

簡単な分子の内殻励起状態における  
価電子ダイナミクス

益田周防海  
博士（理学）

総合研究大学院大学  
物理科学研究科  
機能分子科学専攻  
平成 16 年度  
(2004 年度)



# 目次

第 1 章	序論	7
1.1	分子の電子励起状態	9
1.1.1	Rydberg 状態と価電子状態	9
1.2	振電相互作用	10
1.3	内殻励起分子に関する研究の背景	11
1.3.1	内殻励起後の脱励起過程	12
1.3.2	内殻の局在性	12
1.3.3	内殻準位の gerade-ungerade 分裂 (価電子再配列の効果)	14
	多原子分子における内殻準位の gerade-ungerade 分裂	18
1.3.4	共鳴光電子放出過程	20
1.4	概要	21
第 2 章	アセチレンの内殻励起ダイナミクス	25
2.1	序	26
2.2	角度分解イオン収量法 対称性分離イオンスペクトル	29
2.3	測定方法	31

2.4	解析法	
	Voigt 関数を用いた fitting . . . . .	34
2.5	結果と考察 . . . . .	36
2.5.1	gerade-ungerade 分裂 . . . . .	38
2.5.2	内殻-Rydberg 状態の強度分布 . . . . .	41
2.5.3	振電相互作用 . . . . .	44
2.5.4	角度分解イオン収量スペクトルの阻止電場依存性 . . . . .	49
2.5.5	$3\sigma_u^*$ 価電子励起状態 . . . . .	52
2.5.6	高 Rydberg 領域 . . . . .	55
2.6	まとめ . . . . .	57
第 3 章	OCS の内殻共鳴光電子ダイナミクス	59
3.1	序 . . . . .	60
3.2	測定方法 . . . . .	67
3.3	結果と議論 . . . . .	67
3.3.1	サテライトの強度の傾向則 . . . . .	75
3.3.2	共鳴 Auger 過程の行列要素 . . . . .	77
3.4	まとめ . . . . .	81
第 4 章	レーザー励起分子の光電子分光の為の装置開発	83
4.1	序 . . . . .	84
4.2	実験方法 . . . . .	86
4.2.1	電子ゲート . . . . .	87
4.2.2	検出器逆バイアス . . . . .	90
4.2.3	性能評価 . . . . .	90
4.2.4	見積 . . . . .	91

---

4.3	結果 . . . . .	93
4.4	考察 . . . . .	97
第 5 章	まとめ	99
5.1	結論 . . . . .	100
5.2	今後の課題 . . . . .	105
5.2.1	角度分解イオン収量スペクトルに関して . . . . .	105
5.2.2	共鳴光電子分光 . . . . .	106
参考文献		107
付録 A	R-matrix/MQDT 計算	113
A.1	量子欠損理論 (Quantum defect theory: QDT) . . . . .	113
	多段的な取り扱い . . . . .	115
A.2	Rydberg 状態の強度 . . . . .	116
A.3	R-matrix 法 . . . . .	119
A.4	アセチレンの内殻励起状態への応用 . . . . .	123



# 第1章

## 序論

我々の身の回りには、様々な種類と形態の分子が存在している。これらの分子の性質は、これまで、様々なエネルギー領域の光や荷電粒子、中性励起原子等を用いた分光法で調べられてきた。軟 X 線領域の光を用いると、分子を構成する軽元素の内殻を励起することが出来る。分子を構成する原子の内殻軌道は特定原子に局在しているので、内殻励起により、特定原子への局在性を反映した励起状態を調べる事が出来る。また、内殻励起後の脱励起過程に於いて、内殻の局在性を反映した状態への遷移を選択的に起こせる可能性があり、興味を持たれている。内殻励起状態を詳細に調べるには、軟 X 線領域で連続で輝度の高い光源が必要である。その為、赤外から硬 X 線までの広い帯域で連続スペクトルが得られる放射光が広く用いられている。

放射光を用いた軟 X 線分子分光の歴史は意外と長く、1960 年代の後半には、高エネルギー物理の衝突実験用の加速器を用いて研究が行われていた。軟 X 線分子分光の先駆的な仕事としては、1969 年の INS-SOR グループの中村らによる、東京大学原子核研究所の 1.3 GeV の電子シンクロトロンからの放射光を用いて行われた窒素の K 殻吸収スペクトルの測定が有名である [1]。その後、放射光実験専用の第二世代光源と呼ばれる電子蓄積リングを用いた光源が登場し軟 X 線分子分光の分野は大いに発展した。この時期には、電子分光の技術も進歩し、1~5 keV の高エネルギー電子線を用いた電子エネルギー損失

法 (electron energy loss spectroscopy; EELS) による高分解能分光が成果を挙げている。当時は電子エネルギー損失分光の分解能、統計精度共に放射光によるスペクトルに勝っていたので、内殻の吸収スペクトルを測定するには、本質的に電子線の方が有利であると考えられていた。ところが、1980 年代の後半に National Synchrotron Light Source で Chen らにより Dragon 型斜入射分光器が開発されたことで、放射光での高分解能分光の可能性が見直された。1989 年に発表されたこの分光器で測定された窒素の高分解能スペクトルでは、窒素 1s しきい領域で、 $\pi^*$  励起状態以外に、Rydberg 状態や二電子励起状態が新たに観測され、振動構造も明らかになった [2]。これと、ほぼ時期を同じくして高エネルギー物理学研究所 (現:高エネルギー加速器研究機構) の Photon Factory では 10m-斜入射分光器、ベルリンシンクロトロンでは SX-700 型分光器がそれぞれ開発され分子の振動を分解した高分解能測定が各地で行われる様になって来た。この様な分光器の発達に加え、近年、第 3 世代光源と呼ばれるアンジュレータ等の挿入光源を直線部に設置した高輝度放射光施設が世界各地に出来て、内殻励起状態の自然幅以下の分解能での測定も可能になってきた。その為、特定の振動準位に選択的に励起した上で、脱励起過程を調べることが可能になり、多くの研究が行われている。

本研究では、軽元素からなる小さな分子の内殻励起に着目して研究を行った。内殻ホールは、特定原子に局在しているので、電荷の偏りが大きくなり、価電子が再配列される。その為、内殻励起・脱励起過程では価電子の効果が重要になる。価電子の効果としては、静電相互作用が支配的である。一方、内殻と価電子の交換相互作用は、局在した内殻軌道と、非局在した価電子軌道の重なりで決まる為、相対的に小さい。ところが、近年の第 3 世代の放射光光源を用いた高分解能分光では、これらの交換相互作用の効果も観測される様になってきた。そこで、本研究では、内殻励起・脱励起過程での価電子の関与するダイナミクスに着目し、特に、交換相互作用が重要になる系に着目して研究を行った。具体的には、内殻励起状態については高分解能の吸収分光で、脱励起後のイオン化終状態については、共鳴光電子分光を用いて明らかにすることを試みた。



## 1.1 分子の電子励起状態

分子は、一般に多電子系で振動の自由度もある為、観測される励起状態のスペクトルは複雑な物になる。この様な励起状態を理解する為には、励起状態のポテンシャル曲面の構造と、複数の状態間の相互作用を理解する必要がある。励起状態の性質を議論する為、便宜的に励起状態を価電子状態と Rydberg 状態の二つに分類すると便利である。また、電子状態間の相互作用としては、分子の振動と電子状態が結合することによる振電相互作用がある。ここでは、これらの事柄について簡単に触れておく。

### 1.1.1 Rydberg 状態と価電子状態

分子の励起状態は、価電子性の励起状態と Rydberg 性の励起状態と分けて考えると便利である。分子軌道法では、分子の一電子軌道は分子を形成する原子の原子軌道の線形結合で表すことが出来る。安定に存在する殆どの分子では、この様に考えた分子軌道が全て満たされている訳ではない。その為、仮想的に電子の入っていない空の軌道があると考える事が出来る。この仮想的な空の分子軌道に電子が遷移したと記述できる励起状態が、価電子励起状態である。例えば、窒素分子  $N_2$  では、分子軸に対して垂直方向に広がった、 $2p$  軌道が逆位相で結合する事で、空軌道の  $\pi_g^*$  が形成される。この  $\pi_g^*$  軌道に電子が励起された状態が典型的な価電子励起状態である。一方、Rydberg 励起状態は、電子が水素原子の電子の様に分子のイオン化状態を一価イオンの核として感じて運動していると近似出来る状態である。Rydberg 状態のエネルギーは、水素原子と同様に、 $13.6\nu^{-2}$  eV と書ける。但し、多電子系では、有効主量子数  $\nu$  は整数からずれていて、 $\nu=n-\mu$  と書く事が出来る。この整数からのずれ  $\mu$  は量子欠損と呼ばれている。量子欠損は、量子欠損理論では、電子散乱における、散乱電子の位相のずれを  $\pi$  で割った物と定義されているので、量子欠損は分子の幾何学的構造にも依存する。この様に、分子の励起状態は常に明確に価電子状

態か Rydberg 状態かを分類する事が出来る訳ではないが、励起状態のエネルギーや強度等のスペクトルの特徴を理解する上では、この分類は有用である。

## 1.2 振電相互作用

Born-Oppenheimer 近似 (BO 近似) では、電子状態と振動の波動関数を分けて考えるが、厳密には、電子状態と振動が結合した状態を考えなければならない。この様な、電子状態と分子振動の結合を振電相互作用と呼んでいる。二原子分子では、振動のモードは一つしかないが、多原子分子の場合は、振動の自由度がある為、電子状態と振動が結合した状態の対称性を考えなければならない。BO 近似と、遷移双極子モーメントは核の座標に依存しないという近似 (Condon 近似) をすると、双極子許容の電子状態に全対称な振動が乗ったスペクトルだけが予想される。ところが、実際のスペクトルでは、電子遷移的には禁制であるが、非全対称な振動モードと結合する事によって、許容になる遷移も観測されている。また、 $\Pi$  状態の様な、縮退した電子状態を持つ分子では、Jahn-Teller 効果や Renner-Teller 効果で、対称性を下げて縮退が解けることがある。これらは皆、振電相互作用の一種である。Jahn-Teller 効果は、分子が、ある対称性を持った核配置で縮退した状態を持っている場合、これよりも低い対称性の配置に変形する事で電子状態の縮退が解けてエネルギー的に安定化する効果である。一方、Renner-Teller 効果は、直線分子の場合に現れる特徴的な効果である。直線分子の空間対称性は、角運動量の分子軸に対する射影の量子数  $\Lambda$  により特徴付けられ、 $\Lambda > 0$  の場合には、電子状態は二重に縮退している。Renner-Teller 効果は、分子が 3 原子分子以上の場合に、この様に直線構造で縮退している状態が、折れ曲がりにより分裂する効果である。観測されたスペクトル中に、双極子禁制の状態が観測された場合、この強度が、どの電子状態が、どの振動モードと結合して強度を借りた物なのか (intensity borrowing) を明らかにする事が重要である。この様な結合している振動モードや強度を貸している状態を実験的に調べる行う方法として、以下

の二つの方法が考えられる。一つは、同位体置換によるピークシフトの観測で、特に炭化水素の水素の様に、置換される元素の相対的な質量差が大きい物に関しては、振動間隔の変化が大きい為、非常に有力である [4]。但し、他の元素については相対的な質量差が小さいので、同位体シフトが小さくなり判別が困難になる。そこで、もう一つの方法として、偏光特性の測定が考えられる。強度を借りている状態は、強度を貸している状態の偏光特性を反映する筈なので、偏光特性を調べる事で、強度を貸している状態を特定出来る可能性がある。通常、気相の分子は、無秩序に配向しているので、偏光特性を測る事はできないが、内殻領域では、励起後の解離までの寿命が、分子の回転周期 (psec) よりも十分に短い為、直線偏光した放射光を用いた場合、後で述べる角度分解イオン収量法を用いて偏光特性を測る事ができる。

### 1.3 内殻励起分子に関する研究の背景

内殻励起状態は幾つかの点で通常の価電子励起状態とは異なる性質を持っている。先ず、内殻電子は価電子とは異なり、特定の原子に局在している為、価電子は  $Z+1$  の原子核による場を感じて運動すると近似する等価内殻モデルでよく説明できる。次に、内殻励起後の分子は多くの場合、多段的な Auger 過程を経て、多価イオン化する。内殻励起状態の Auger 崩壊までの寿命は数 10 fsec 程度と短寿命なので、内殻吸収スペクトルは幅広い構造になる。例えば、炭素、窒素、酸素原子の  $1s$  軌道を励起した場合のスペクトルの線幅はそれぞれ、85 meV, 128 meV, 180 meV であると報告されている。更に、分子の場合には価電子の数が増えるので、より短寿命になり、線幅が広がると予想される。また、Auger 後の多価イオン状態の多くは、一部の二価イオン状態等の例外を除いて、強い解離性を持っている状態が圧倒的に多いので、大きな運動エネルギーを持った解離イオンを放出する。その為、解離までの寿命は分子回転の周期と比較して十分に短いと予想される。その為、解離イオンの放出方向は、分子が光を吸収した瞬間の分子軸の向きと同じになる。本研究で用いた角度分解イオン収量法は、この事を用いて、励起状態の対称性を分

離する方法である。

### 1.3.1 内殻励起後の脱励起過程

内殻ホールが形成された状態は、非常に不安定で数 10 fsec 程度の寿命で崩壊する。脱励起過程には、輻射的な X 線発光と非輻射的な Auger 過程の二通りがある。これらの過程は競合する過程で、Auger 過程の速さは原子番号 ( $Z$ ) の依存性が小さいのに対して、X 線発光過程の速さは  $Z^4$  に比例する。 $Z \leq 20$  の元素の K 殻ホール状態での X 線発光過程の割合は 0.2 以下なので、Auger 過程が支配的である。内殻ホールは特定原子に局在している為、内殻ホールが生成されると、分子内の静電場は大きく変化する。その為、Auger や Auger 様の遷移に関与する二電子間の静電相互作用は、内殻ホール状態の脱励起に大きな影響を及ぼす。一方、交換相互作用の寄与は内殻電子の局在性の為、比較的小さいにも拘らず、近年の第 3 世代光源を用いた高分解能分光の結果を理解する為には考慮する必要が出てきた。交換相互作用の寄与は、閉殻系と開殻系では様子が異なっていて、閉殻系では相互作用領域の電子間の交換反発に寄与する。その為、この交換反発の効果は内殻の局在・非局在性や等核二原子分子の gerade-ungerade 分裂を議論する上で重要である。

一方、開殻系の場合、交換相互作用は、同じ電子配置の、多重項状態間の交換分裂に効いている。その為、内殻励起後の脱励起過程での個々の状態への脱励起確率を見積る上で、Auger 過程や Auger 様の二電子過程に関わる二電子の間の交換相互作用が重要になる。

### 1.3.2 内殻の局在性

一般に、分子の内殻軌道は、特定原子に局在していると考えられている。ところが、Nordgren らのグループは、等核二原子分子の内殻共鳴発光の結果から、内殻励起状態でも反転対称性が保たれている事を報告している。 $O_2$  の基底状態は gerade 対称性なので、許容な内殻励起状態は ungerade 対称性である。もし、反転対称性が保たれていなければ、

内殻共鳴を経る共鳴発光では、終状態として gerade の状態と ungerade の状態の両方が観測される筈である。ところが、実際の共鳴発光スペクトルでは、gerade 対称性の状態のみが観測されている。このことから内殻励起状態では反転対称性が保たれていると結論している [3]。また、等核二原子分子の窒素や、アセチレンでは、非局在化した価電子軌道の場合と同様に内殻準位でも gerade-ungerade 分裂が観測されている [図 1.1、1.2]。その為、等核二原子系の分子の内殻軌道の局在・非局在性は、しばしば内殻軌道の反転対称性と関連して議論されてきた。

基底状態では、二原子分子の二つの原子の内殻軌道は共に占有されている。占有軌道同士の電子-電子相互作用には、交換反発と静電相互作用があるが、ここでは、内殻の局在・非局在性を議論する為に、交換反発に注目する。交換反発の大きさは左右二つの原子の占有原子軌道同士の重なり積分  $S = \langle \chi_L | \chi_R \rangle$  の大きさを評価することが出来る。等核二原子分子等の対称な系だと軌道  $\phi_L, \phi_R$  は、それぞれの互いの軌道との重なりを含んだ、形で表す事が出来る。

$$\phi_L = \chi_L - S\chi_R/2 \quad (1.1)$$

$$\phi_R = \chi_R - S\chi_L/2 \quad (1.2)$$

但し、 $\langle \phi_L | \phi_R \rangle = O(S^3)$  で、規格化因子  $1+O(S^2)$  は省略している。通常の異核二原子分子の場合、左右のどちらかの原子の内殻がより深いので、非対称な軌道  $\varphi_R = \chi_R$  と  $\varphi_L = \chi_L - S\chi_R$  を考える。これらの表記での左側の軌道の電荷密度は、次のようになる。

$$\phi_L^2 = \chi_L^2 - S\chi_L\chi_R + S^2\chi_R^2/4 \quad (1.3)$$

$$\varphi_L^2 = \chi_L^2 - 2S\chi_L\chi_R + S^2\chi_R^2 \quad (1.4)$$

ここで注目すべきは、対称な系、非対称な系のいずれでも、 $S^1$  の項で、重なり領域から左側の原子に属する電子は除外され、 $S^2$  の項では、交換反発で相互作用領域の電子は右側に押し込まれるので、どちらの項でも電子を互いに除外し共有は起こらないと言う事

である。これは、価電子の共有結合の場合とは随分異なっている。小杉 [14] は、GSCF3 コードを用いて幾つかの二原子分子と直線型の対称分子で、隣接する二つの原子の  $1s$  軌道の重なり積分を評価した。その結果、どの分子でも、 $1s$  軌道同士の重なりは  $O(10^{-4})$  程度と小さい事を報告している。このことから、内殻軌道は、等核、異核に拘らずどの分子でも概ね局在していると考えて良いと思われる。

### 1.3.3 内殻準位の gerade-ungerade 分裂

#### ( 価電子再配列の効果 )

内殻励起に伴う分子構造の変化について考える。内殻原子軌道同士の重なりは非常に小さい為、価電子の様な共有結合は形成されない。その為、内殻励起に伴う構造変化は、価電子の共有結合の様な結合性と反結合性で議論することは出来ない。この場合の、構造変化の要因としては、静電相互作用と内殻励起に伴う価電子の再配列が考えられる。先ず、異核二原子分子の場合を考える。異核二原子分子の場合、電荷が左右の原子で偏っているので静電相互作用が支配的である。右側の原子が相対的に正に帯電していて、左側の原子が負に帯電している分子の場合を考える。先ず、右側の正に帯電した原子にホールを作った場合には、電荷の偏りが元の状態よりも大きくなる為、結合の長さは短くなる。一方、左側の負に帯電した原子をイオン化した場合、電荷の偏りが小さくなり、静電引力が弱くなる為、結合距離は伸びる。一方、等核二原子分子の場合では、二つの原子は基底状態で共に中性で、電荷の偏りが無いので、内殻ホールを生成したときの構造変化を静電相互作用で議論する事は出来ない。その為、価電子の再配列の効果が重要になってくる。

等核二原子分子は、反転対称性 (gerade, ungerade) を持っている。従って、波動関数は全体として、反転対称性を持った物にならなければならない。しかし、だからといって反転対称性を持った分子軌道を用いなければならないということではなく、この場合も異核系と同様に左右の原子にそれぞれ局在した軌道  $\phi_L$  と  $\phi_R$  を用いて、 $\Phi_0^{local} = \|\phi_L^2 \phi_R^2\|$  の

様に、反転対称性を満たす記述が可能である。

内殻ホール状態の場合は、様子が少し変わってきて、異核系の場合、左右何れかの原子の内殻にホールができたときの波動関数は、それぞれ、 $\Phi_L = \|\phi_L^1 \Phi_R^2\|$ 、 $\Phi_R = \|\phi_L^2 \Phi_R^1\|$ と書くことが出来るが、等核系では、反転対称性の要請から下記の様な形になる。

$$\Phi_g^{local} = \frac{\Phi_L + \Phi_R}{\sqrt{2 + 2 \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle}} \quad (1.5)$$

$$\Phi_u^{local} = \frac{\Phi_L - \Phi_R}{\sqrt{2 - 2 \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle}} \quad (1.6)$$

