ 光電子のMF-PADは反転対称性を持たない。この両者の違いは $\text{O}1s$ 光電子のイオン化では”ホールの動的な局在化”がおこるのに対し、 $\text{C}1s$ 光電子のイオン化では”ホールの動的な局在化”が起きないことを示している。この結果から、 CO_2 分子の $\text{O}1s$ 光電子のイオン化では、(i)解離イオン測定からイオン化した酸素がどちらなのかを知る事ができ、(ii)光電子の角度分布は分子構造の対称性の低下を反映する事を明らかにした。

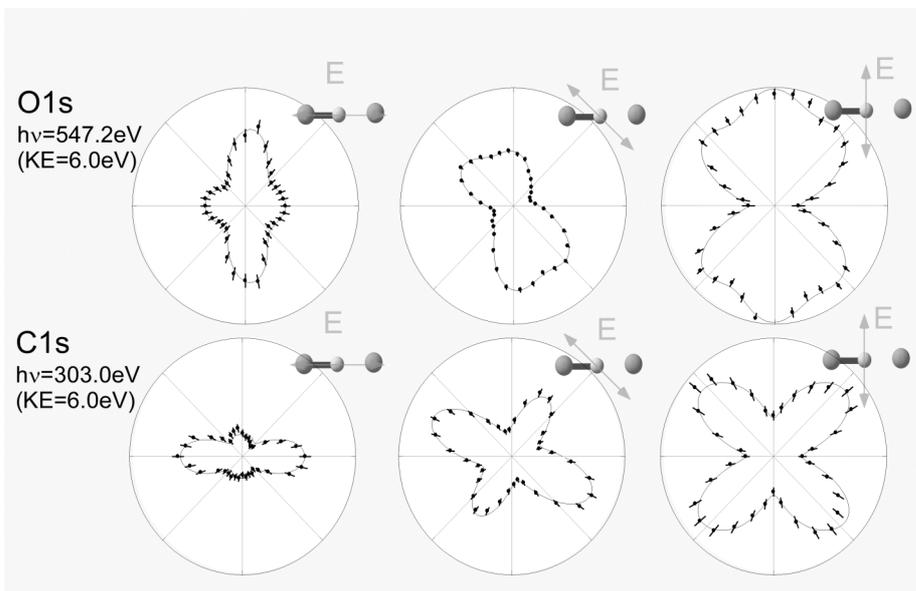


図4 配向 CO_2 分子からの $\text{O}1s$ 及び $\text{C}1s$ 光電子の角度分布(光電子の運動エネルギー 6 eV)。分子軸は光の進行方向と偏光ベクトルを含む平面内にあり、分子軸と偏光ベクトルの関係は模型に示した。●は実験値で、線は10次までの Legendre 関数(分子軸と偏光ベクトルが 45° の場合は Legendre 関数と Legendre 陪関数)によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の進行方向と偏光ベクトルを含む平面内にある。

[解離チャンネルを選別した配向 C_2H_2 分子からの $\text{C}1s$ 光電子の角度分布]

”ホールの動的な局在化”が起こりにくい C_2H_2 分子の $\text{C}1s$ 光電子の角度分布を、解離チャンネルを分離して測定した。図5の上段に $(\text{C}_2\text{H}^+, \text{H}^+)$ 解離イオンと、下段に $(\text{CH}^+, \text{C}^+)$ 解離イオンと同時計測した光電子のMF-PADを示す。左から、分子軸と偏光ベクトルが平行な場合、分子軸と偏光ベクトルが 45° の場合、分子軸と偏光ベクトルが垂直な場合のMF-PADである。”ホールの動的な局在化”が起こりにくい C_2H_2 分子の $\text{C}1s$ 光電離においても、MF-PADは反転対称性を失い、ホールの局在化は解離イオンに反映されている。

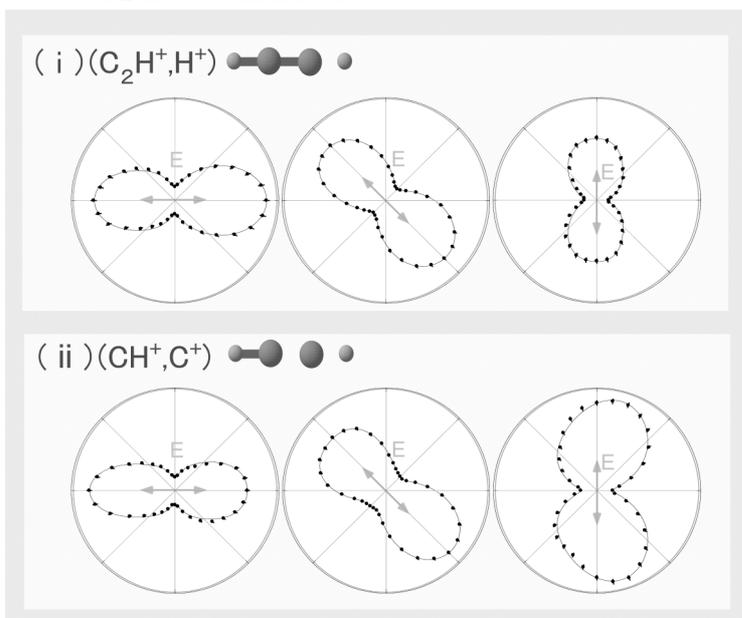


図5 解離チャンネルを分離した配向 C_2H_2 分子からの $\text{C}1s$ 光電子の角度分布。●は実験値で、線は10次までの Legendre 関数(分子軸と偏光ベクトルが 45° の場合は Legendre 関数と Legendre 陪関数)によるフィットカーブ。分子軸と光電子は共に、光の進行方向と偏光ベクトルを含む平面内にある。