

## 論文内容の要旨

論文題目 CS<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の完全実験  
および強レーザー場中分子の内殻光電離実験  
[ Perfect C1s photoionization experiments of CS<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> molecules  
and  
inner-shell photoionization experiments of molecules in intense laser fields ]

氏名 寺本 高啓

### 【 序 】

摂動論が成り立つ領域において光電離過程は電気双極子近似で記述される。従来の光電離の実験は光電離断面積測定と光電子の角度分布測定、解離イオンの角度分布測定に限られていた。しかしこのような実験では光電離ダイナミクスを記述する電気双極子遷移行列要素の振幅および位相差（ダイナミカル・パラメータ）を決定することができない。そこで本研究ではダイナミカル・パラメータを実験データだけからユニークに決定する完全実験の方法論を確立し、内殻光電離ダイナミクスを第一原理から解明するとともに、いろいろな理論モデルの可否をダイナミカル・パラメータのレベルで評価することを目的とした。本研究では多重同時計測運動量画像分光法により得られるランダム配向分子からの光電子角度分布、ランダム配向分子からの解離イオン角度分布、任意配置での分子座標系での光電子の角度分布(MFPAD)の全ての実験結果を用いた完全実験の新しい方法論を開発し、CO<sub>2</sub> および CS<sub>2</sub> の C1s 光電離に適用することにより電気双極子遷移行列要素の振幅の絶対値および位相差を決定した。

またこれまでの MFPAD 測定は光電離により生成した解離イオンから分子の配向を決定してきた。強レーザー中において直線分子はレーザーの偏光方向に配列することが知られている。これを用い、あらかじめ配向させておいた分子集団からの光電子角度分布測定の試みとして、強レーザーと放射光を空間的・時間的に重ね合わせ、強レーザーによる分子配向の測定を行った。

### 【 実験装置 】

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 PF の直線偏光アンジュレータービームライン BL-2C にておこなった。多粒子同時計測運動量画像実験装置の概略図を図 1 に示す。放射光により生成した光イオン・光電子は平行電場により反対方向に加速され、ドリフト領域を通過し二次元位置敏感型検出器により検出される。検出された荷電粒子は検出器面内の位置(  $x$  ,  $y$  )および光電離イベントから検出器に到達するまでの時間 (  $t$  ) の 3 次元の情報を持っており、これらの情報から光電離での荷電粒子の運動量を再構築することができる。

本研究では装置の改良としてガス濃度の高強度化を行った。従来の装置ではガスノズルから衝突領域までの距離は 138.2 mm であった。しかし 58.3 mm に短縮しスキマー径を 2 倍にすることにより、ガス濃度を従来の約 16 倍にした。また衝突領域とガスノズルの距離の短縮化に伴う平行電場の乱れを除去するため、6 枚であった補償電極を 10 枚に増やし検出器上で光電子の真円度公差が 0.2 mm 以内に収まるように電子軌道シミュレーションを行い設計した。

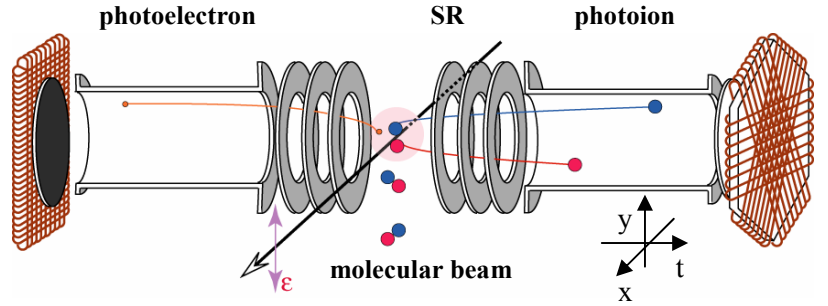


図 1 実験装置概略図

### 【 CO<sub>2</sub> 分子の C1s 光電離の完全実験 】

図 2 に励起エネルギー 322.6 eV (光電子の運動エネルギー 25 eV) におけるランダム配向 CO<sub>2</sub> 分子からの光電子角度分布および解離イオン角度分布、偏光ベクトルと分子軸が平行の場合の MFPAD (平行配置 MFPAD)、偏光ベクトルと分子軸が垂直の場合の MFPAD (垂直配置 MFPAD) を示す。