この表記は基本的に、内殻が各原子サイトに局在したモデルで書かれている。その為、この場合の gerade と ungerade の対称性は、内殻軌道の局在性・非局在性とは、関係なく、分子の形状より波動関数全体が反転対称性を持っていることだけに依っている。この場合、gerade と ungerade の状態のエネルギーはそれぞれ、以下の様に表せる。

$$E(\Phi_g) = \frac{\langle \Phi_L | H | \Phi_L \rangle + \langle \Phi_L | H | \Phi_R \rangle}{1 + \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle} \quad (1.7)$$

$$E(\Phi_u) = \frac{\langle \Phi_L | H | \Phi_L \rangle - \langle \Phi_L | H | \Phi_R \rangle}{1 - \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle} \quad (1.8)$$

一方、Hartree-Fock 一電子軌道理論に基づいた分子軌道描像も励起・イオン化状態の対称性を議論する上では便利である。等核二原子分子の場合、分子軌道描像では、分子軌道その物が、結合に関与する価電子軌道と同様に、下の様に反転対称性を持った形になる。

$$\phi_g = \frac{\chi_L + \chi_R}{\sqrt{2 + 2 \langle \chi_L | \chi_R \rangle}} \quad (1.9)$$

$$\phi_u = \frac{\chi_L - \chi_R}{\sqrt{2 - 2 \langle \chi_L | \chi_R \rangle}} \quad (1.10)$$

但し、内殻軌道の重なりは  $O(10^{-4})$  程度と小さく、内殻電子は各原子に局在している。その為、ここでの g-u 対称性も内殻の非局在性とは全く関係が無い。この様な、対称性に対応した分子軌道を用いて、基底状態と内殻ホール状態を記述すると、それぞれ次のよう

になる。

$$\Phi_0^{MO} = \|\phi_g^2 \phi_u^2\| \quad (1.11)$$

$$\Phi_g^{MO} = \phi_g^{-1} \Phi_0^{MO} = \|\phi_g^1 \phi_u^2\| \quad (1.12)$$

$$\Phi_u^{MO} = \phi_u^{-1} \Phi_0^{MO} = \|\phi_g^2 \phi_u^1\| \quad (1.13)$$

この描像では、分子軌道その物が波動関数全体と同じ対称性を持っている。その為、単配置描像では、交換相互作用を過剰に評価したり、一方の原子の内殻が励起されたときに起こる価電子の再配列等の効果をうまく表現できない。価電子の寄与を無視すると、対称性に対応した分子軌道モデルの  $\Phi_g^{MO}$ 、 $\Phi_u^{MO}$  と、対称性の崩れた軌道モデルの  $\Phi_g^{local}$ 、 $\Phi_u^{local}$  は、全く等価な物になる。しかしながら、局在した内殻ホール生成に伴う、価電子の再配列の効果は小さくないと予想されることから、対称性に対応した分子軌道での Hartree-Fock 解での  $\|\phi_g^1 \phi_u^2\|, \|\phi_g^1 \phi_u^2\|$  は価電子再配列の効果の取り扱いは、対称性の崩れを取り込んだ解  $\|\phi_L^1 \phi_R^2\|, \|\phi_R^1 \phi_L^2\|$  と比べて精度が落ちると考えられる。

小杉 [14] は、等核二原子分子と幾つかの直線型の対称分子で、内殻電子と隣接原子の価電子の重なり積分を評価して、内殻準位の gerade-ungerade 分裂の大きさを見積った。その結果、三重結合で結合距離が短く、比較的 1s 軌道が浅い窒素とアセチレンの場合のみで、100 meV 程度の観測可能なレベルの g-u 分裂が観測され得ると言う事を報告している。この事は、これらの分子でのみ内殻準位の gerade-ungerade 分裂が観測されていると言う実験事実とも一致している。実験では、Hergenhahn らは窒素について、Kempgens らはアセチレンについて、それぞれ XPS を測定し、 $1\sigma_g$  と  $1\sigma_u$  からのイオン化に対応する二つのイオン化閾値を観測し、このときの gerade-ungerade 分裂の大きさは 97 meV と 105 meV である事を報告している。



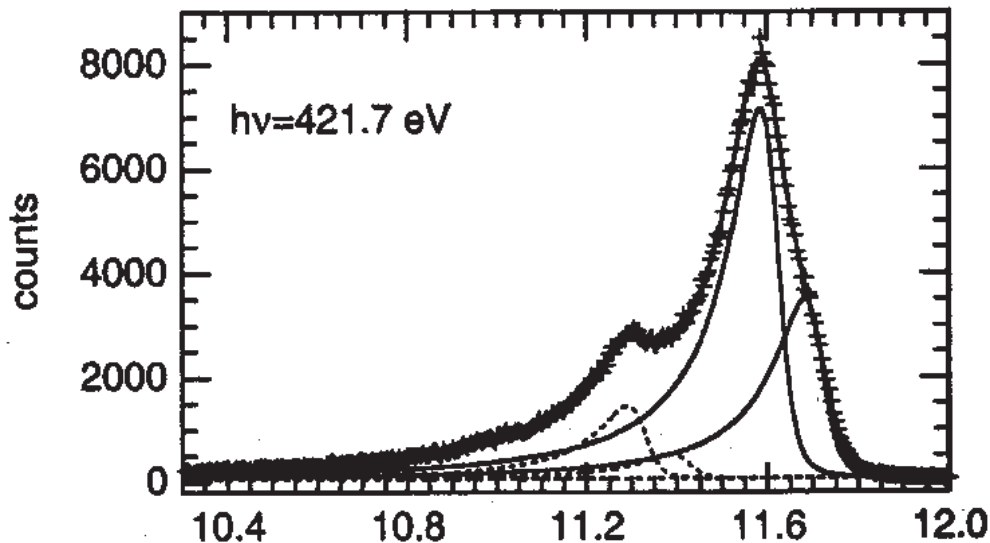


図 1.1 Hergenbahn ら [5] が測定した、窒素の N1s イオン化スペクトル (XPS)

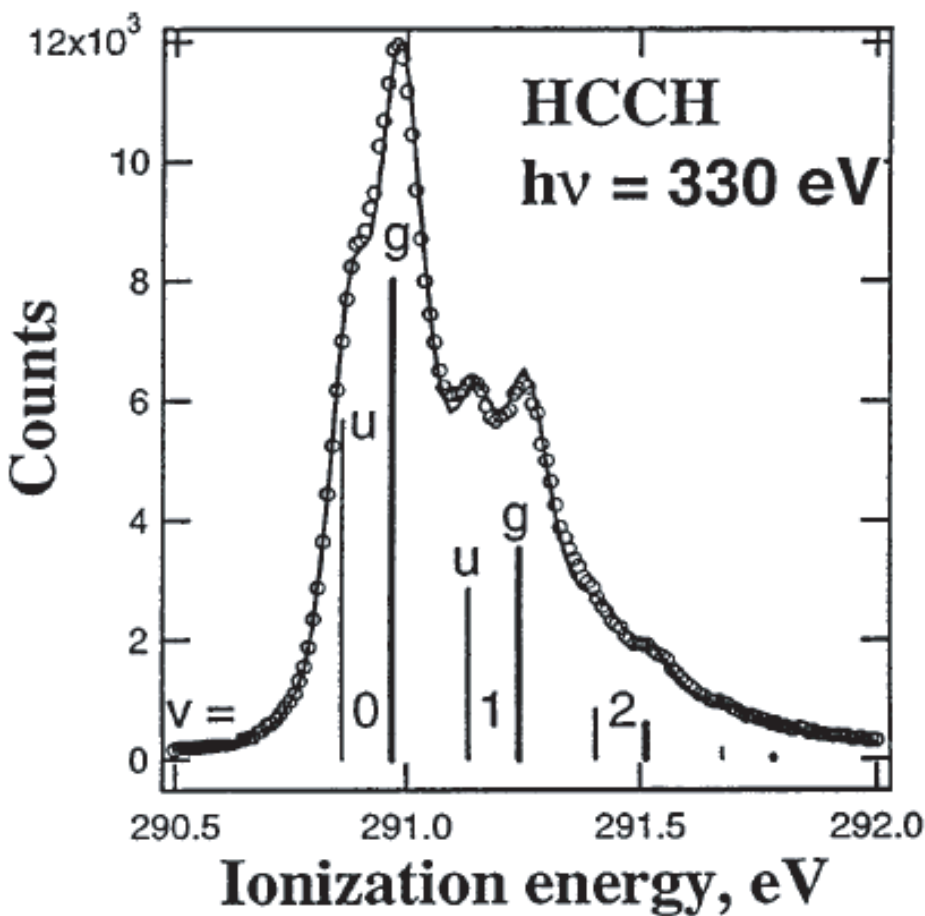


図 1.2 Thomas ら [6] が測定したアセチレンの C1s イオン化スペクトル (共鳴 XPS)

## 多原子分子における内殻準位の gerade-ungerade 分裂

多原子分子では、振動モードや励起に伴う構造変化等で、対称性が壊れる可能性がある為、必ずしも gerade-ungerade の対称性を保持されている必要性は無い。ここでは、アセチレンの内殻励起状態での振動モードと対称性の関係について議論する。アセチレンは、直線型の対称な 4 原子分子なので、5 つの振動モード、C-H 対称伸縮モード ( $\nu_1$ )、C-C 対称伸縮モード ( $\nu_2$ )、C-H 反対称伸縮モード ( $\nu_3$ )、trans 変角振動モード ( $\nu_4$ )、cis 変角振動モード ( $\nu_5$ ) が可能である。内殻ホールは局在しているので、アセチレンの炭素 1s を励起すると対称性が壊れて、反対称伸縮モードが誘起されそうに思えるが、実際のアセチレンの内殻ホール状態のスペクトルを見ると、反対称なモードは観測されていなく、全対称な C-C 対称伸縮モード ( $\nu_2$ ) のみが観測されている [15]。これは、内殻励起に伴い、アセチレンのポテンシャル局面で、C-C 軸方向のみが大きく変化する為であると考えられる。ここでは、この事の理由を考察する。

まずは、左右の炭素原子の局在した内殻軌道が互いに区別できるモデルで考える。右側の炭素がイオン化された場合の波動関数を  $\Phi_R = \phi_R^+ \phi_L$ 、左側の炭素がイオン化された場合の波動関数を  $\Phi_L = \phi_R \phi_L^+$  と置く。今、右側の炭素が励起された場合を考える。この場合、右側の C-H 結合  $\langle \Phi_R | r_R | \Phi_R \rangle$  は基底状態と比べて伸び、左側の C-H 結合  $\langle \Phi_R | r_L | \Phi_R \rangle$  ( $\langle \Phi_L | r_R | \Phi_L \rangle$ ) は縮み、C-H 反対称モードが予想される。しかし、アセチレンでは C-C は三重結合になっており結合距離が短く、隣接する炭素同士の内殻軌道と価電子軌道の重なりの大きさが無視できないので [14]、水素原子の運動を考える時には、これらの波動関数を元に、構成された gerade, ungerade の対称性を持った波動関数、式 1.5, 1.6 を用いる事が出来る。核の運動は電子の運動と比べて無視できる程遅いので、アセチレンの水素原子が、感じるポテンシャルは、この様な、内殻ホールの局在性が、価電子の再配列で打ち消された形の反転対称性を持つものであると考えられる。

このときの左右の C-H 結合の長さの変化を水素原子に掛かる力から考える。右側の H

原子に働く力は、次の様に、荷電粒子間に働くポテンシャルを右側の水素原子の座標で微分した物になる。一般の分子中で荷電粒子間に働くポテンシャルには、電子と電子、電子と核、核と核の間で働く成分物があるが、電子と電子の項は特定の原子の座標で微分するとゼロになるので、特定原子に働く力は、次の式 1.14 の様に電子と核の相互作用から来る引力項と核間の斥力項からなり、斥力項は単にクーロン反発の項なので、結合の長さの変化を考えるには第一項のみを考えればよい。

$$F_{H_R} = \langle \Phi | \frac{\partial U}{\partial x} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \frac{\partial U_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi \rangle - \frac{\partial U_{H_R C_R}}{\partial x} \quad (1.14)$$

ここで、 $U_{H_R^i}$  は、右側の水素が感じる電子との相互作用ポテンシャル  $U_{H_R^i} = \langle \Phi | H_{H_R^i} | \Phi \rangle$  なので、反転対称性を持った波動関数を考えた場合の右側の水素にかかる力の引力項はそれぞれ次の様に書く事が出来る。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_g | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_g \rangle &= \frac{\langle \Phi_L | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_L \rangle + \langle \Phi_R | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_R \rangle}{2 + \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle} \\ &+ \frac{\langle \Phi_L | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_R \rangle + \langle \Phi_R | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_L \rangle}{2 + \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle} \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_u | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_u \rangle &= \frac{\langle \Phi_L | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_L \rangle + \langle \Phi_R | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_R \rangle}{2 - \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle} \\ &- \frac{\langle \Phi_L | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_R \rangle - \langle \Phi_R | \frac{\partial H_{H_R^i}}{\partial x} | \Phi_L \rangle}{2 - \langle \Phi_L | \Phi_R \rangle} \end{aligned} \quad (1.16)$$

gerade, ungerade 対称性を持った波動関数を考えた場合、水素原子は、左右のどちらの炭素の内殻がイオン化されたのか区別出来ないで、C-H 反対称伸縮モードは考えられない。また、式 1.15、1.16 の分子の第一項と第二項はそれぞれ、左右の炭素がイオン化されたときの右側の水素が電子の電荷から受ける引力である。左側の炭素がイオン化された場合は、電荷が右側に偏るので、引力が大きくなり相対的に C-H 結合が短くなり、右側の炭素がイオン化された場合には、電荷が左側に偏る為、引力が相対的に弱くなり、C-H 結合は相対的に長くなる。gerade, ungerade 対称性を持った波動関数を考えた場合には、

C-H 結合を伸ばす項と縮める項がお互いに打ち消しあって、C-H の結合長も余り変化しないと考えられる。C-C 結合については、結合が一つしかないので、左右のどちらがイオン化されても取り扱い上全く等価なものになり、C-C 対称伸縮モードが誘起される。この事は、実際のアセチレンの XPS や ARPIS で C-C 対称伸縮モードのみが、観測されている事と辻褃が合っている。

一方、アセチレンと同様に反転対称性を持つ直線分子の二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の O1s 励起の場合には、対称性が崩れて、 $\nu_3$  反対称伸縮モードが観測されている [13]。これは、二酸化炭素の場合、アセチレンとは異なり、二つの酸素同士の重なりが小さく、内殻ホールを持つ原子が自ら振動に関与する為に、酸素原子が感じる場の対称性は保たれていない為であると考えられる。

#### 1.3.4 共鳴光電子放出過程

内殻イオン化閾値以下の、内殻励起状態等の電子励起過程を調べる方法は大きく分けて二つある。一つは吸収分光で、吸収分光では、始状態から不安定な中間状態までの遷移を調べる事が出来る。もう一方は、発光分光や光電子分光等の中間状態からの脱励起過程を調べる方法である。吸収スペクトルの線幅は、装置の分解能を除くと、主に中間状態の自然幅で決まる。共鳴発光・光電子放出過程は、基底状態から中間状態に共鳴励起状態を経て脱励起する過程である。その為、以前は、内殻励起過程と、脱励起過程を二段階に分けて考えていた。この考え方では、中間状態の自然幅が、共鳴発光・光電子分光の分解能の乗り越える事の出来ない物理的限界である。しかし、近年の研究により、この描像では扱いきれなく、一段階の散乱過程として考えなければ理解できない現象があることが判って来た。共鳴光電子放出過程に関しては、Kivimäki らによって、内殻励起状態の寿命幅よりも狭い線幅の励起光を用いた場合、原子の共鳴光電子 (Auger) スペクトルの線幅が、内殻励起状態の自然幅よりも狭くなる事により初めて示された [24]。従って、内殻励起状態の自然幅よりも狭い幅の光と、高分解能な電子アナライザーを組み合わせる事で、自然

幅以下の分解能で光電子スペクトルを測定する事が可能である。

気相の原子や分子の内殻電子をイオン化閾値以下の価電子状態や Rydberg 状態に励起した場合、この中性の中間状態の寿命は短く、fsec オーダーの時間で、主に Auger 様の二電子過程で脱励起する。この過程は、電子が内殻ホールを埋めた時の余剰エネルギーで価電子をイオン化し、一価イオン状態を生成する物なので、この過程で生成される終状態は、直接イオン化の場合と同じである。その為、共鳴過程と直接過程の干渉の効果も観測されている。また、分子の場合原子とは異なり、振動の自由度があるので、共鳴光電子スペクトルには、内殻励起中間状態の fs オーダーの核ダイナミクスの効果も観測できるという事でも興味を持たれている [25-30]。

内殻励起中間状態からの Auger 様二電子過程には、励起電子が脱励起に関与する場合と関与しない場合がある。前者は独立電子近似で云う所の participator Auger に対応しており、この過程で生成されるイオン化終状態は非共鳴の光電子スペクトルの主線と同じ物になる。一方、後者は spectator Auger に対応しており、イオン化終状態は光電子スペクトルでの shake-up サテライトに対応している。その為、共鳴光電子スペクトルでは、特定の軌道に励起されたサテライトが強調される。また、中間状態の対称性が基底状態と異なる場合、選択則が、直接イオン化の場合と異なるので、直接イオン化では非常に微弱若しくは観測されない状態も観測され得る。

## 1.4 概要

### 第2章 アセチレンの内殻励起ダイナミクス

窒素やアセチレンの XPS では、 $1\sigma_g$  と  $1\sigma_u$  からのイオン化に対応する g-u 分裂が観測されている。束縛状態への遷移の場合、選択則により  $g \rightarrow u$  と  $u \rightarrow g$  の遷移のみが可能で、さらに、偏光励起スペクトルを与える角度分解イオン収量法 (ARPIS) を用いると、励起状態の  $\Sigma, \Pi$  の対称性も分離することが出来る。その為、ARPIS を用いた内殻-Rydberg 励

起スペクトルでは、g-u 分裂の大きさを XPS よりも高精度で決定出来る。また、振動構造も明瞭に観測される。本研究では、SPring-8 に於いてアセチレンと窒素の分解能 10000 程度の高分解能 ARPIS を測定し、内殻準位の g-u 分裂と、内殻-Rydberg 領域の価電子状態との混合による振電相互作用のメカニズムを詳細に議論し、分子軸方向に反発的に解離する  $\sigma^*$  チャンネルに於いて、変角構造を持つ  $\pi^*$  チャンネルと円錐交差する現象を始めて発見した。

### 第 3 章 OCS の内殻共鳴光電子ダイナミクス

光電子スペクトルでは、一電子準位に対応する主線に加え、電子相関や脱励起の効果で shake-up 状態等のサテライト構造が多く観測される。入射光のエネルギーを内殻励起状態に共鳴させると、特定のサテライトが強調されたり、非共鳴では観測されない禁制のサテライトが観測されたりする。イオウ 2p 内殻励起での共鳴光電子スペクトルでは、2p 電子を含む交換相互作用とスピン軌道相互作用が同程度 (1~2 eV) である為に、中間状態である内殻励起状態に於いて一重項と三重項が混合し、イオン化終状態では、スピン禁制の四重項状態が二重項状態と併せて観測され得る。本研究で、OCS 分子のイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴で光電子スペクトルを測定したところ、スピン禁制四重項状態  $^4\Pi$  状態や、対称性禁制の  $^2\Phi$  状態が観測された。また、これらのサテライトの強度則を調べる為に、内殻励起中間状態からの Auger 様二電子過程の行列要素を解析的に求めて議論した。

### 第 4 章 レーザー励起分子のダイナミクスと光電子分光

中性の電子励起状態やラジカル等の不安定種のイオン化の信号は、通常基底状態からイオン化の信号に埋もれてしまい一般的に検出が困難である。近年、二次元検出器の利用により、電子分光器の検出効率が飛躍的に改善され、強度の小さい状態も効率的に検出することが可能になってきた。そこで、本研究では、高効率高分解能な半球型電子分光器 (SES200) を用いて、弱い信号を捕まえる方法を開発して、レーザー励起分子やラジカル