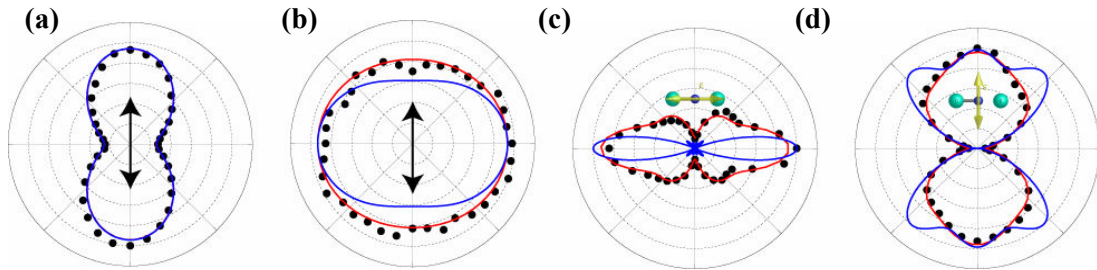


図 2. CO<sub>2</sub> の C1s 光電離の (a) C1s 光電子角度分布, (b) O<sup>+</sup> 解離イオン角度分布, (c) 平行配置 MFPAD, (d) 垂直配置 MFPAD 黒点の実験値。赤線はフィッティングカーブ。青線は TDDFT 計算結果。偏光ベクトルは図中の矢印。

### ダイナミカルパラメーターの導出

直線偏光軟 X 線による偏光面内での分子座標系での光電子角度分布は以下のように記述される。B は分子軸と光の進行方向のなす角度で、 $\theta$  は分子軸からの光電子の放出角である。

$$\frac{d\sigma(\hat{\mathbf{R}}=0, B, 0)}{d\hat{\phi}(\theta, \phi=0)} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L \left[ \left( \sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) - \frac{3}{\sqrt{2}} \sin^2 B \cdot \sqrt{2L+1} A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. - (\sin^2 B - 1) \sqrt{2L+1} (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) \right) P_L(\cos\theta) - \sin 2B \cdot A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} P_L^1(\cos\theta) \right] \quad (1)$$

ここで Legendre 関数  $P_L$  の係数  $A_{L0}^0, A_{L0}^2$  および Legendre 陪関数  $P_L^1$  の係数  $A_{L1}^2$  は電気双極子遷移行列要素  $\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{\ell\lambda} | r Y_{1\lambda}(\hat{r}) | i \rangle = d_{\ell\lambda} \exp(i\delta_{\ell\lambda})$  であらわされる。ここで  $d_{\ell\lambda}$  と  $\delta_{\ell\lambda}$  は軌道角運動量  $\ell$  を持ち、分子軸への射影成分が  $\lambda$  の部分波の遷移行列要素と位相である。

CO<sub>2</sub> 分子は D<sub>∞h</sub> 群に属しているため、光電子の波動関数を 1 中心展開したときの部分波の軌道角運動量は奇数に限定される。また低エネルギー領域 (<50 eV) の光電離過程であるので部分波  $\ell=5$  を最大として解析を行った。次に完全実験の手続きを説明する。

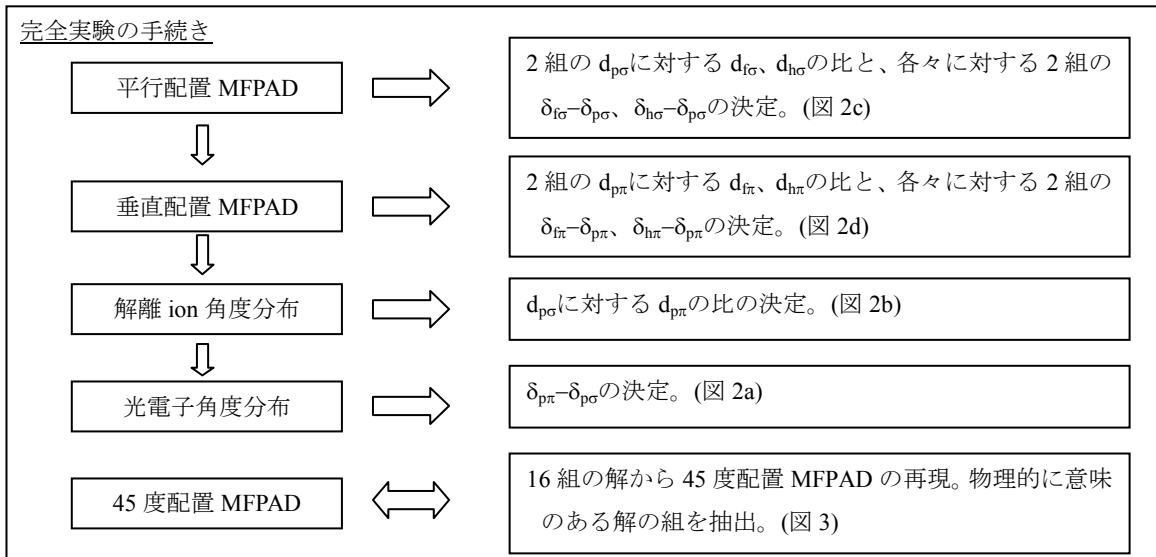


図 2 の(a),(b),(c),(d)の実験結果から決定されたダイナミカル・パラメータの16組の解のうち、3組の解を(1)式に代入して再現した45度配置 MFPAD をその実験結果とともに図 3(a),(b),(c)に示す。図 3(a)以外は実験結果を再現できないことがわかる。このようにしてユニークに決定した  $\text{CO}_2$  分子の C1s 光電離の電気遷移行列要素の振幅の比と位相差を表 1 に示す。位相はクーロン位相を差し引いたものを示す。