の光電子分光を可能にするシステムを作り上げ、試行実験を行った。具体的には近紫外領域の色素レーザーの第二高調波を用いて、電子励起解離した分子を、ECR タイプの He 光源を用いてイオン化し、レーザーパルスに同期したゲートを組み込んだ検出器を用いて、レーザー照射後 1msec の間だけの信号を検出する方法である。今後、放射光軟 X 線による光電子分光への展開を考えている。





## 第2章

# アセチレンの内殻励起ダイナミクス

本研究の内容は

S. Masuda, T. Gejo, M. Hiyama, N. Kosugi, J. Electron Spectr. 印刷中

として発表

## 概要

アセチレンの炭素  $1s \rightarrow \text{Rydberg}$  領域の高分解能角度分解イオン収量スペクトルについて報告する。今回、SPring-8 での測定で、高分解能で統計の良いデータが得られ、 $3s\sigma_g/3\sigma_u^*$ 、 $3p\sigma_u$  とイオン化閾値近傍で、振電相互作用による構造が観測された。詳細なデータ解析に加え、イオン検出器の追い返し電場を変えて、解離イオンチャンネルを選別したところ、これらの振電相互作用の様子を明らかにすることが出来た。また、今回の高分解能スペクトルにより得られた、各 Rydberg 状態への励起エネルギーを外挿する事で、窒素とアセチレンについて、初めて内殻準位の gerade-ungerade 分裂を観測する事に成功した事についても報告する。

## 2.1 序

放射光の連続スペクトルを利用することで、内殻領域でも詳細な吸収スペクトルを測定する事が出来る。内殻イオン化閾値近傍の吸収スペクトル (NEXAFS) では、価電子状態や Rydberg 状態等の空準位の情報を調べる事が出来る。内殻励起後の分子は、発光や Auger 様二電子過程などを経て脱励起する。但し、軽元素の内殻領域では、Auger 過程が支配的で、発光を介して脱励起するのは精々 0.1% 程度である。従って、Auger 様二電子過程で放出される全チャンネルの電子収量を積分して観測する事で、吸収スペクトル相当のデータが得られる。また、Auger 様過程で生成される終状態は、多価イオン等の解離性状態が殆どであるので、解離イオン収量を測定することでも吸収スペクトル相当のデータを得る事が出来る。特に、内殻励起分子が解離するまでの寿命は短い為、解離イオンの放出方向は分子軸の方向と同じになる (Axial recoil 近似)。その為、角度分解イオン収量法 (ARPIS) を用いる事で、分子の偏光特性を測定する事が出来る。ARPIS を用いて、直線分子の K 殻励起の系を観測した場合、Axial recoil 近似が成立している条件では、遷移モーメントが分子軸に平行な平行遷移と垂直な垂直遷移に限られるので、励起状

態の  $\Sigma$ ,  $\Pi$  の対称性を分けて測定することができる。特に、二原子分子の場合には、振動のモードが伸縮モードだけなので、対称性を完全に分離することが出来る。一方、直線多原子分子の場合には、変角振動モードや反対称モードを介して、異なる対称性の電子状態が混合することで、やや複雑なスペクトルが観測される。例えば、三原子分子の  $\text{CO}_2$  の  $\text{C } 1s\sigma_g \rightarrow \text{Rydberg}$  励起領域の ARPIS では双極子禁制の  $3s\sigma_g$  Rydberg 状態が 2 eV 下にある  $\pi^*$  と変角振動を介して混合して  $90^\circ$  方向で強く観測されることが報告されている [21]。また、酸素の内殻励起した場合には、対称性が崩れて反対称伸縮モードが誘起されている [13]。一方、四原子分子のアセチレンでは二つの炭素が三重結合により短距離で隣り合って並んでいる為に、内殻を励起しても内殻ホールによる対称性の崩れは、抑えられと考えられている [14]。その為、アセチレンの場合は  $\text{CO}_2$  の場合とは異なり、全対称な振動モードのみが観測されている。

また、足立らは、ARPIS で  $3s\sigma_g$  状態に重なって  $3\sigma_u^*$  価電子状態がある事を報告している [15]。Piancastelli らは、この領域について部分イオン収量スペクトルを測定し、重なっている領域の低エネルギー側では、Rydberg 状態が支配的で、高エネルギー領域では価電子状態が支配的である事を示した。図 16 に Piancastelli らが測定したアセチレンの部分イオン収量スペクトルを示す。上に示しているイオン収量は、C-C 結合が保たれている、 $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2^+$  イオンで、下に示している方が、C-C 結合が解離したイオン  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$  イオンである。これらを見比べると、一番低い Rydberg の成分の二番目の構造 (287.94 eV 付近) の相対的な強度は、C-C 結合が保たれた上に示したスペクトルの方が、下に示した C-C 結合が切れた物よりも大きい事が判る。これは、 $\sigma_u^*$  価電子状態の C-H 反結合性の為である。

この様に、アセチレンの Rydberg 領域には、 $\pi_g^*$  と  $\sigma_u^*$  の価電子状態があり、変角や反対称伸縮モード等の全対称ではない振動を介してこれらの、価電子状態と Rydberg 状態が混合する事が予想され興味を持たれる。本研究では、SPring-8 の BL27SU で高分解能の ARPIS を測定し、これらの振電相互作用を詳細に議論した。

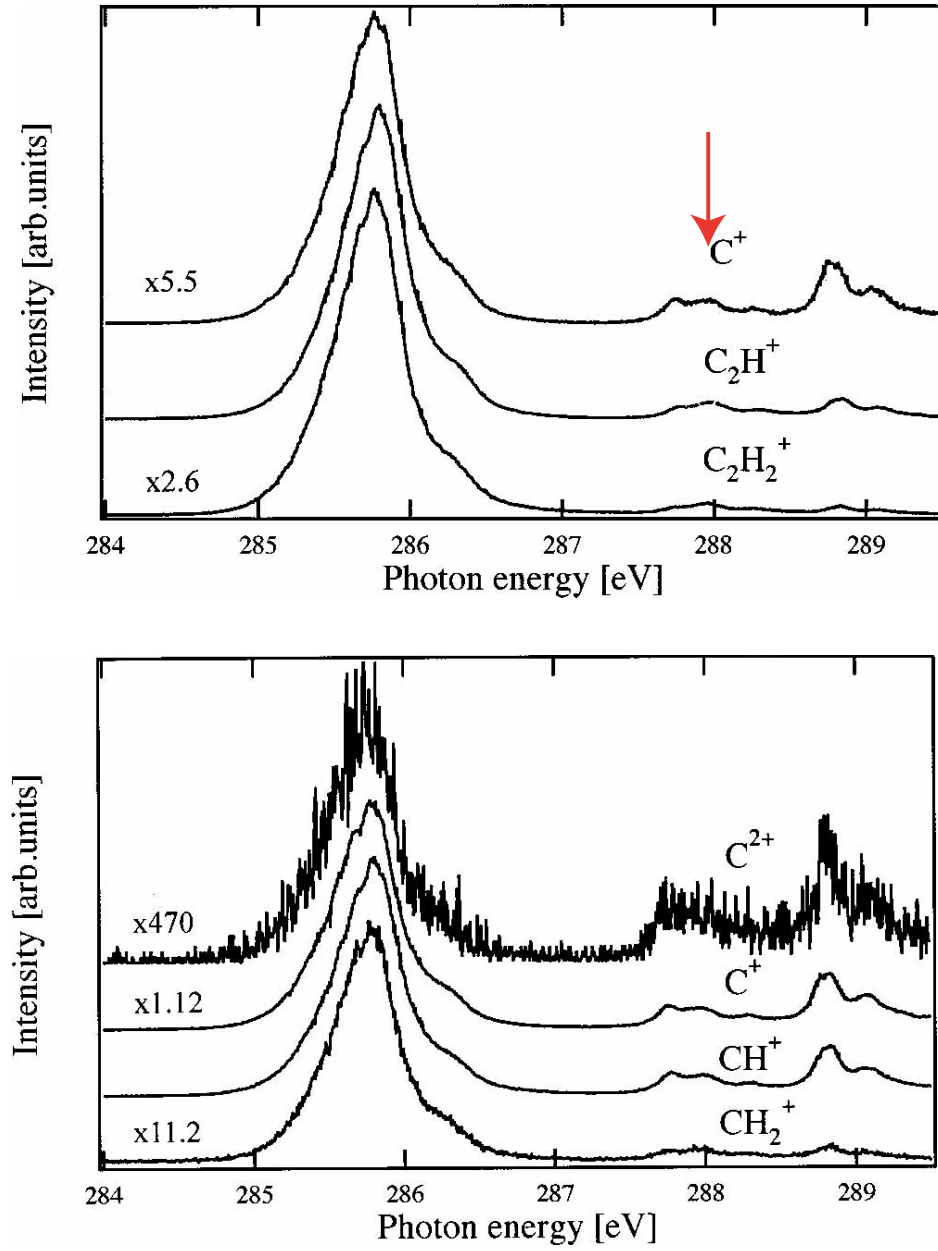


図 2.1 アセチレンの内殻-Rydberg 領域の部分イオン収量スペクトル。Piancastelli ら [16]

## 2.2 角度分解イオン収量法

### 対称性分離イオンスペクトル

内殻励起された分子は Auger 様二電子過程や発光過程で速やかに脱励起する。但し、軽元素の内殻領域では 99.9% 程度は Auger 様二電子過程で脱励起し、発光の寄与は 0.1% 程度でしかない。従って本研究では、脱励起過程として Auger 様二電子過程のみを考える。多電子系の Auger 様二電子過程では、内殻励起状態から直接、イオンの基底状態に脱励起するのは特殊な例であり、励起状態にある分子は一般に、多段的な Auger を経て多価イオンを生成すると考えられる。この分子多価イオンは、多くの場合解離性なので速やかにクーロン爆発し解離イオンを放出する。内殻励起状態の Auger 過程までの寿命は、吸収スペクトルの線幅から見積る事が出来て、数 10 fsec オーダーと非常に短い事が知られている。また、Auger 後の多価イオンの解離までの寿命は見積ることは出来ないが、速やかに解離するものが支配的であると考えられる。その為、内殻励起から解離までの寿命も分子の回転周期 (psec) よりは、充分短いと予想される。従って、解離イオンの放出方向は分子が光を吸収した瞬間の分子軸の方向と看做せる。( Axial recoil 近似)

繁政、柳下らはこの事を利用して、直線偏光の放射光の電気ベクトルに対して  $0^\circ$  と  $90^\circ$  方向に、それぞれイオン検出器を設置し、同時にイオン収量スペクトルを測定することで、内殻吸収スペクトルの対称性を分離することに成功した。(角度分解イオン収量法、対称性分離イオン分光法) 図 2.2 に角度分解イオン収量法の概念図を示す。入射光の電気ベクトルに対して、水平方向と垂直方向にそれぞれ、イオン検出器を設置し、入射光のエネルギーを掃引する事で、同時にイオン収量スペクトルを測定する。イオン検出器は、セラミックで絶縁された複数の電極からなる箱の中に設置されており、解離を経ていない親イオン等の運動エネルギーの小さいイオンを追い返す為に電場をかける事が出来る様になっている。

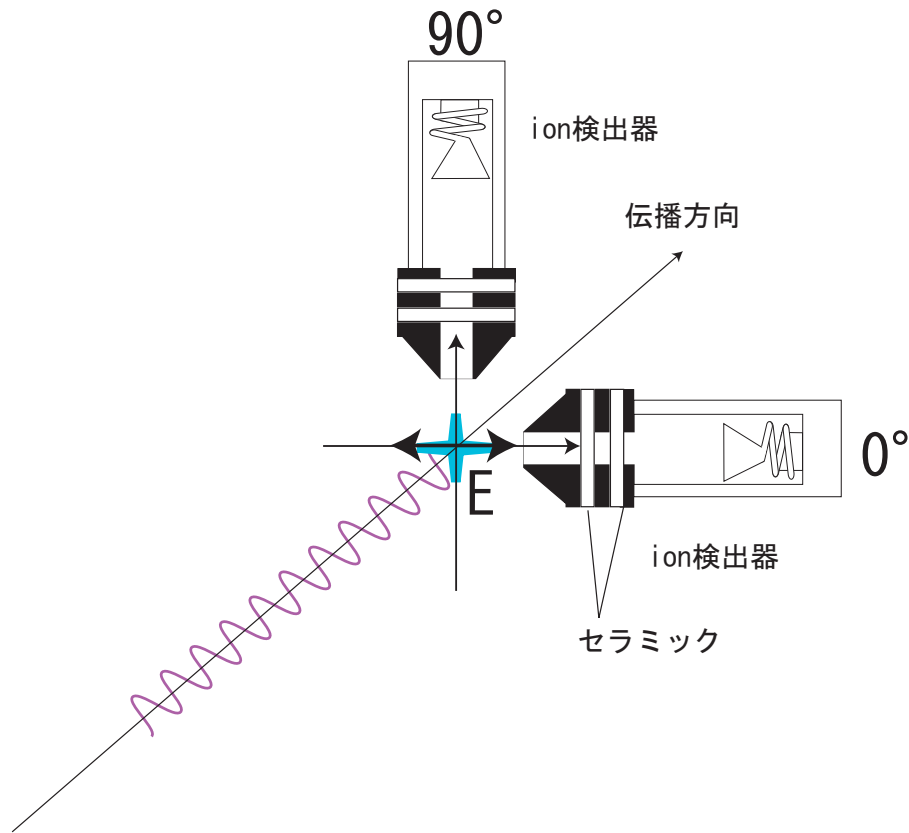


図 2.2 角度分解イオン収量法の概念図

## 2.3 測定方法

本研究の一連の ARPIS の測定は、SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU で、分解能  $E/\Delta E \sim 10000$  (炭素閾領域では約 30 meV) の条件で行った。内殻励起後の解離イオンは直線偏光の入射光の電気ベクトルに対して水平と垂直方向に、それぞれ設置された同型のチャンネルトロンを用いて検出した。解離していない親イオンや運動量の小さい解離イオンは、運動量の大きな解離イオンと比較して入射光の電気ベクトルに対する異方性が少ないと考えられるので、角度分解能を保持する為に、イオン検出器に追いつき電場をかけた。親イオンの運動エネルギーは精々数 10 meV 程度であるが、これまでの経験から、追いつき電場は 3 V かけて測定を行った。二つのイオン検出器の感度校正は、入射光のエネルギーが内殻イオン化よりも十分に高い 400 eV で、アセチレンの炭素 1s イオン化における解離イオンの角度分布は等方的であると仮定して校正した。また、検出器の入り口は有限の大きさがあるので、角度分解能も不完全になる。この不完全性は水平方向のみで観測される、 $N_2$  の  $N1s \rightarrow 3s\sigma_g$  励起での信号強度を元に差し引き処理を行い校正した。

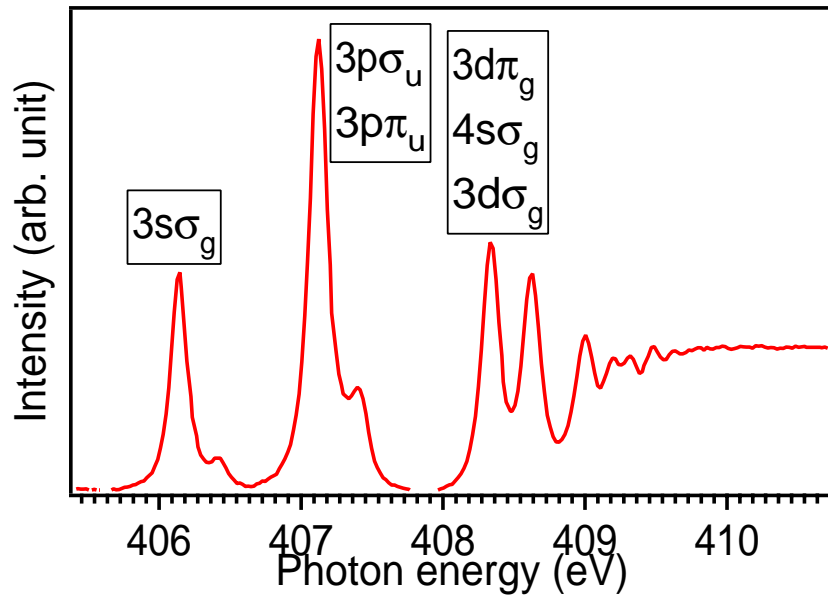
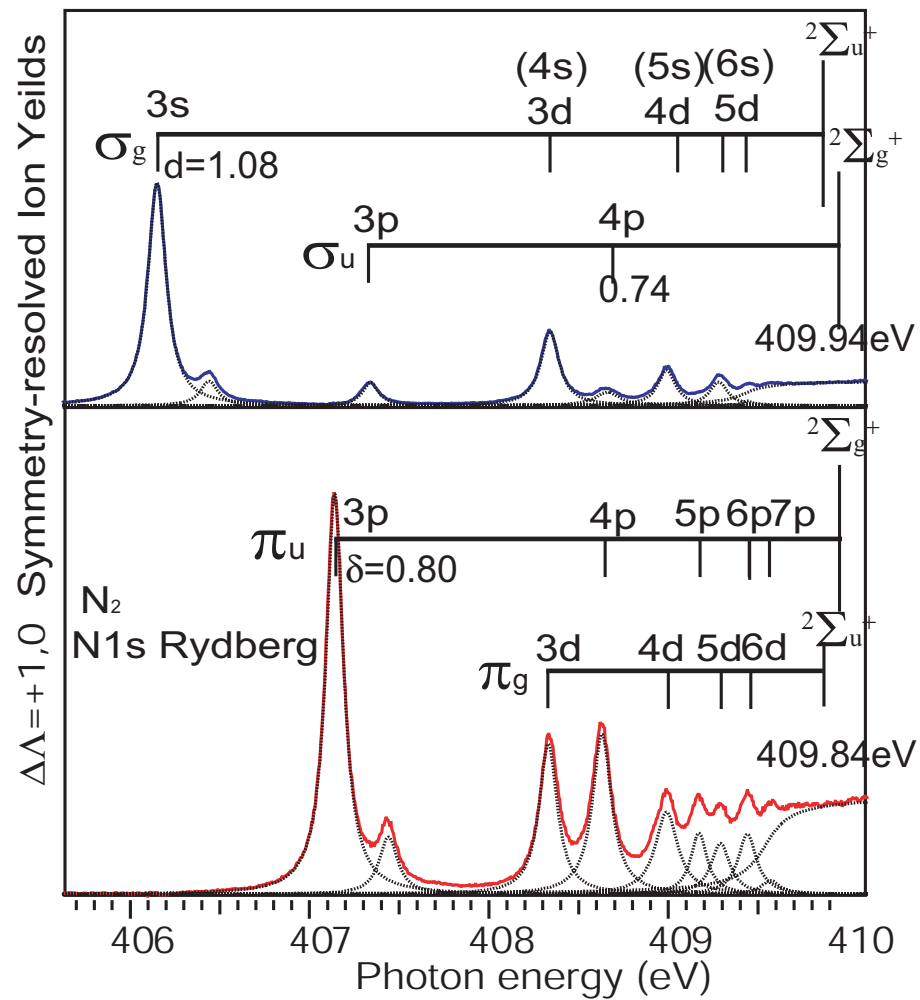
図 2.3 に UVSOR の BL4B で測定した、窒素の吸収スペクトルを示す。この測定での分解能は 6000 以上 (70 meV 以下) と、十分に高く、自然幅 (120 meV 程度) よりも狭い為、スペクトルの線幅は自然幅で決まっています、分解能を上げててもこれ以上狭くはならない。しかし、 $\Sigma$  と  $\Pi$  の対称性を分けることが出来ない為、エネルギーの近い  $np\sigma_u$  と  $np\pi_u$  の様な対称性の異なる Rydberg 状態同士を区別できない。その為、通常の吸収スペクトルでは、分解能をこれ以上改善しても、スペクトルから得られる情報は変わらない。

一方、ARPIS を用いると、 $\Sigma$ 、 $\Pi$  の対称性を分離することが出来る。図 2.4 に示した窒素分子の窒素  $1s \rightarrow$  Rydberg 領域の ARPIS を見ると、図 2.3 では、分離出来なかった  $\sigma$  対称性の状態と  $\pi$  対称性の状態が完全に分離されている。この様に、ARPIS では、励起

状態の対称性を分離することで、自然幅以下のエネルギー差で重なっている状態を分離して観測することが出来る。

これまでに述べた様に、ARPIS では、 $\Sigma$ 、 $\Pi$  の対称性を分離する事出来るが、基本的に、イオン種や運動エネルギーを選別していないので、 $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態の様なエネルギー的に重なった同じ対称性の状態を分離することは出来なかった。そこで、本研究では、解離フラグメントに着目し、イオン検出器の追い返し電場を変える事で、同じ対称性の異なる電子状態も分離する事を試みた。具体的には、イオン検出器の追い返し電場を 1.5 V から 15 V の範囲で変えて、差スペクトルを測定することで、解離イオンの運動エネルギーを選別した。



図 2.3  $N_2$  の吸収スペクトル、UVSOR BL4B で測定図 2.4  $N_2$  の角度分解イオン収量スペクトル。上が  $0^\circ$  方向、下が上が  $90^\circ$  方向のイオン収量スペクトル

## 2.4 解析法

### Voigt 関数を用いた fitting

ARPIS の線幅は、内殻励起状態の自然幅とビームラインの分解能 (装置関数) で決まっている。自然幅は、Lorentz 型のプロファイルになり、装置関数は、一般に Gauss 型のプロファイルで近似できる。そこで、本研究で測定されたスペクトルの解析には、Gauss 関数と Lorentz 関数をたたみ込んだ関数である Voigt 関数を用いた。Rydberg 状態や価電子状態等の離散的な状態については、Voigt 関数でよく fitting できるが、イオン化閾値から上の連続的な構造についてはうまくいかない。そこで、イオン化閾値近傍は、無限個の Rydberg 状態の重なり合わせであると考えて、積分型の Voigt 関数を用いた。Voigt 関数は一次近似で次の様に書ける。

$$I_v = n \left( \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-x)^2 + (\Gamma/2)^2} \right) + (1-n) e^{-\frac{2 \ln 2 (E-x)^2}{\Gamma^2}} \quad (2.1)$$

ここで、E は Voigt 関数のピーク位置で、 $\Gamma$  は、Lorentz 関数の線幅で、n は Voigt 関数中の Lorentz 関数の相対比である。この積分型は下の様な形になる。

$$I = \frac{1}{2} + \frac{n}{\pi} \arctan \left( \frac{E-x}{\Gamma/2} \right) + \frac{1-n}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{E-x}{\Gamma/2 \sqrt{\ln 2}} \right) \quad (2.2)$$

この関数は、図 2.5 の様な振る舞いをする。実際に  $N_2$  の ARPIS を fitting したところ、図 2.4 の黒線の様にイオン化閾値近傍のプロファイルをよく再現出来た。この様に、通常の Voigt 関数と Voigt 関数の積分を併せて用いる事で、イオン化閾値近傍の構造をより正確に再現しピーク分割する事ができた。

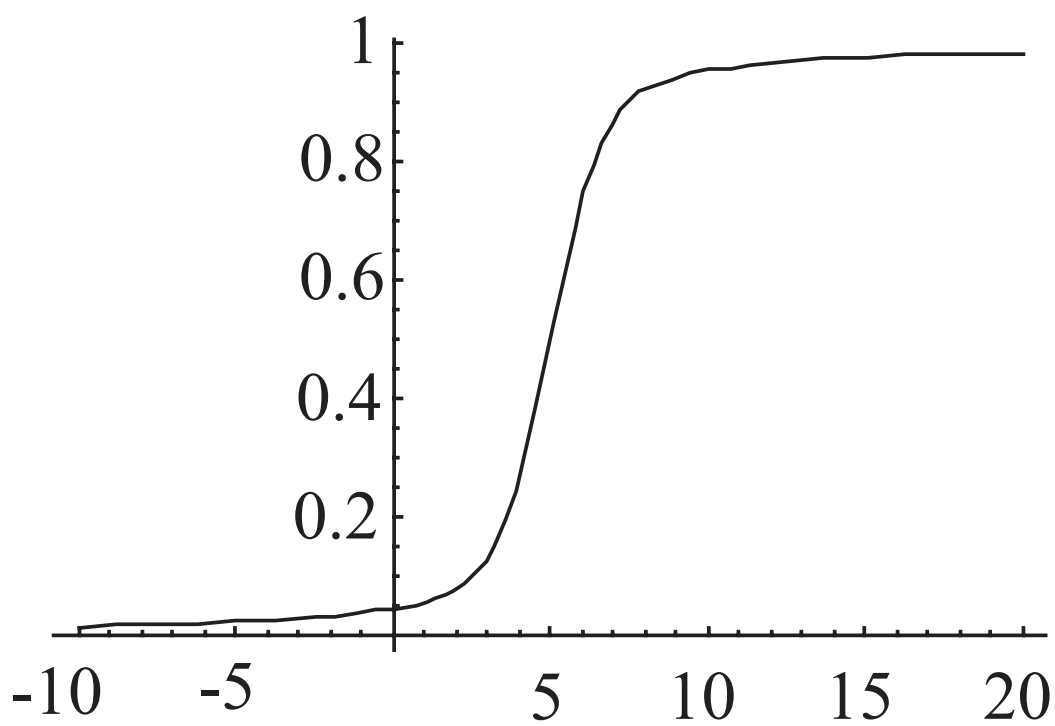


図 2.5 Voigt 関数を積分した関数の振る舞い。縦軸横軸共に任意単位

## 2.5 結果と考察

等核二原子分子の内殻軌道は、エネルギー的に近接した gerade 対称性の  $1\sigma_g$  と ungerade 対称性の  $1\sigma_u$  からなっている。内殻から連続状態への遷移即ち、イオン化の場合には明確な選択則が無いので、光電子スペクトルは  $1\sigma_g$  からの成分と  $1\sigma_u$  からの成分が重なった複雑なスペクトルになる [図 1.1, 1.2]。一方、Rydberg 状態等の束縛状態への遷移の場合、選択則により  $g \rightarrow u$  と  $u \rightarrow g$  の遷移のみが許容になる。さらに、偏光励起スペクトルを与える ARPIS を用いると、励起状態の  $\Sigma, \Pi$  の対称性も分離することが出来る。その為、ARPIS を用いた内殻-Rydberg 励起スペクトルでは、状態間の重なりが解消されるので、通常の吸収スペクトルや XPS と比較して、明瞭な振動構造が観測される。また、各状態の励起エネルギーも吸収スペクトルよりも精密に求まる為、 $g-u$  分裂の大きさを XPS よりも高精度で決定出来る可能性がある。 図 2.4 に示した窒素の場合と異なり、一般の多原子分子の場合、対称性分離は難しいが、アセチレン ( $C_2H_2$ ) は、直線分子であるので、例外的に対称性分離が可能である。但し、四原子分子なので、二原子分子と比べて自由度が増えて、C-H 対称伸縮モード ( $\nu_1$ )、C-C 対称伸縮モード ( $\nu_2$ )、C-H 反対称伸縮モード ( $\nu_3$ )、trans 変角振動モード ( $\nu_4$ )、cis 変角振動モード ( $\nu_5$ ) の 5 つの振動モードを持つ。反対称伸縮モードや変角モードを介した場合には、異なる対称性の電子状態間の相互作用 (振電相互作用) が観測され得るので、興味を持たれる。特に、変角モードを介した場合には、 $\Sigma$  と  $\Pi$  の状態が混合し、 $0^\circ$  と  $90^\circ$  両方で観測される状態が出て来ると予想される。

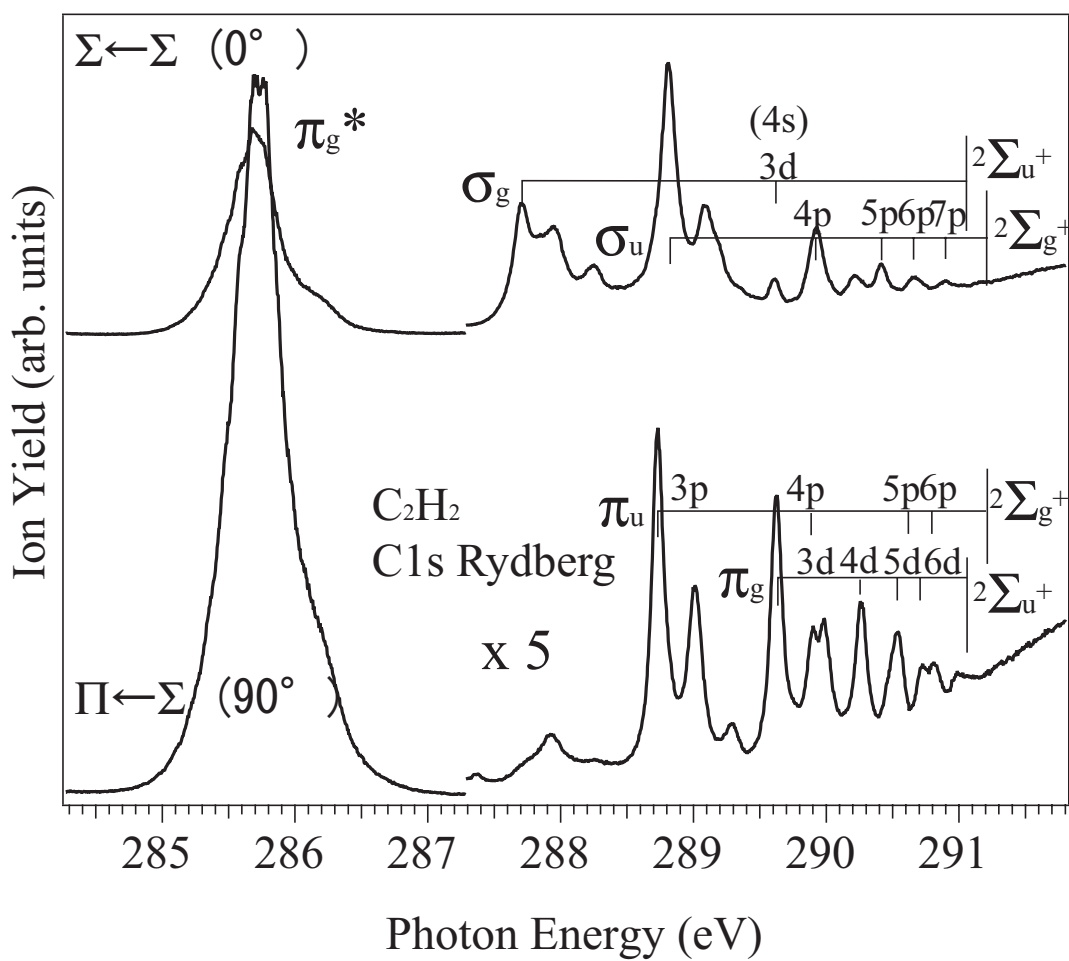


図 2.6  $C_2H_2$  の角度分解イオン収量スペクトル。上が  $0^\circ$  方向、下が上が  $90^\circ$  方向のイオン収量スペクトル

図 2.6 にアセチレンの炭素  $1s \rightarrow \text{Rydberg}$  領域の ARPIS を示す。286 eV 付近にある強度の大きい構造は  $\pi^*$  励起状態である。この状態は  $\Pi$  対称性なので、Renner-Teller 効果により、屈曲した安定構造を持つ為、 $0^\circ$  方向でも解離イオンが観測されている。288 eV から 291 eV の領域に観測されている状態は、Rydberg 励起状態である。今回は、10000 程度の高い分解能で測定したので、主量子数  $n=7$  までの高 Rydberg 状態が分離出来ている。窒素の場合と同様に、ほぼ、完全に  $\Sigma$  と  $\Pi$  の対称性の Rydberg 状態が分離されている。ところが、 $3s, 3p$  Rydberg 領域に着目すると、 $3p\pi_u$  状態では、 $\nu_2$  C-C 対称伸縮モードのみが明瞭に観測されているのに対し、その他の Rydberg 状態  $3s\sigma_g, 3p\sigma_u$  では、やや複雑な振動構造が観測されている。これらは、振電相互作用によるものであると考えられる。

### 2.5.1 gerade-ungerade 分裂

gerade-ungerade 分裂を調べる為には、 $1\sigma_g$  と  $1\sigma_u$  からのイオン化閾値をそれぞれ調べる必要がある。価電子励起領域では、レーザーを用いた高分解能分光等で高 Rydberg 状態を観測し、各状態の励起エネルギーを外挿することでイオン化閾値が精密に調べられている。一方、内殻準位の gerade-ungerade 分裂に関しては、これまでは、X 線光電子分光 (XPS) で調べられた例が有るだけだった。しかし、XPS では、gerade と ungerade の内殻軌道からの光電子のスペクトルが重なってしまう事に加え、高分解能測定が可能な運動エネルギーの小さい条件で測定した場合には、PCI(post-collision interaction) 効果でスペクトルが広がってしまう為、エネルギーを高精度で求める事ができないという弱点がある。そこで、本研究では ARPIS を用いて、Rydberg 状態のエネルギーを高精度で求め、これらを外挿する事で gerade-ungerade 分裂を調べる試みを行った。

まず、図 2.4 の  $\text{N}_2$  の ARPIS を Voigt 関数を用いた fitting でピーク分割し、 $n=7$  までの各 Rydberg 状態の励起エネルギーを調べた。その結果を元に、それぞれの系列に対して、量子欠損を一定と仮定して水素様の Rydberg の公式 2.3 で外挿しイオン化閾

値を求めた。図 2.7 を見ると、gerade 対称性の Rydberg 系列と ungerade 対称性の系列が、それぞれ、別のイオン化閾値  ${}^2\Sigma_u$  と  ${}^2\Sigma_g$  に収束している事が判る。このときの gerade-ungerade 分裂の大きさは、 $109 \pm 8$  meV で、この gerade-ungerade 分裂の大きさは、これまでに XPS から求められた値 ( $97 \pm 3$  meV) [5] と同程度の大きさであった。

$$E = I.P - \frac{R}{(n - \mu)^2} \quad (2.3)$$

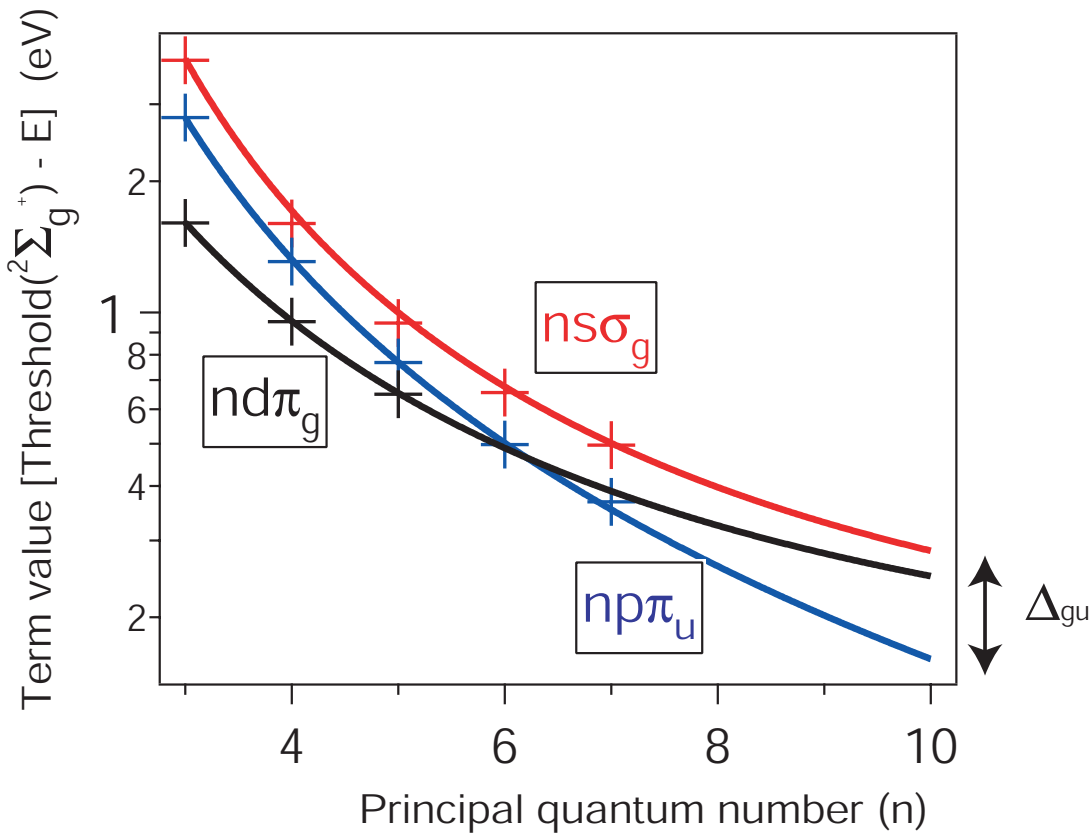


図 2.7  $N_2$  の各 Rydberg 状態の項値。横軸は主量子数

この様に、今回初めて、内殻準位の g-u 分裂を Rydberg 状態の外挿で求める事が出来た。次にアセチレンでも窒素と同様に、アセチレンの  $np\pi_u$  系列と  $nd\pi_g$  系列について外挿し、g-u 分裂を調べたところ、窒素の場合と同様に、 $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  からのそれぞれのイ

オン化に相当する二つのイオン化閾値  ${}^2\Sigma_u^+(291.070 \text{ eV})$  と  ${}^2\Sigma_g^+(291.199 \text{ eV})$  が得られた。このときの、g-u 分裂の大きさは  $129 \pm 15 \text{ meV}$  であった。この値も、Kempgens らが内殻光電子分光で求めた値 ( $\Delta_{gu} 105 \pm 10 \text{ meV}$ ) と同程度の大きさであった [17]。

個々の Rydberg 状態の励起エネルギーは  $1 \text{ meV}$  以下の精度で求まっているのにも拘らず、今回、g-u 分裂の精度に関しては、窒素、アセチレンのどちらも、XPS での精度に敵わなかった。今回、この方法で精度が上がらなかった理由としては、量子欠損が一定と言う近似が、必ずしも良くない為ではないかと考えている。実際に、 $np\sigma_u$  系列を見ると、量子欠損を一定として fitting した曲線からずれている様子が見られる。この理由としては、価電子状態との混合によるエネルギーシフトが考えられる。詳細については次節以降で議論して行く。

今回、Rydberg 状態の外挿によるイオン化閾値の精度は XPS により求めた結果に敵わなかったが、Rydberg 状態の外挿では、XPS と異なり g-u の状態の重なりをピーク分割で分ける事による不確かさが無い等の利点がある為、一概にどちらの方法が優れているとは言えない。

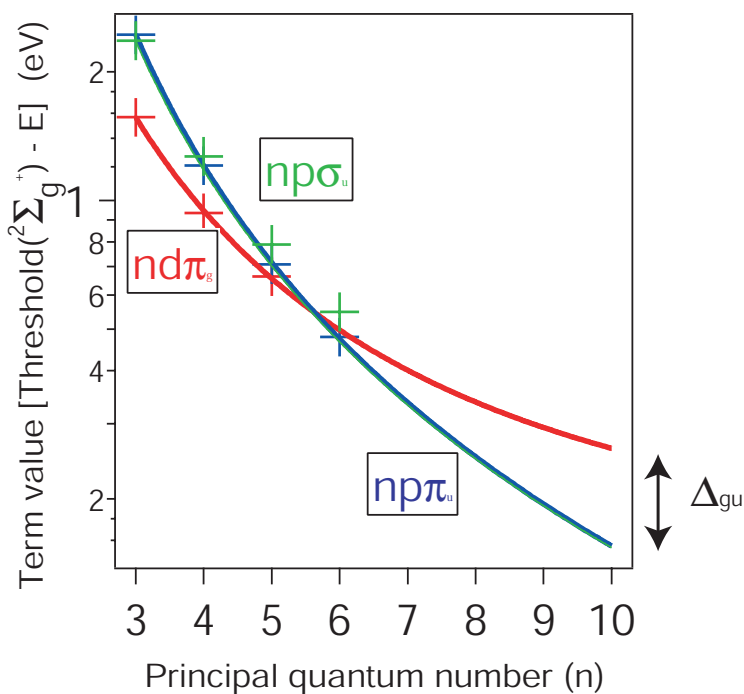


図 2.8  $C_2H_2$  の各 Rydberg 状態の項値



### 2.5.2 内殻-Rydberg 状態の強度分布

多電子系の Rydberg 状態の励起エネルギーに関しては、主量子数  $n$  ではなく、有効主量子数  $\nu = n - \mu$  が、良い量子数になっている。付録で考察している様に、強度に関しても、有効主量子数が良い量子数になっており、強度は概ね  $\nu^{-3}$  に比例すると考えられる。そこで、図 2.9 と図 2.10 にそれぞれ、本研究で測定した、窒素とアセチレンの ARPIS の各 Rydberg 状態の強度を横軸  $\nu^{-3}$  でプロットして確かめた。但し、アセチレンの  $3p\sigma_u$  Rydberg 状態に関しては、前節での、ピーク分割の結果より、 $3\sigma_u^*$  価電子状態からの寄与を差し引いた値を用いている。図 2.9 の窒素の Rydberg 状態の強度の  $\nu$  依存性を見ると、予想通り、Rydberg 状態の強度についても有効主量子数  $\nu^{-3}$  が良い量子数になっている事が確かめられた。また、アセチレンについても図 2.10 に示した様に、 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態以外の Rydberg 状態は、ほぼ直線に乗っていた。このことから、 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態は、価電子状態との混合が大きいと考えられる。