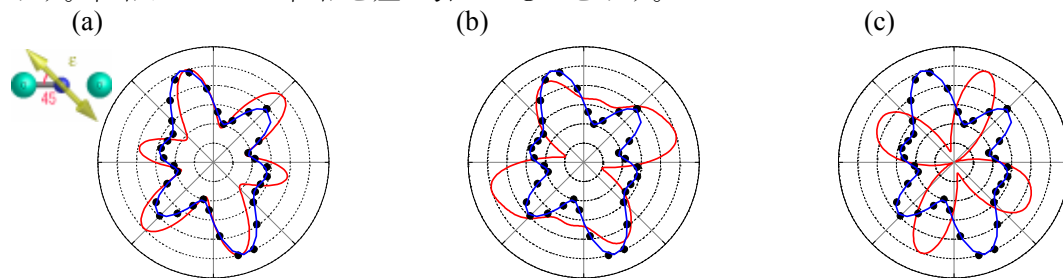


図 3. 45 度配置 MFPAD の実験結果と(1)式に代入して再現した MFPAD

黒点は実験値。青線は実験値に対しフィットしたもの。赤線は異なる解の組(a),(b),(c)を代入して再現した MFPAD。

表 1. 完全実験により求めた電気遷移行列要素 (単位:atomic unit) と位相差(単位:radian) ( $h\nu = 322.6\text{eV}$ )

$d_{p\sigma}$	$d_{f\sigma}$	$d_{h\sigma}$	$d_{p\pi}$	$d_{f\pi}$	$d_{h\pi}$
0.0499	0.0102	0.0167	0.0562	0.0082	0.0070
( $\pm 0.001$ )	( $\pm 0.001$ )	( $\pm 0.003$ )	( $\pm 0.002$ )	( $\pm 0.002$ )	( $\pm 0.003$ )
$\tau_{p\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{f\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{h\sigma}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{f\pi}-\tau_{p\pi}$	$\tau_{h\pi}-\tau_{p\pi}$	
$\pm 1.563$	$\pm 1.688$	$\pm 1.320$	$\pm 3.021$	$\pm 2.148$	
( $\pm 0.064$ )	( $\pm 0.309$ )	( $\pm 0.128$ )	( $\pm 0.248$ )	( $\pm 0.147$ )	

### C1s 光電離ダイナミクス

図 4 に各部分波の遷移行列要素と位相差の励起エネルギー依存性を示す。 $\text{CO}_2$  の 312eV 付近をピークにもつ形状共鳴は  $\text{C1s} \rightarrow \epsilon l \sigma$  の部分波の遷移行列要素の増大が確認でき、各部分波の相対強度は  $d_{f\sigma}$ ,  $d_{h\sigma}$  がそれぞれ  $d_{p\sigma}$  の半分程度の大きさとなり  $d_{p\sigma}$  が支配的であることが示された。また位相差は共鳴の前後で  $\text{C1s} \rightarrow \epsilon l \sigma$  の全ての部分波が約  $\pi$  ラジアンの変化を示す。以上のことから  $\text{CO}_2$  の C1s 光電離の形状共鳴は  $d_{p\sigma}$  が最も支配的に増大し共鳴様の振る舞い示すのに加え、 $d_{f\sigma}$ ,  $d_{h\sigma}$  も協奏的に共鳴することがわかった。

また TDDFT 計算と実験結果を比較すると、励起エネルギーに対し  $C1s \rightarrow \varepsilon l \pi$  の各部分波はほぼよい一致を示す。一方  $C1s \rightarrow \varepsilon l \sigma$  では TDDFT 計算では実験結果に比べ形状共鳴のピーク位置が 3eV ほど高く、共鳴の半値幅が半分程度である。また  $d_{p\sigma}$ 、 $d_{f\sigma}$ 、 $d_{h\sigma}$  の大きさが実験値の約 2 倍である。また  $d_{p\sigma}$  に対する各部分波の相対強度は実験では  $d_{f\sigma}, d_{h\sigma}$  は半分程度であるのに対し、TDDFT 計算では  $d_{f\sigma}$  は 0.8,  $d_{h\sigma}$  は 1.4 となっている。これらの不一致は TDDFT 計算で分子の振動励起を考慮しない点と内殻正孔生成にともなうエネルギー緩和の効果を考慮していない点によるものと考えられる。