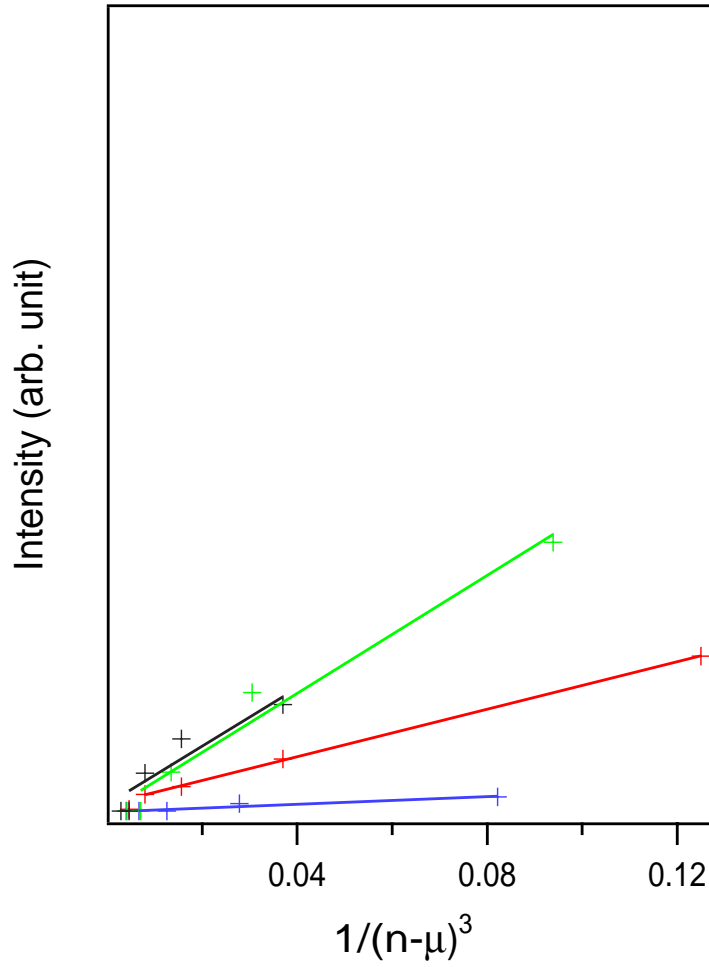


図 2.9 N<sub>2</sub> の内殻-Rydberg 状態の強度。横軸は有効主量子数の 3 乗分の 1。赤、青、緑、黒はそれぞれ、ns $\sigma_g$  系列、np $\sigma_u$  系列、np $\pi_u$  系列、nd $\pi_g$  系列に対応している。

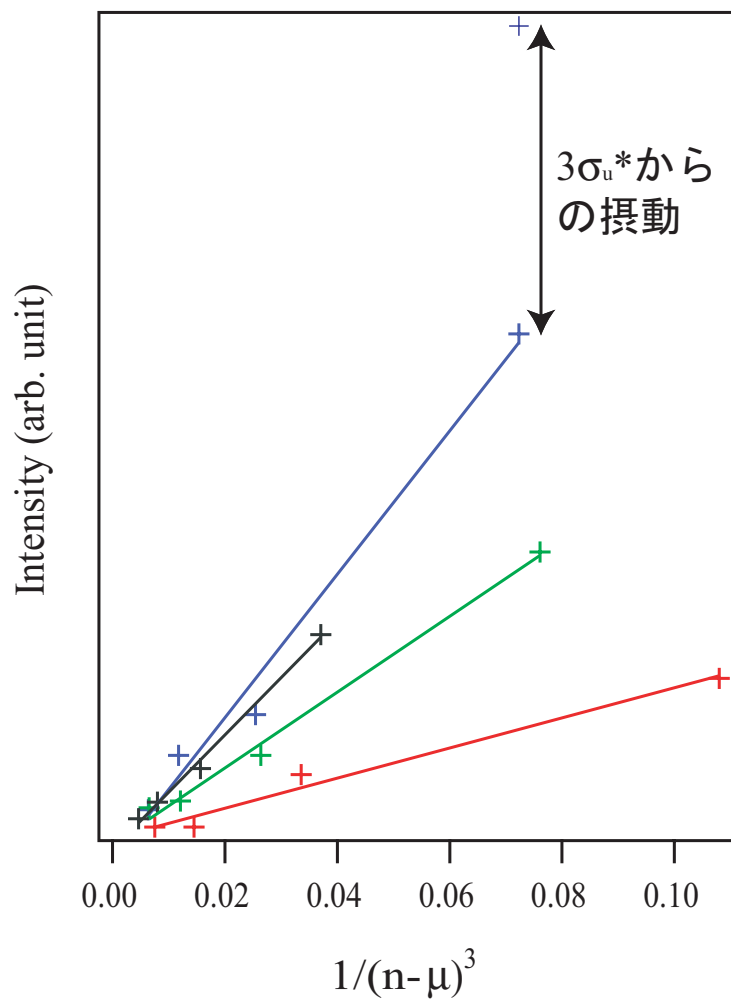


図 2.10  $C_2H_2$  の内殻-Rydberg 状態の強度。横軸は有効主量子数の 3 乗分の 1。赤、青、緑、黒はそれぞれ、 $ns\sigma_g$  系列、 $np\sigma_u$  系列、 $np\pi_u$  系列、 $nd\pi_g$  系列に対応している。

### 2.5.3 振電相互作用

ここからは、3s,3p Rydberg 領域の複雑な振動構造について順に議論して行く。まず、図 2.11 に、3s,3p Rydberg 領域のアセチレンの ARPIS を示す。3p $\pi_u$  Rydberg 状態では、近傍に混合する状態が無い為、光電子スペクトルと同様に C-C 対称伸縮モード ( $\nu_2$ ) のみが明瞭に観測されている。そこで、3p $\pi_u$  Rydberg 状態のピークを Voigt 関数で fitting することで、この測定における装置関数と、この状態の自然幅を見積った。その結果、自然幅に相当する Lorentz 幅が 90 meV(FWHM) で、装置関数に相当する Gauss 幅が 30 meV(FWHM) 程度であった。このことから、設定通りの 10000 程度の分解能が達成されていることが確認された。そこで、これ以降の解析では、この装置関数の値を既知定数として用いた。Rydberg 状態は、ion core を点電荷として感じる水素様の状態と考えられるので、ポテンシャル曲面の形状はイオンの基底状態と類似した物になり、異なる Rydberg 状態でもあまり変わらないと考えられる。ところが、3p $\pi_u$  Rydberg 状態と、エネルギー的に近く、同じ原子軌道からなる Rydberg 状態 3p $\sigma_u$  を比較すると、明らかに異なった振動構造になっていることが判る。3p $\sigma_u$  Rydberg 状態を Voigt 関数で fitting してピーク分割したところ、 $\nu_2$  モード以外に振動の間隔は 390 meV モードが誘起されている事が判った。これは、3p $\sigma_u$  と同じ対称性の C-H 反結合性の価電子励起状態 3 $\sigma_u^*$  からの摂動で誘起された C-H 対称伸縮振動モード ( $\nu_1$ ) であると考えられる。 $\nu_1$  モードの強度の由来を調べる為に、3p $\sigma_u$  状態と 3p $\pi_u$  状態の  $\nu_2$  モードの  $\nu_2=1$  と  $\nu_2=2$  の強度比を比較すると  $2\nu_2/\nu_2$  は、3p $\sigma_u$  状態と 3p $\pi_u$  状態で、それぞれ 0.27 と 0.26 で殆ど同じになった。この結果から、3p $\sigma_u$  の  $\nu_1$  モードは、 $\nu_2$  モードとは独立に 3 $\sigma_u^*$  価電子状態から強度を貰って誘起されていると考えられる。

次に、3s $\sigma_g$  Rydberg 状態と 3 $\sigma_u^*$  価電子状態が重なった領域に着目する。足立らは、ARPIS で 3s $\sigma_g$  Rydberg 状態と 3 $\sigma_u^*$  価電子状態が、この領域で重なっていることを明らかにした。更に、Piancastelli ら [16] は、部分イオン収量スペクトルによって低エネルギー

ギー側は  $3s\sigma_g$  Rydberg 状態が支配的で、高エネルギー側は  $3\sigma_u^*$  価電子状態が支配的であることを示した。今回、高分解能で統計の良い ARPIS のデータが得られたので、これらの二つの状態での振動ダイナミクスの議論を行った。まずは、これらの二つの状態の寄与を分離する為に、以下の様な二つの仮定を用いた。一つ目は、これらの二つの状態は、g-u 対称性が異なる為、混合しないと言う仮定である。二つ目の仮定は、 $3s\sigma_g$  Rydberg 状態は、近くに混合する状態が無いので、 $3p\pi_u$  状態と同じ振動構造を持っていると言う仮定である。これらの仮定の下で解析したところ、図 2.11 に破線で示した様に、 $3s\sigma_g$  (黒) と  $3\sigma_u^*$  (緑) の寄与を分離することが出来た。 $3\sigma_u^*$  価電子状態では、380meV 程の C-H 対称伸縮モード ( $\nu_1$ ) が誘起されていて、このことは、この状態が、C-H 反結合性であるという事と辻褃が合っている。

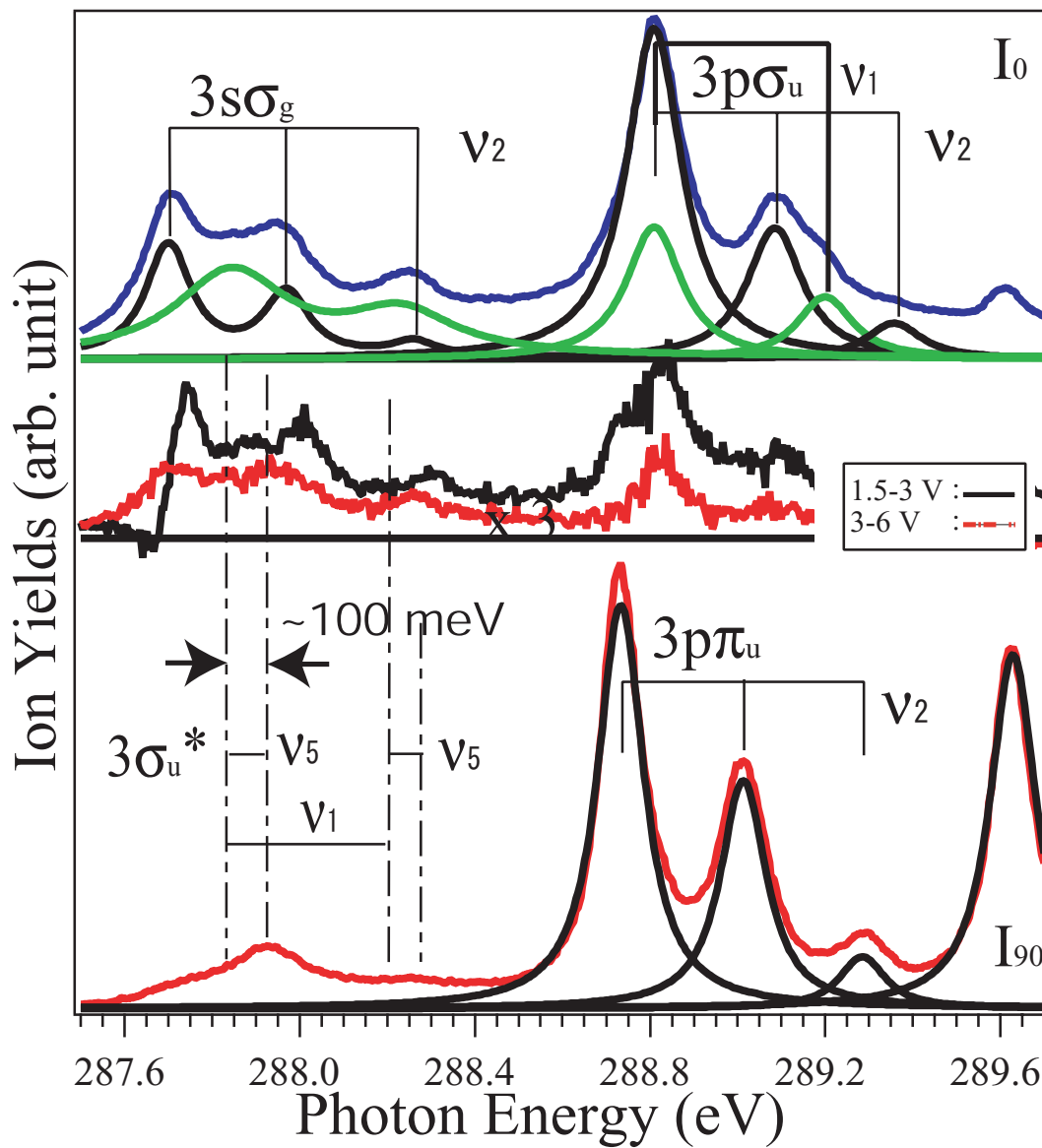


図 2.11 アセチレンの 3s,3p Rydberg 領域の ARPIS(上下) と、追い返し電場依存性(中)。 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_5$  は、それぞれ、C-H 対称伸縮モード、C-C 対称伸縮モード、cis 変角振動モード。

図 2.11 の  $90^\circ$  方向のスペクトルを見ると、 $3s\sigma_g$  と  $3\sigma_u^*$  が重なる領域で、これらの二つの状態は共に  $\Sigma$  対称性であるのに、垂直方向でも構造が観測されている事が判る。本来、アセチレンは直線構造で縮退の無い  $\sigma^*$  軌道への励起では曲がらない。その為、Axial-recoil 近似が成り立っている条件では解離イオンは入射光の電気ベクトルに対して  $0^\circ$  方向だけで観測される筈である。 $90^\circ$  方向のスペクトルの構造が、 $0^\circ$  方向での  $3\sigma_u^*$  の構造と同様に幅広になっていることから、 $90^\circ$  方向で観測された構造は  $3\sigma_u^*$  価電子励起状態であると考えられる。 $\Sigma$  成分が  $90^\circ$  方向で観測される理由としては、変角振動モードを持つ、 $\Pi$  対称性の状態との混合が考えられる。 $0^\circ$  方向での fitting の結果と  $90^\circ$  方向の成分のピーク位置をみると、100 meV 程度、 $90^\circ$  方向の成分の方が高エネルギー側に観測されている。このエネルギー差は変角振動のエネルギーに対応していると考えられる。実際、変角振動モードを持つ状態は 2 eV 下に強度の大きい  $\pi^*$  状態があり、この状態との混合が考えられる。アセチレンは、4 原子分子なので、変角振動には trans と cis の変角モードがある。そこで、電子状態と振動モードの対称性を考慮すると、 $\sigma_u^*$  状態は cis 変角振動 ( $\pi_u$ ) を奇数量子介してのみ  $\pi_g^*$  状態と混合し得ることが判った。同じ事を、静的な屈曲して対称性の崩れた状態で考える。表 2.5.3 に、アセチレンが屈曲したときに、それぞれの電子状態の対称性がどの様になるのかを示した。この表からも、 $3\sigma_u^*$  状態は、cis 屈曲構造でのみ、 $1\pi_g^*$  状態と混合し得る事が判る。以上の考察より、 $90^\circ$  方向の成分は  $3\sigma_u^*$  価電子状態が  $\nu_5$  (cis) モードを介して  $1\pi_g^*$  から強度を借りてイオンを放出したものであることが判った。

表 2.1 C1s - 3s, 3p Rydberg 領域の振動プロファイル。3p $\pi_u$  の  $\nu=0$  の強度を 1 とした。

Mode	3p $\pi_u$	3p $\sigma_u$	3s $\sigma_g$
$\nu=0$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$
$\nu_2$	1	1.198	0.54
$\nu_1$	0.662	0	0.357
$2\nu_2$	0.173 (0.26 $\nu_2$ )	0.563	0
Total	1.835	5.064	0.99



表 2.2 アセチレン分子の屈曲による電子状態の対称性の変化

Linear	cis	trans
$\sigma_g$	$A_1$	$A_g$
$\sigma_u$	$B_1$	$B_u$
$\pi_g$	$B_1, A_2$	$A_g, B_g$
$\pi_u$	$A_1, B_2$	$A_u, B_u$

#### 2.5.4 角度分解イオン収量スペクトルの阻止電場依存性

これまでの議論で、 $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態の寄与をピーク分割で分離することが出来たが、fitting による不確かさが考えられるので、出来れば実験的に確かめたい。そこで、本研究では、イオン検出器の追い返し電場を変える事で、差スペクトルを測定し実験的に  $3s\sigma_g$  と  $3\sigma_u^*$  の寄与を分離することを試みた。図 2.12 に示した様に、追い返し電場を大きくした場合、運動エネルギーの大きなイオンだけが選択的に観測され、解離イオンの運動エネルギーを選別することが出来る。特に、アセチレンは水素と水素の 12 倍の質量を持つ炭素から構成されているので、運動エネルギーを選別することで、概ね、解離イオン種を選別することができると考えられる。また、解離性の価電子状態等がある場合には、解離イオン種は励起状態の結合性等の性質を反映していると期待されるので、このことを利用して、 $3s\sigma_g$  と  $3\sigma_u^*$  が分離出来ると考えた。

内殻励起された分子の多くは、Auger 様二電子過等を経て解離イオンを放出する。ARPIS では、追い返し電場を変えても解離イオン種を一意的に指定する事は出来ないが、大雑把な傾向は予想できる。下の表 2.3 に、アセチレンを内殻励起したとき予想される解離イオンと、C-C 結合軸に対しての解離イオンの検出される方向と、追い返し電場に対する傾向を示す。平行遷移 ( $\Sigma \rightarrow \Sigma$ ) の場合、表 2.3 の  $0^\circ$  と  $90^\circ$  は、ARPIS の  $0^\circ$  と  $90^\circ$  に対応している。C-C 結合が切れるものは基本的に  $0^\circ$  方向で観測される。但し、炭素を含

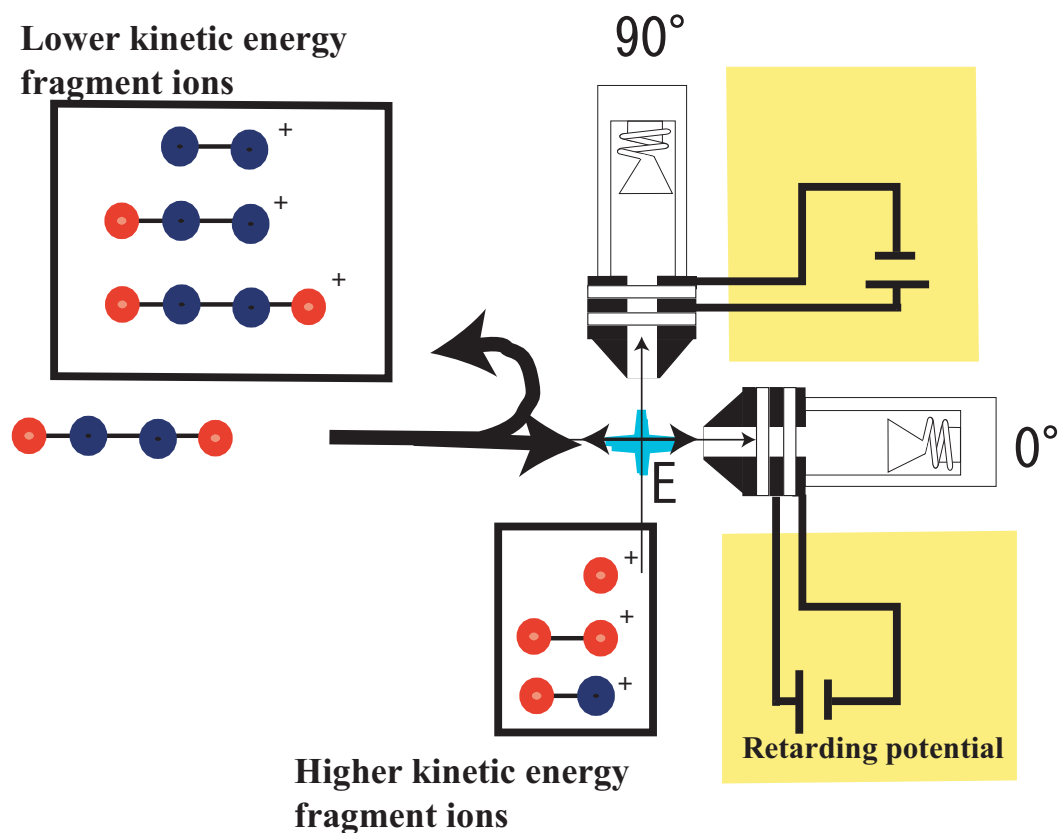


図 2.12 ARPIS の追い返し電場依存性によるイオン種選別の概念図

んだフラグメントイオンは質量が大きい為、分配される運動エネルギーが、小さく追い返し電場を大きくすると観測されなくなる。一方、炭素を含まないフラグメントイオンは、質量が小さく、分配される運動エネルギーが大きいので追い返し電場を大きくしても観測される。また、 $\text{CH}_2^+$  と  $\text{C}_2^+$  と  $\text{H}_2^+$  は屈曲構造や構造異性体を介してのみ観測されるフラグメントイオンである。ここでは、追い返し電場を変える事で、炭素を含む物と含まない物を区別する事を考えている。

図 2.11 の中程に黒と赤で示しているのは、ARPIS の  $0^\circ$  方向で観測された成分を追い返し電場毎に差をとった物である。強度については、価電子状態の影響のない、 $4p\pi_g$  Rydberg 状態の強度で規格化してある。黒で示しているのは、追い返し電場 1.5 V の物から 3 V の物を差し引いた物で、運動エネルギーの比較的小さい解離イオンのスペクトル

表 2.3 アセチレンの内殻励起後に出てくると思われる fragment ion

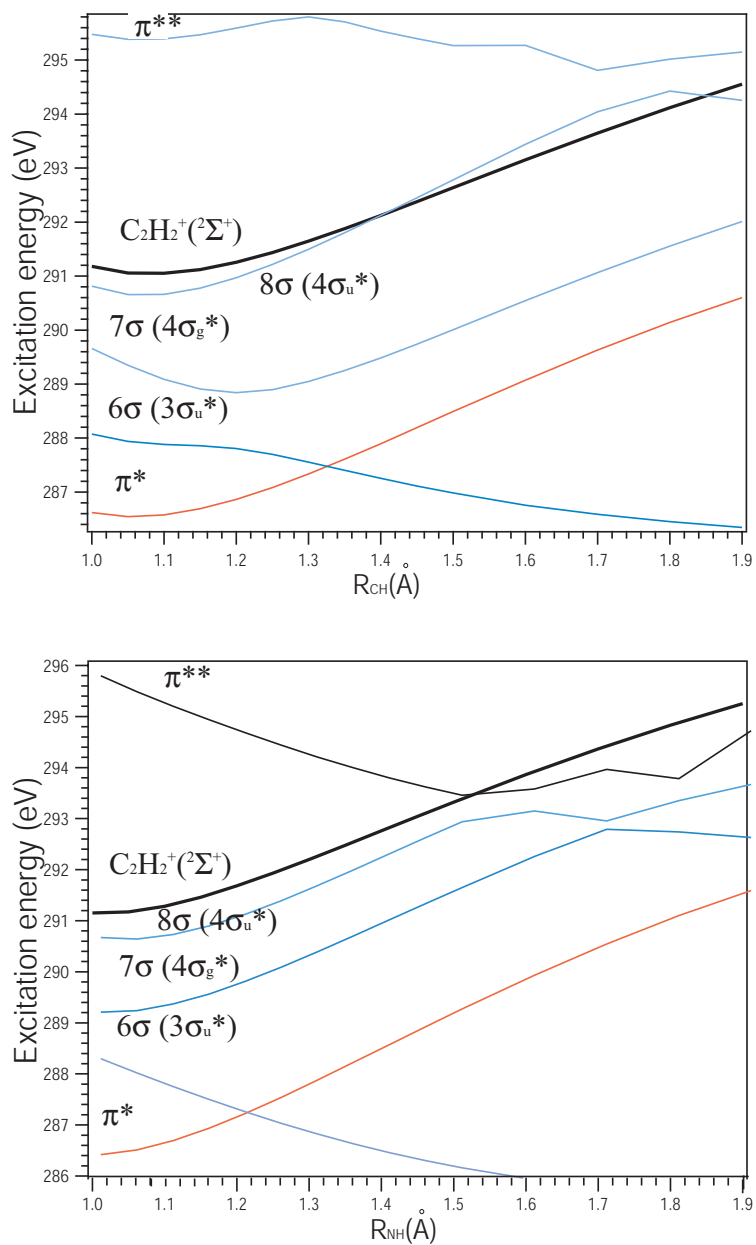
	0 degree	90 degree	追い返し電場大
$C^{2+}$	△	×	△
$C^+$	○	×	△
$CH^+$	○	×	△
$CH_2^+$	△	×	△
$C_2^+$	×	○	×
$C_2H^+$	△	×	×
$C_2H_2^+$	×	×	×
$H^+$	○	○	○
$H_2^+$	△	△	△

○ 観測される。△ 強度は弱いだが、観測され得る。× 観測されない。

に対応している。一方、赤で示した方は、3 V の物から 6 V の物を差し引いたスペクトルで、比較的運動エネルギーの大きなイオンのスペクトルに対応している。アセチレンでイオンの運動エネルギーを選別して差が出た場合、運動エネルギーの比較的大きい物は、質量の小さい水素イオンを主に検出された物であると考えられる。実際、これらを比べると明らかな違いが見られる。まず、黒で示した運動エネルギーの小さい方は Rydberg 状態で特徴的なシャープな構造が見られることから、Rydberg 状態の成分が支配的であるとされる。一方、赤で示した運動エネルギーの大きい方は、幅広な構造で、運動エネルギーの大きいイオンのスペクトルで強く観測されていることから、C-H 反結合性の  $3\sigma_u^*$  価電子状態から放出される  $H^+$  イオンが支配的であるとされる。また、 $90^\circ$  方向で観測される  $3\sigma_u^*$  のピークを見ると、ピーク的位置が差スペクトルのピーク一致している。このことから、追い返し電場依存性の結果分離された成分が、 $3\sigma_u^*$  である事が確認された。また、この結果から、前節で行った fitting に基づいた議論の妥当性も確認できた。

### 2.5.5 $3\sigma_u^*$ 価電子励起状態

$3\sigma_u^*$  価電子状態は、電気ベクトルに対して  $0^\circ$  方向だけでなく  $90^\circ$  方向でも観測されている。これまでの議論で、これは  $3\sigma_u^*$  価電子状態が cis 変角振動モード ( $\nu_5$ ) を介して強度の大きい  $\pi_g^*$  状態と混合する為であることが判った。ここでは、 $90^\circ$  方向で観測されるダイナミクスをもう少し詳細に議論する為、最も簡単な等価内殻近似 ( $Z+1$ ) を用い計算した、アセチレンの内殻励起状態のポテンシャルを用いて議論する。等価内殻近似とは、内殻励起された原子を原子番号  $Z$  が一つ大きな原子で置き換える近似法である。従って、アセチレン (HCCH) の内殻励起状態は、HCNH に置き換えて考えられる。この場合は、反転対称性が崩れるので、等核二原子分子やアセチレンの様な対称な分子の g-u 対称性を扱うことは出来ないが、大まかに電子状態の特徴を調べるのには、依然として有力な手段であると考えられる。図 2.13 に等価内殻近似でのアセチレン内殻励起状態の C-H と N-H のそれぞれの結合長の変化に対するポテンシャルカーブを示す。この計算結果は、MOLPRO program package[19] を用いて CASSCF-MRCI 法で計算した物である。計算に用いた基底系は vtz 基底系で、サイズ一貫性を満たす為に、Davidson 補正も含めた。縦軸のエネルギーは、炭素 1s のイオン化閾値 (実験値) に合わせている。

図 2.13 アセチレンの  $Z+1$  近似での内殻励起状態のポテンシャルカーブ

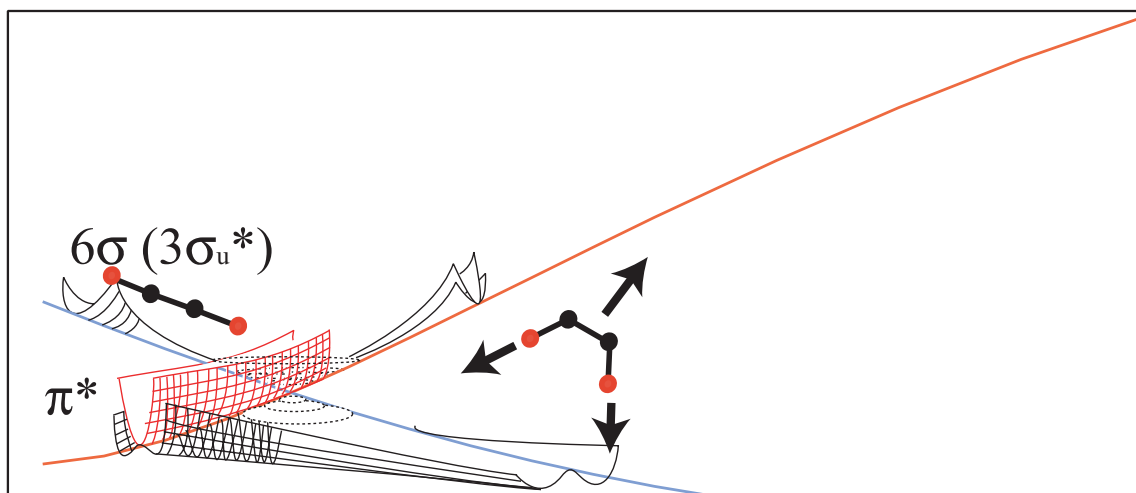


図 2.14 Conical intersection

図 2.13 に示した様に、核間距離が離れたところ ( $1.2\text{-}1.4\text{\AA}$ ) で  $1\pi_g^*$  励起状態と  $3\sigma_u^*$  励起状態のポテンシャルは交差する。但し、直線構造では、対称性が異なる為、これらの状態は混合しない。 $\Pi$  対称性の状態は、Renner-Teller 効果によって cis 又は trans 型に曲がった安定構造を持つ。ここまでの議論で、 $3\sigma_u^*$  価電子状態と  $1\pi_g^*$  価電子状態は  $\text{cis}(\nu_5)$  モードを介してのみ混合することが判っている。交差近傍では、これら二つの状態のエネルギーは非常に近接していて、cis モードを介すと、これらの状態は共に  $b_1$  対称性になって縮退し、擬 Jahn-Teller 分裂により安定化し、conical intersection を形成する。conical intersection の形状は、図 2.14 の様になっていると考えられ、その為、 $3\sigma_u^*$  状態の一部は、conical intersection を通過して屈曲構造のまま解離すると考えられる。

垂直方向に放出されるイオン種としては、三体解離による  $\text{H}^+$  と二体解離による  $\text{H}_2^+$  が考えられるが、 $\text{H}_2^+$  の収量は Piancastelli<sup>16</sup> らの部分イオン収量スペクトルを見る限り非常に少ない。しかし、姫路工業大学<sup>18</sup> の名越氏らによる運動量同時計測法による測定では、 $\pi_g^*$  励起状態では cis 変角モードから放出された、 $\text{H}_2^+$  イオンが僅かながら検出されている。

### 2.5.6 高 Rydberg 領域

ここまでの議論で、実験データの解析からアセチレンの 3s,3p Rydberg 領域については、よく説明する事が出来た。しかし、3s,3p よりも上の Rydberg 状態では、多くの強度の小さい状態が重なっている為、価電子状態との混合や振電相互作用については未知な部分が多い。ところが、図 2.15 を見ると、イオン化閾値近傍では、追いつき電場に対して正の依存性が見られる。さらに、 $np\sigma_u$  系列の Rydberg 状態と  $np\pi_u$  系列を比較すると、 $n=3, n=4$  では、エネルギーが殆ど同じであるが、 $n \geq 5$  では、 $np\sigma_u$  と  $np\pi_u$  とアサインされている状態のエネルギーが大きく異なる等の異常が観測されており興味を持たれる。ところが、この領域は多くの状態が重なっている為、分解能を上げてこれ以上データの質を上げる事は難しい。そこで、理論計算の助けを借りる事を考えた。しかし、一般に、Rydberg 状態や、イオン化閾値近傍の連続状態と重なっている領域では、束縛状態でも、連続状態の寄与をバランスよく取り込まなければならない為、これまでの方法では信頼性の高い計算をすることは難しい。そこで、連続状態の効果を取り込んで、Rydberg 状態の計算が出来る R-matrix/MQDT 法を用いた計算を行おうと考えている。この方法では、任意の励起エネルギーでの量子欠損の値を計算から求めることが出来るので、この量子欠損の値の変化から、Rydberg-valence 混合を評価する事が出来る。R-matrix/MQDT 法の詳細と、アセチレンの計算の現状については、付録に掲載する。

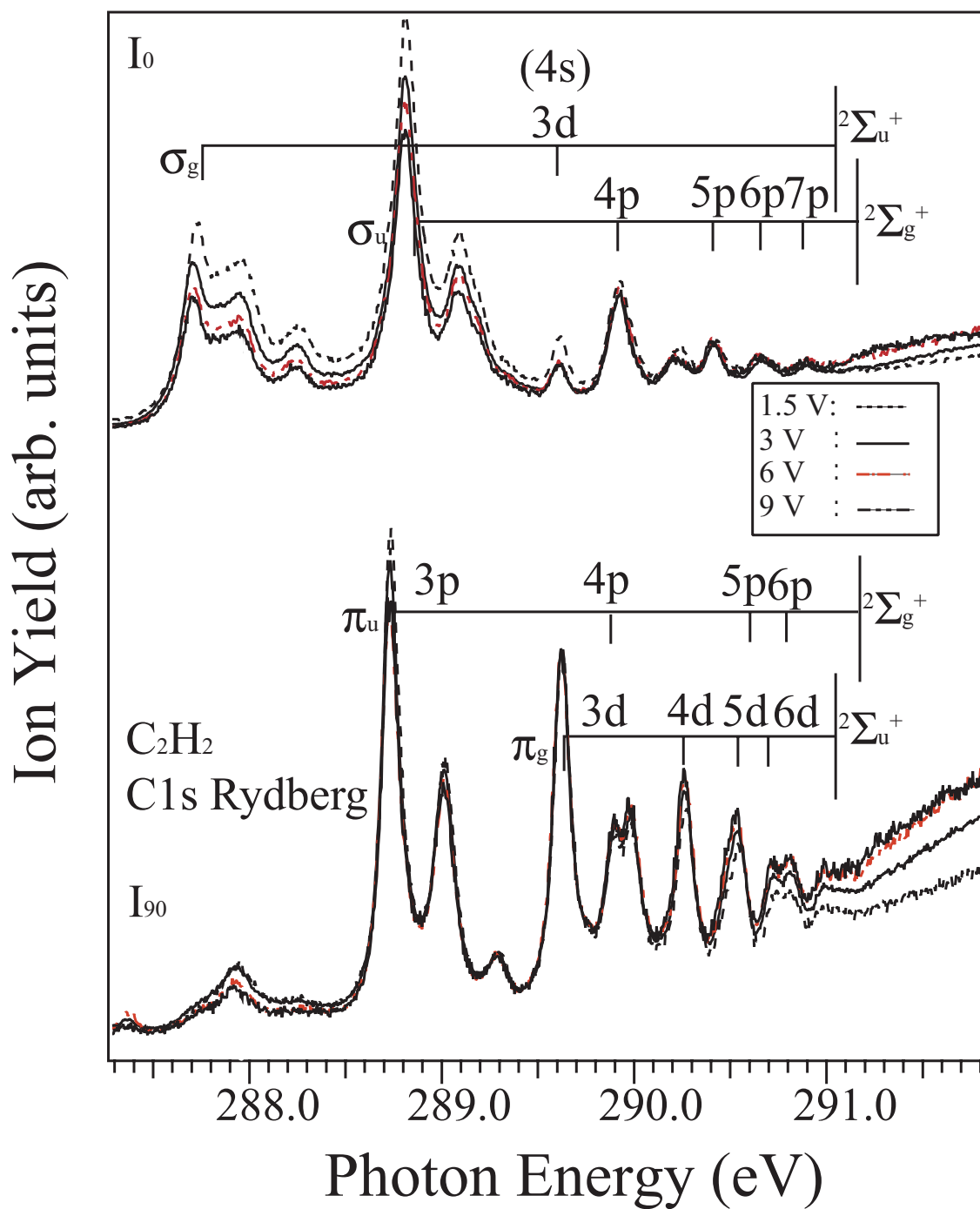


図 2.15  $C_2H_2$  の炭素 1s→Rydberg 領域全域の角度分解イオン収量スペクトルの  
追いつき電場依存性。上が  $0^\circ$  方向、下が  $90^\circ$  方向



## 2.6 まとめ

角度分解イオン収量法 (ARPIS) では、 $\sigma$  と  $\pi$  の対称性を分離する事が出来る。また今回の測定対象は Rydberg 状態で束縛状態なので、選択則より  $g \rightarrow u$  と  $u \rightarrow g$  の遷移のみが許容である。その為、ARPIS を内殻-Rydberg 励起状態に適用すると、これらの異なる対称性の状態との重なりを解く事が出来る。その為、励起エネルギーが精密に求まり、振動構造も明瞭に観測される。そこで、本研究では、内殻準位の  $g$ - $u$  分裂と、Rydberg 状態の振電相互作用に着目して研究を行った。

これまで、内殻準位での  $g$ - $u$  分裂を観測した物として、XPS での  $1s$  イオン化の物が有ったが、これらは、 $g$ - $u$  の状態や振動が複雑に重なったスペクトルであった。一方、ARPIS ではこれらの重なりを解く事が出来るので、より高精度で  $g$ - $u$  分裂を決定できる可能性がある。そこで、今回、価電子領域のイオン化閾値と同様に、Rydberg 状態の外挿で内殻準位での  $g$ - $u$  分裂を決定する試みを行った。その結果、窒素とアセチレンでそれぞれ、109 meV と 129 meV の大きさの  $g$ - $u$  分裂を決定する事が出来た。この大きさは、これまでに XPS で測定された値と、ほぼ同程度であった。精度に関しては、XPS での結果に及ばなかったが、この方法では、重なった  $g$ - $u$  の状態をピーク分割で分ける事による不確かさが無い等の利点もあり、一概にどちらが優れているとは言えない。