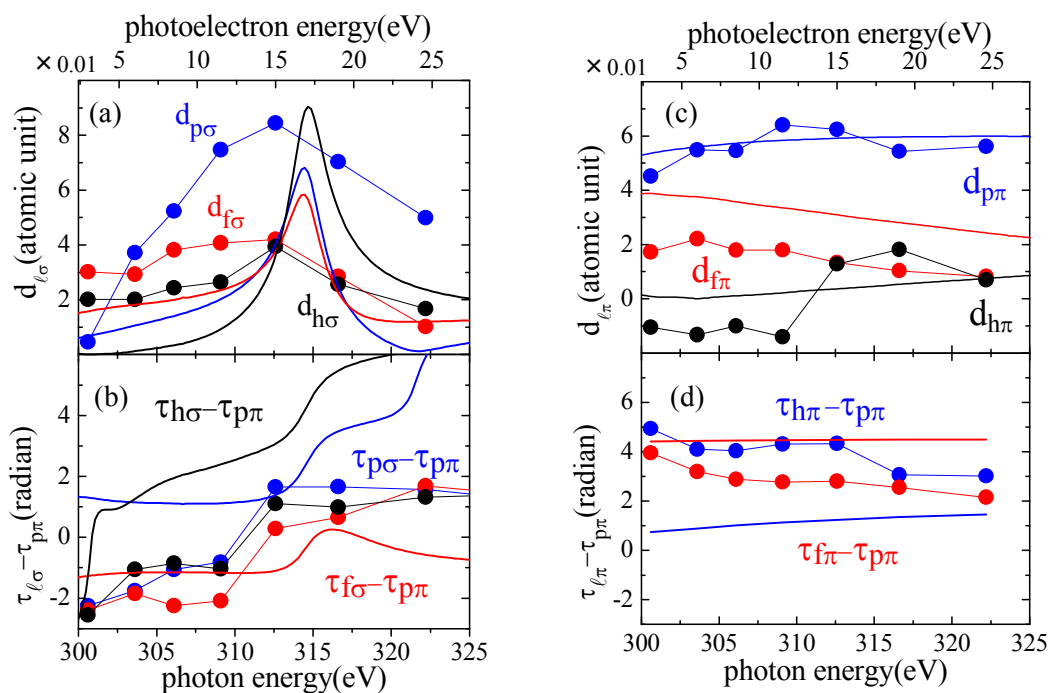


図 4.  $C1s$  光電離における遷移行列要素と位相差

$C1s \rightarrow \varepsilon l \sigma$  の(a)遷移行列要素と(b)位相差。  $C1s \rightarrow \varepsilon l \pi$  の(c)遷移行列要素と(d)位相差。

丸印が実験値。実線は TDDFT による計算結果。  $d_{l\sigma}$  は計算結果を 2 で割った。

### 【 $CS_2$ 分子の $C1s$ 光電離の完全実験 】

$CS_2$  分子の  $C1s$  光電離についても  $CO_2$  分子と同様の実験および解析を行った。 $CS_2$  分子の  $C1s$  イオン化閾値 293.25eV に対し、放出される  $C1s$  光電子の運動エネルギーが 3,10,15,19,22,30eV となる点で測定を行った。完全実験の解析から  $CS_2$  分子の  $C1s$  光電離では全ての部分波の位相差がなだらかな変化を示し、断面積の増大も見られなかった。つまり  $CO_2$  分子に見られた共鳴増大がないことが示された。

### 【 強レーザー中 $CS_2$ 分子の配列の観測 】

$CS_2$  分子の分子線に直交する方向から、Nd:YAG レーザー (1064 nm, 1 J / pulse, 8 ns, 30Hz、直線偏光) を  $f = 760$  mm のレンズでスポットサイズ  $\phi \sim 0.1$  mm に集光し、衝突領域で 0.5 T W/cm<sup>2</sup> 程度の強レーザー場を生成した。レーザーと対向する方向からアンジュレーターの基本波 313 eV の 0 次光のパルス放射光を導入した。放射光(パルス幅  $\sim 100$  ps、繰り返し周波数 1.6 MHz) は衝突領域でスポットサイズが  $\sim 0.1$  mm 縦  $\times$   $\sim 0.1$  mm 横になるように調節した。解離イオンペア ( $S^+$ ,  $CS^+$ ) の角度分布から配向度を求めるとレーザーを入射した場合、 $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 0.34$  となり、若干レーザーの偏光方向に  $CS_2$  分子が配向することを観測した。今回の実験条件(レーザー強度、分子の回転定数、分極率、回転温度)から配向度を数値計算により見積ると  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle = 0.4$  となり、実験結果と一致しない。数値計算より低い配向度である原因としては、レーザーと放射光との空間的な重ね合わせが完全でない可能性が考えられる。