振電相互作用については、 $3s\sigma_g/3\sigma_u^*$ 、 $3p\sigma_u$  状態での振電相互作用の詳細を明らかにする事が出来た。振電相互作用の無い  $3p\pi_u$  Rydberg 状態では XPS と同様に、C-C 対称伸縮モード ( $\nu_2$ ) のみが観測されている。通常、Rydberg 状態のポテンシャルは系列や主量子数が異なっても類似した物になると考えられるが、同じ原子軌道からなる Rydberg 状態、 $3p\sigma_u$  状態の振動構造をピーク分割して調べたところ、 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態では、同じ対称性の C-H 反結合性の価電子状態  $3\sigma_u$  からの摂動を受けて、C-C 対称伸縮モード ( $\nu_2$ ) に加え、C-H 対称伸縮モード ( $\nu_1$ ) が誘起されている事が判った。また、 $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態が重なった領域について、これらの状態は対称性が異なる為、混合し

ないと仮定してピーク分割を行ったところ、垂直方向に観測されている成分は、 $3\sigma_u^*$  価電子状態が、2 eV 下の  $1\pi_g$  状態と cis 変角振動を介して混合した結果、垂直方向に放出された物である事が判った。この事を実験的に確かめる為に、イオン検出器の追いつき電場依存性を調べた。その結果、ピーク分割で  $3\sigma_u^*$  価電子状態とされた部分では、高エネルギー解離種（主に水素イオン）が多くなっており、この価電子状態が C-H 反結合性である事と辻褃が合っていた。

## 第3章

# OCS の内殻共鳴光電子ダイナミクス

本章の内容は、

S. Masuda, T. Hatsui, N. Kosugi, *J. Electron Spectr.* 137-140 (2004), 351-

355

として発表。

## 概要

OCS の基底状態の電子配置は  $(core)^{14}(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(2\pi)^4(9\sigma)^2(3\pi)^4$  となっている。OCS 分子のイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴で、共鳴光電子スペクトルを測定したところ、価電子イオン化状態  $B(^2\Sigma)$  と  $C(^2\Sigma)$  の間に通常の光電子スペクトルでは観測されない3つのサテライト構造が新たに観測された。この結果を理論計算の結果と比較したところ、これらの状態は  $3\pi$  軌道の電子がイオン化されるときに、同時に別の  $3\pi$  電子が  $4\pi^*$  軌道に励起された、3つの空軌道を持つ電子配置  $(3\pi)^2(4\pi^*)^1$  のサテライト  $^4\Pi, ^2\Pi$  と  $^2\Phi$  状態であると同定された。スピン禁制の  $^4\Pi$  状態への遷移は、中間状態の  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起状態でのスピン軌道相互作用による強い一重項-三重項混合によって引き起こされた物であると考えられる。観測されたサテライトの強度傾向を理解するために、中間状態の  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起状態からイオン化終状態への、共鳴 Auger 過程の行列要素を求めて議論した。

### 3.1 序

光電子分光法は、これまで様々な系で一電子モデルでのエネルギー準位を調べる為に用いられてきた。ところが、実際の価電子領域の光電子スペクトルを見ると、20eV 付近までの束縛エネルギーの小さい領域では、一電子軌道からのイオン化に一つ一つに対応する主線が主に観測されているが、20 eV よりも深い領域では、電子相関や緩和の効果で、主線に加え一電子モデルでは表現できない shake-up 状態等の多電子効果によるサテライト構造が多く観測されている。この領域では一電子軌道からのイオン化の強度は、電子相関の効果で、多くのサテライトに再分配される為、そもそも主線とサテライトの区別自体が明確ではない。通常、このような多電子過程によるサテライトは、価電子の一電子軌道からのイオン化に対応する主線よりも高エネルギー領域で観測される事が多いのだが、本研究で着目した  $CS_2$  や OCS 等の分子では、電子相関の効果が強い為、多電子効果によるサテライト構造が低束縛エネルギー領域でも観測されている。その為、多電子効果を考える

良い例として注目されてきた。図 3.1 に Baltzer ら [33] が測定した  $\text{CS}_2$  の He II 共鳴線による高分解能の光電子スペクトルを示す。このスペクトルを見ると  $\text{CS}_2$  では比較的束縛エネルギーが小さい領域でも、1(14 eV),1'(15 eV),2(17 eV) と番号付けされたサテライトが観測されている事が判る。Schirmer ら [34] は、 $\text{CS}_2$  の光電子スペクトルを多体グリーン関数による 2ph-TDA 法の計算結果と併せて解析し、束縛エネルギーが 14 eV 付近と 17 eV 付近で観測されているサテライトは、 $2\pi_u$  軌道からのイオン化に対応する A 状態から電子相関の効果で強度を貰った  $(2\pi_g)^{-2}(3\pi_u^*)^1$  の電子配置を持つサテライト状態である事を示した。Baltzer ら [33] は、高分解能電子アナライザーを用いて、He I, He II と放射光のそれぞれの光源で高分解能光電子スペクトルを測定し、新たに 15 eV 付近にも微弱なサテライトを発見した。また、最近の理論的な研究としては、江原らが、SAC-CI general-R 法を用いて、 $\text{CS}_2$  と  $\text{OCS}$  について価電子領域全域での光電子スペクトルのシミュレーションを行った物が挙げられる [38]。この結果は観測スペクトルを良く再現していて、サテライトについても、詳細且つ定量的な同定が出来ている。また、 $\text{OCS}$  では C バンドより下にこれまでに観測されていない  $^2\Pi$  のサテライトバンドの存在を予測している。

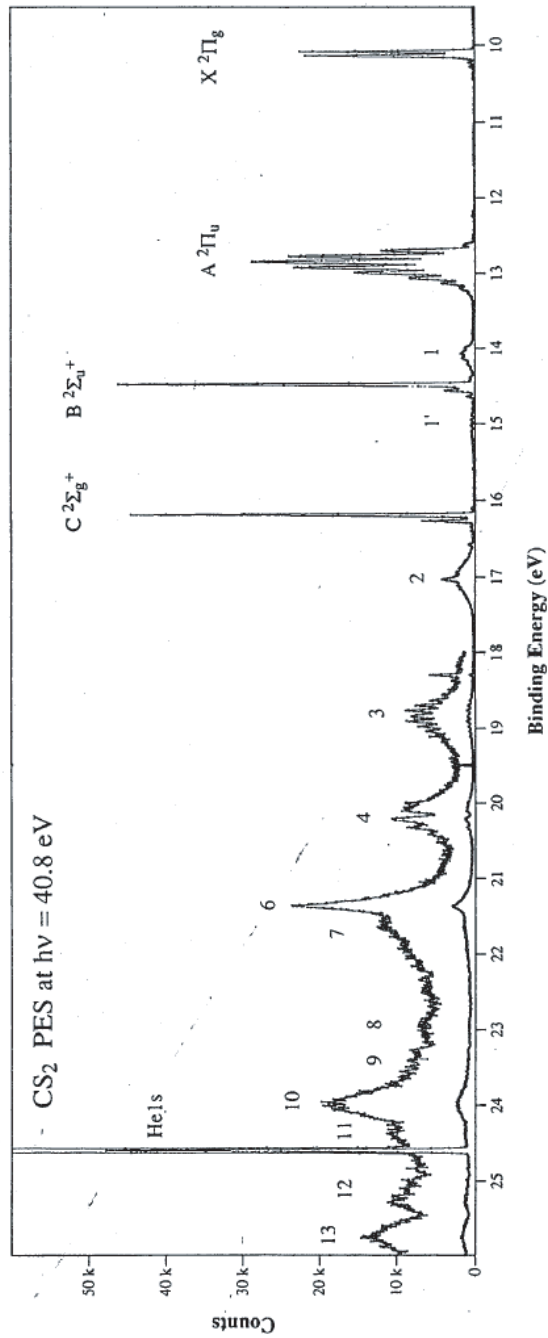


Fig. 5. The complete photoelectron spectrum of CS<sub>2</sub> excited with HeII  $\alpha$  radiation at 40.8 eV. The narrow peak at 17 eV is the He 1s line induced with HeII  $\beta$  radiation and the narrow line at 18.2 eV is the C 2 $\Sigma_g^+$  ( $\nu = 0$ ) line excited with 320 Å radiation.

図 3.1 CS<sub>2</sub> の He II 共鳴線による高分解能光電子スペクトル [33]

通常の、非共鳴の光電子スペクトルでもサテライトは観測されるが、主線と比べて強度が小さく、多くの状態が密集している為、詳細な議論をする事は一般に困難である。近年、励起エネルギーを自由に選別出来る放射光を利用した光電子分光が可能になり、種々の分光法が開発されている。本研究では、この様な分光法の一つである共鳴光電子分光法を OCS 分子のイオウ 2p 励起に適用し以下の研究を遂行した。共鳴光電子分光法は、入射光のエネルギーを共鳴エネルギーに選ぶ事で、中間状態を経て Auger 様二電子脱励起過程で放出される電子の運動エネルギーを測定する方法である。あるイオン化終状態へのイオン化ポテンシャルを IP とすると、エネルギー保存則より、放出電子の運動エネルギー  $K$  は、 $K=h\nu-IP$  となる。光のエネルギーは判っているので、通常の光電子スペクトルと同様にイオン化ポテンシャルを得る事が出来る。

共鳴光電子放出過程は、内殻電子が共鳴により、非占有軌道に励起され、この内殻励起中間状態からの Auger 様の二電子遷移により光電子を放出する過程である。その為、以前は、内殻励起過程と、脱励起過程を二段階に分けて考えられていた。しかし、近年の研究により、この描像では扱いきれなく、一段階の散乱過程として考えなければ理解できない現象があることが判って来た。このことは、Kivimäki らによって、内殻励起状態の寿命幅よりも狭い線幅の励起光を用いた場合、原子の共鳴光電子 (Auger) スペクトルの線幅が、内殻励起状態の自然幅よりも狭くなる事により初めて示された [24]。分子についても、これまで多くの実験や理論の研究が行われてきた。分子の場合は、原子とは異なり、振動の自由度があるので、共鳴光電子スペクトルには、内殻励起中間状態の核ダイナミクス効果が現れる。また、共鳴チャンネルと直接イオン化チャンネルとの干渉の効果も明らかになっている [25-30]。

内殻励起中間状態からの Auger 様二電子過程には、励起電子が脱励起に関与する場合と関与しない場合がある。前者は独立電子近似で云う所の participator Auger に対応しており、この過程で生成されるイオン化終状態は非共鳴の光電子スペクトルの主線と同じ物になる。一方、後者は spectator Auger に対応しており、イオン化終状態は shake-up

サテライトに対応している。その為、共鳴光電子スペクトルでは、特定の軌道に励起されたサテライトが強調される。また、中間状態を経る場合では、直接イオン化の場合と選択則が異なるので、直接イオン化では、非常に微弱若しくは観測されないサテライトが観測され得る。その為、価電子イオン化における電子相関という観点でも興味を持たれている。例えば、CO の  $C1s$  から  $2\pi^*$  への励起に共鳴した光電子スペクトルのサテライト構造では、明瞭な中間状態の振動レベル依存性が観測されている。この振動レベル依存性の解釈を非共鳴の光電子スペクトルでは禁制の  ${}^2\Delta$  対称性の shake-up 状態が存在する為であるという理由で説明している [27]。

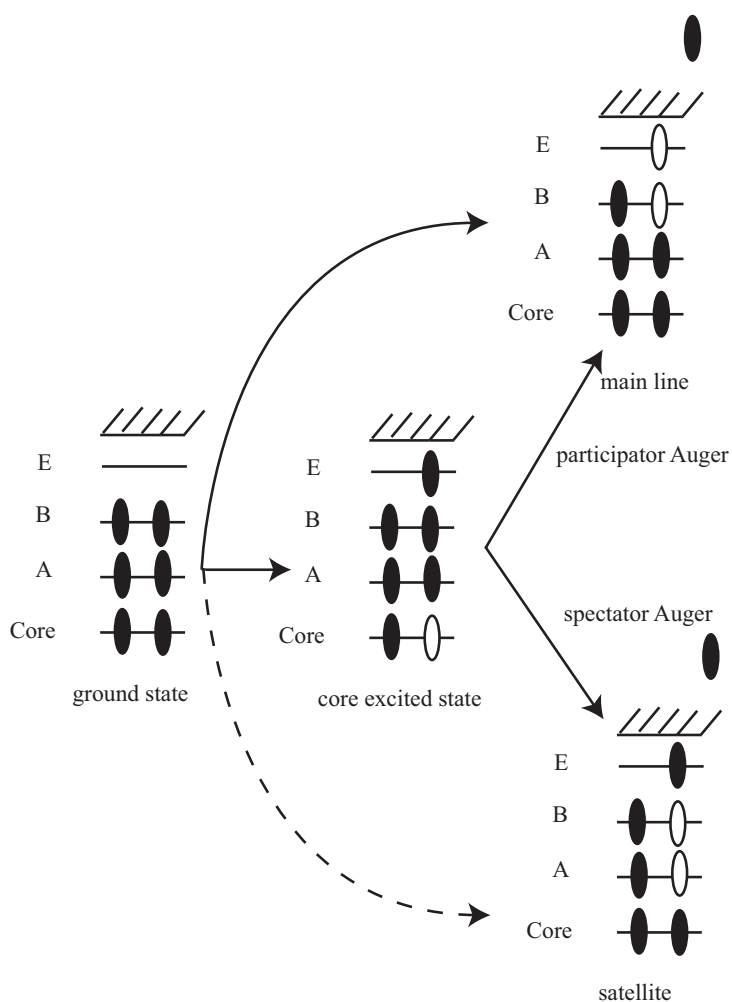


図 3.2 内殻励起状態からの Auger 様二電子脱励起過程



本研究で着目する、イオウの 2p 内殻励起共鳴での光電子スペクトルでは、2p 内殻ホールのスピン軌道相互作用が強い為、内殻励起中間状態では一重項状態に三重項状態が混合する。その為、CS<sub>2</sub> 分子のイオウ 2p→3π<sub>u</sub> 共鳴での光電子スペクトルでは、二重項のサテライトに加え、スピン禁制の四重項のサテライトが観測されている [31]。図 3.3 に初井らが、測定した CS<sub>2</sub> の 2p→3π<sub>u</sub><sup>\*</sup> 共鳴での共鳴光電子スペクトルを示す。A(<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>), B(<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub>), C(<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub>) の主線に加え、多くのサテライトが観測されている。共鳴と非共鳴の光電子スペクトルを比較すると、共鳴により幾つかのサテライトの強度が強調されている。これらの共鳴により強調されたサテライトの内、弱いながらも、非共鳴でも観測されているサテライトは、双極子許容なサテライトである [33,34]。一方、2p<sub>3/2</sub> →3π<sub>u</sub><sup>\*</sup> 共鳴のときだけ観測されるサテライト 0 は、理論計算の結果、スピン禁制の四重項のサテライト <sup>4</sup>Π<sub>u</sub> であるとアサインされている。本研究では、CS<sub>2</sub> と等価電子系のイオウを含む分子である OCS 分子の共鳴光電子スペクトルを測定し、価電子イオン化状態での電子相関と内殻励起中間状態からの脱励起過程を議論した。

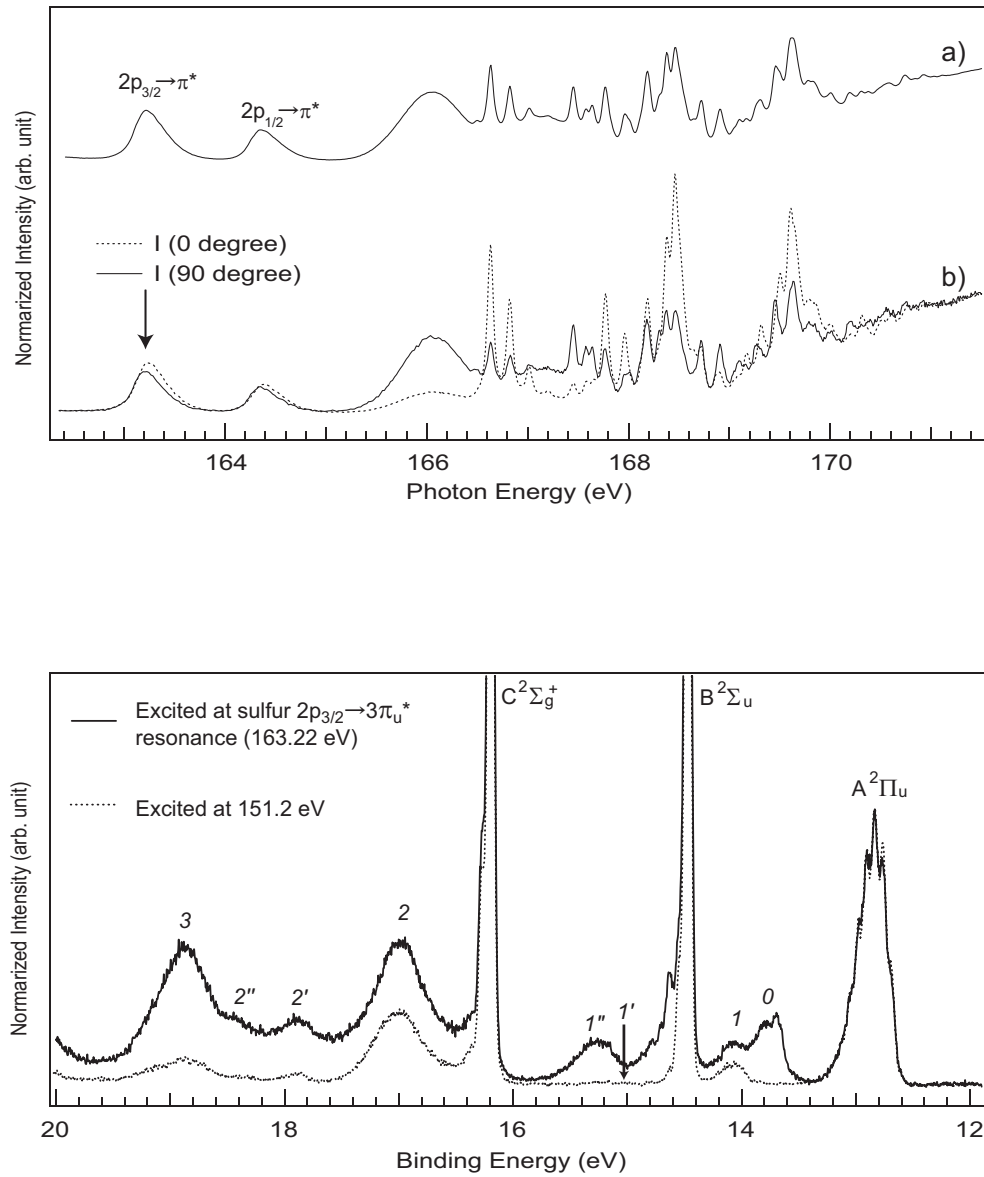


図 3.3 CS<sub>2</sub> の 2p しきい領域の吸収スペクトル (a)、角度分解イオン収量スペクトル (上) とイオウ  $2p \rightarrow 3\pi_u^*$  (163.22 eV) 共鳴での共鳴光電子スペクトルと非共鳴 (151.2 eV) での光電子スペクトル (下) [31]

## 3.2 測定方法

測定は UVSOR の不等間隔平面回折格子ビームライン BL4B[39] で行った。単色化された放射光を入射しガス標的をイオン化した。放出電子は入射光の電気ベクトルに平行な向きに設置された電子エネルギーアナライザー (Scienta SES200) を用いて測定された。本研究での測定では、入射光と電子アナライザーの分解能をそれぞれ、60 meV と 40 meV の条件に固定して実験を行った。入射光のエネルギーは、測定毎にガスセルの下流に設置したフォトダイオードで吸収スペクトルを測ることで確認した。また、比較の為に、ECR 光源 (VUV500, Gammadata) を用いた He II $\alpha$  共鳴線 (40.81 eV) による光電子スペクトルも測定した。この測定は、光源の分解能は 2 meV で電子アナライザーの分解能は 14 meV の条件で行った。

観測されたスペクトルの同定を行うために、ab initio 計算を行い、観測スペクトルと比較した。計算には GSCF3 コードを用いて、double  $\zeta$  + 分極関数の基底関数で大規模な多参照関数配置間相互作用計算 (multi-reference single, double and triple CI, MRSDTCI) を行った [32]。

## 3.3 結果と議論

図 3.4 に OCS のイオウの 2p 励起領域の吸収スペクトルを角度分解イオン収量スペクトルを示す。4 $\pi^*$  や 10 $\sigma^*$  等の価電子状態に加え、4s、4p 等の Rydberg 状態も観測されている。また、それぞれの状態に対して、イオウ 2p $_{3/2}$  と 2p $_{1/2}$  からの励起に対応するスピン軌道分裂のピークが観測されている。このスペクトル中で最もエネルギーの低い 164.4 eV に観測されているピークはイオウ 2p $_{3/2}$   $\rightarrow$  4 $\pi^*$  の励起に対応している。

図 3.5 には、吸収スペクトル中の 1~8 まで番号を振った位置で、それぞれ測定した共鳴光電子スペクトルを一番低い共鳴エネルギーよりも 10eV 低い 153 eV で測定した非共鳴の光電子スペクトルと併せて示す。それぞれのスペクトルでは、XABC の一電子軌道が

らのイオン化に対応する主線に加え多くのサテライトが観測されている。また、異なる共鳴状態では、異なるサテライトが強調されている様子が見て取れる。本研究では、イオウ  $2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  共鳴の時の光電子スペクトルに着目する。特に、このスペクトルで B バンドと C バンドの間で強く観測されているサテライトは本研究で初めて観測された物である。

図 3.6 に OCS のイオウ  $2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  での共鳴光電子スペクトル (実線) をこの共鳴よりも 10 eV 下の 153 eV で測定した非共鳴の光電子スペクトル (破線) と併せて示す。更に、比較の為に、He II 共鳴線での光電子スペクトルも図 3.6 の下部に示している。図 3.6 の共鳴光電子スペクトルでは、B, C バンドの間に、非共鳴では、観測されていないサテライト構造 0, 1, 2 が観測されている。これらのサテライトと He II 共鳴線による光電子スペクトルで観測されたサテライトを比較すると、共鳴光電子スペクトルのサテライト 1 と同じ 17 eV 付近に、これまでに報告されていない非常に強度の小さい状態が観測されている。このことから、共鳴光電子スペクトルのサテライト 1 は双極子許容の shake-up サテライト  $^2\Pi$  であると考えられる。このサテライトに対応する状態は等価電子系の  $CS_2$  分子でも A バンドよりも 1 eV 上の 14 eV 付近で観測されている。これは、 $CS_2$  の様な電子相関の強い分子に特徴的な shake-up サテライトで、 $\pi$  電子がイオン化されるときに、同時に  $\pi \rightarrow \pi^*$  shake-up 励起が起こったものである [33-38]。OCS の場合  $CS_2$  の場合と比べてサテライト 1 に対応するバンドの強度が小さいのは、OCS の場合  $CS_2$  の場合と比べて電子相関と軌道間の緩和効果が小さい為であると考えられる。このことは、 $CS_2$  の場合では、対応するバンドが A バンドよりも 1 eV 上で観測されているのに対して、OCS ではバンド 1 が A バンドよりも 2 eV 上に離れて観測されている事とも辻褄があっている。一方、共鳴光電子スペクトルで 16.4 eV で観測されたバンド 0 と 17.4 eV で観測されたバンド 2 は 153 eV での非共鳴の光電子スペクトルでも He II 共鳴線での光電子スペクトルでも全く観測されなかった。従って、これらのバンドはイオウ 2p 励起中間状態を介して強度を得た、直接イオン化では禁制のサテライトバンドである可能性が高い。

図 3.7 に示している様に、OCS 分子の基底状態は  $^1\Sigma$  対称性なので、X や A 状態の様

な  $\pi$  軌道の直接イオン化では  ${}^2\Pi$  対称性の状態のみが許容である。ところが、 $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起中間状態では、 $\Sigma$  と  $\Pi$  対称性が許容になる。その為、イオン化終状態では、 $\Pi$  と  $\Phi$  対称性が許容になる為、基底状態からの直接イオン化では対称性禁制の  $\Phi$  対称性のイオン化状態も観測され得る。また、中間状態では、一重項三重項混合が起こる為、終状態では二重項状態に加えスピン禁制の四重項状態も観測され得る。この事を踏まえて、今回の測定結果と理論計算の結果を比較した。表 3.1 に、ab initio MRSDTCI 計算の結果を示す。束縛エネルギーが 18 eV よりも低い領域に  $(3\pi)^2(4\pi^*)^1$  の電子配置を持つ shake-up サテライトが 3 つある事が判る。 $(3\pi)^2(4\pi^*)^1$  配置のサテライトは、スピンや軌道角運動量によってそれぞれ、一つの  ${}^4\Pi$  状態と、3 つの  ${}^2\Pi$  状態と、一つの  ${}^2\Phi$  状態に分裂する。観測スペクトルと理論計算の結果を比較した結果、サテライト 0,1,2 はそれぞれ、 ${}^4\Pi$ ,  ${}^2\Pi$ (3 つの中で最低のエネルギーの状態) と  ${}^2\Phi$  状態である事が判った。

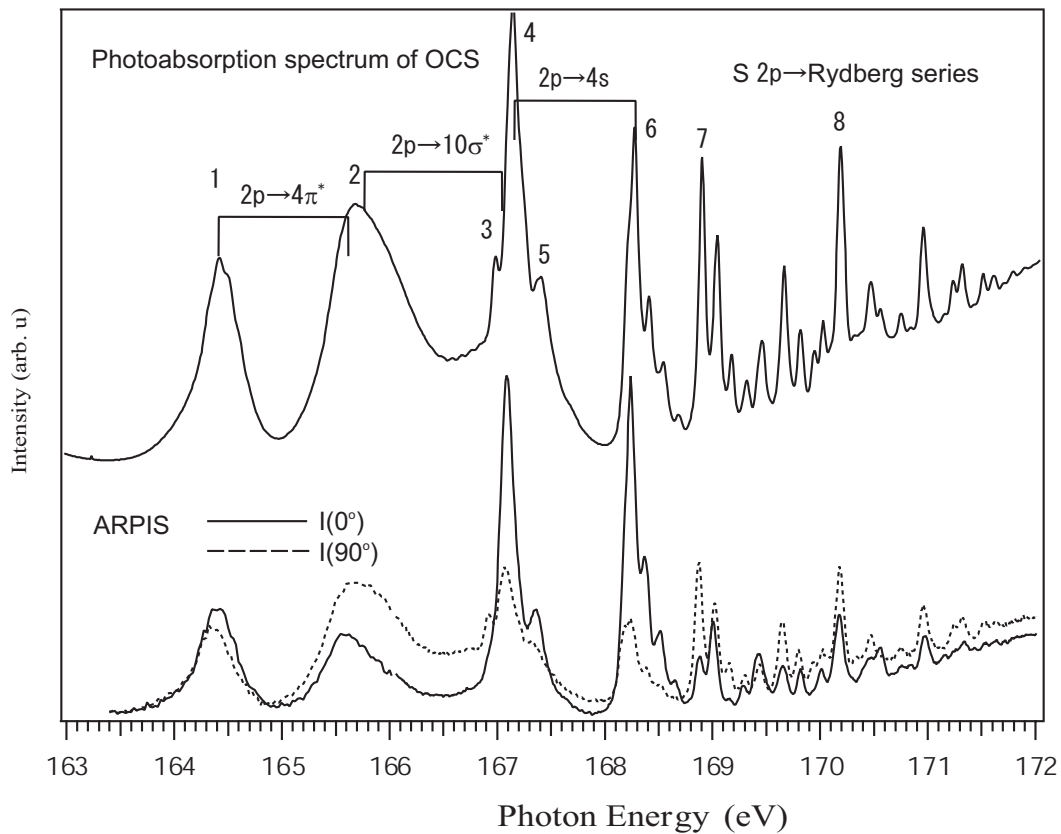


図 3.4 OCS の 2p しきい領域の吸収スペクトル(上)と角度分解イオン収量スペクトル(下)

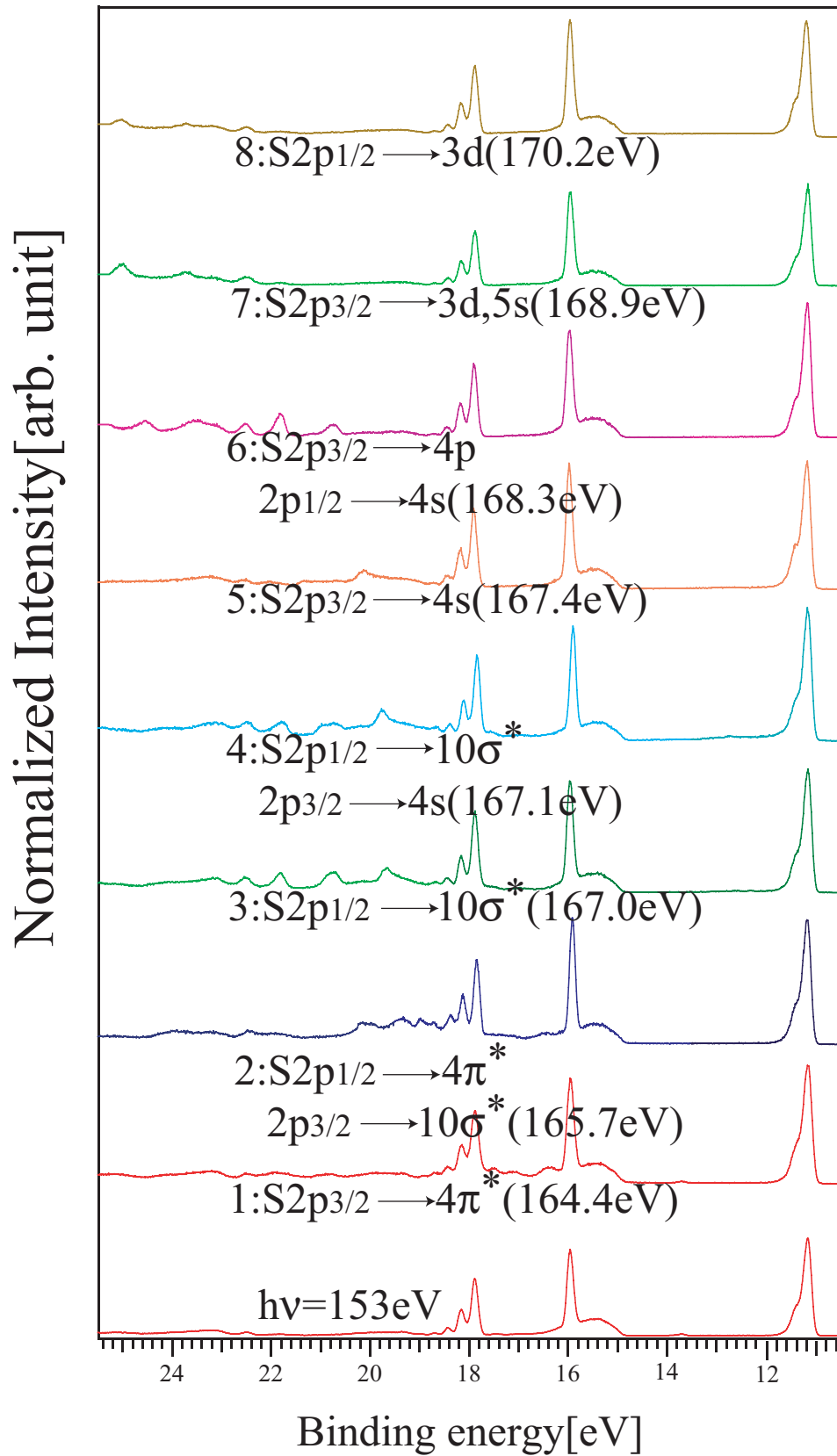


図 3.5 イオウ 2p 領域での共鳴光電子スペクトル。一番下は、153 eV での非共鳴の光電子スペクトル

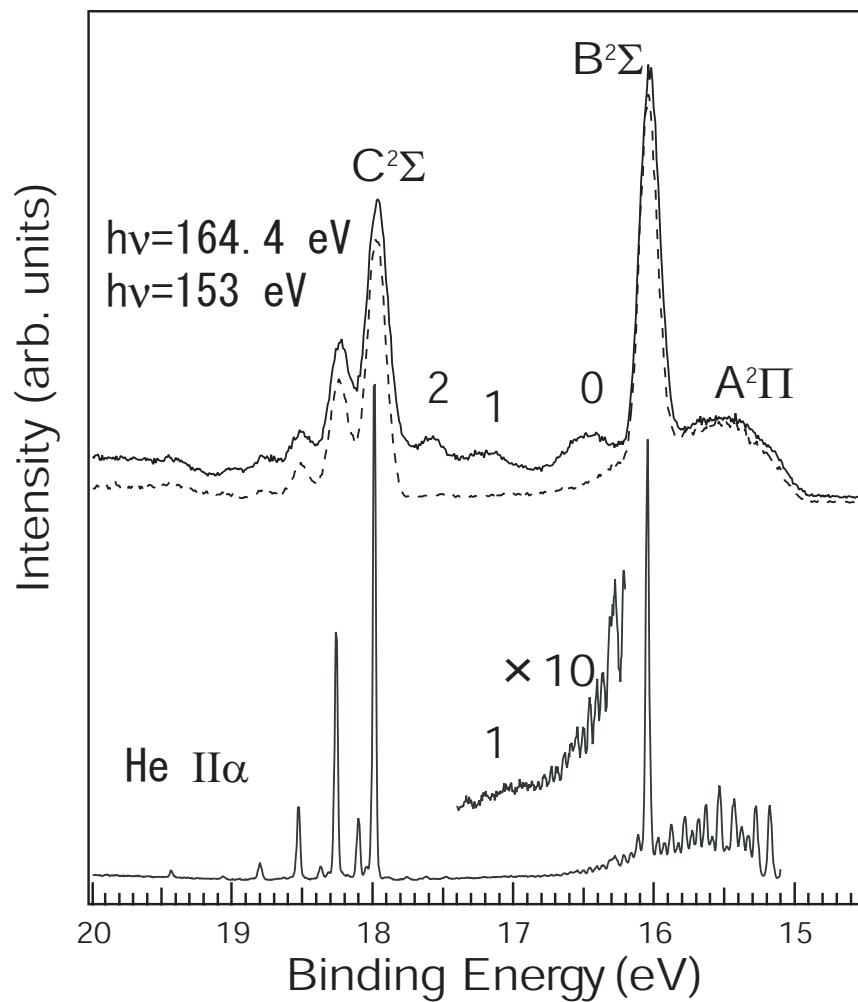


図 3.6 OCS のイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴での共鳴光電子スペクトル (実線)。153 eV での非共鳴の光電子スペクトル (破線)。He II 共鳴線による光電子スペクトル (下)



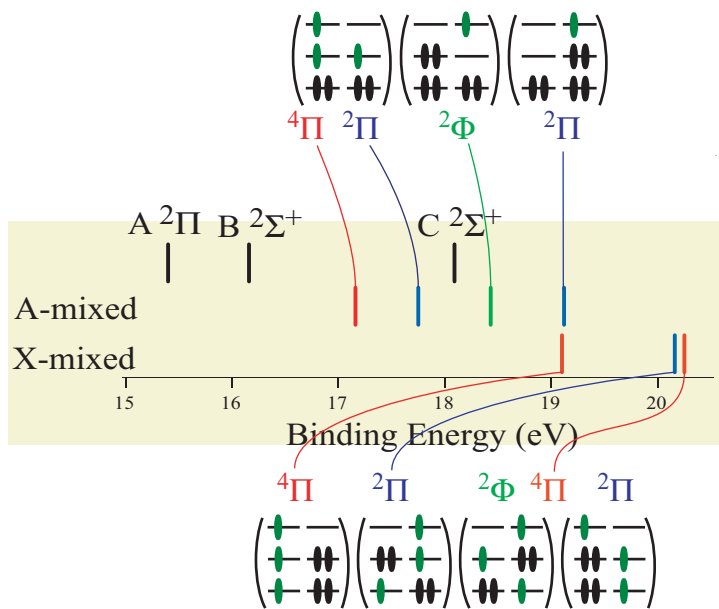
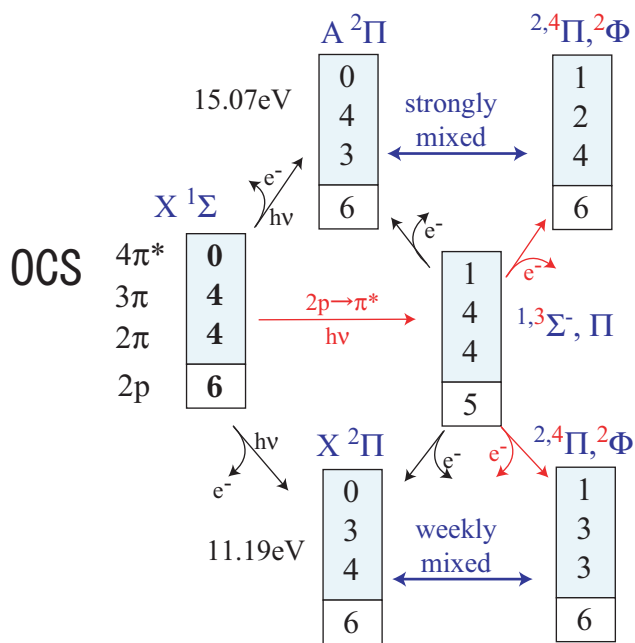


図 3.7 OCS のイオン  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起状態からの Auger 様二電子脱励起過程

表 3.1 実験的に観測された光電子スペクトルのサテライト構造のピークエネルギーと理論計算による価電子イオン化状態の垂直エネルギー。単位 (eV) 共鳴光電子スペクトルは (RPES) OCS 分子のイオウ  $2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  共鳴で測定した。

states	Experiment			Theory	
	HeII (40.81 eV)	off-resonance (153 eV)	RPES	MRSDTCI	ref[38]
X	11.19	11.19	11.19	11.02	11.02
A	15.07	15.07	15.07	15.40	15.39
B	16.04	16.04	16.04	16.16	15.75
$^4\Pi(3\pi)^2(4\pi^*)^1$			16.4	17.06	
$^2\Pi(3\pi)^2(4\pi^*)^1$	17 <sup>a)</sup>		17.1	17.67	17.40
$^2\Phi(3\pi)^2(4\pi^*)^1$			17.4	18.43	
C	17.96	17.96		18.09	17.70

a) 非常に微弱

## 3.3.1 サテライトの強度の傾向則

共鳴光電子スペクトルで観測されたサテライトの由来や強度の傾向を理解するために、内殻励起状態からの Auger 様二電子脱励起過程の行列要素を評価した。まずは、イオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起状態でのスピン軌道相互作用を非相対論的な LS 結合の枠組みで考えた。ここでは、単純化の為に、Renner-Teller 効果等の振電相互作用は考慮しない。スピン軌道相互作用を考慮した状態は、非相対論的な要素の間でのスピン軌道ハミルトニアン行列の対角化で得られる。イオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起状態での場合、 $M_J$  の値が 1 と  $0^+$  の物に対して、それぞれ、下記のような  $5 \times 5$  と  $3 \times 3$  のハミルトニアン行列が得られる [41]。

非相対論的要素	スピン軌道ハミルトニアン行列
$\begin{pmatrix} {}^3\Delta \\ {}^3\Pi \\ {}^3\Sigma^- \\ {}^3\Sigma^+ \\ {}^1\Pi \\ {}^3\Sigma^- \\ {}^3\Pi \\ {}^1\Sigma^+ \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 1 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 1 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \hline 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

これらのハミルトニアン行列を対角化すると、次に示す様な固有ベクトルと固有値が得られる。

$$\begin{array}{cc}
 & \text{固有ベクトル} \\
 \left( \begin{array}{ccccc}
 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\
 \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\
 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\
 \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\
 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}}
 \end{array} \right) & \text{固有値} \\
 & \left( \begin{array}{c}
 -1 \\
 -1 \\
 -1 \\
 2 \\
 2
 \end{array} \right) \\
 & \left( \begin{array}{ccc}
 -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\
 \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}}
 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c}
 -1 \\
 -1 \\
 2
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

$$\Psi(M_J = 1) = a_1 {}^1\Pi_1 + a_2 {}^3\Sigma_1^+ + a_3 {}^3\Sigma_1^- + a_4 {}^3\Pi_1 + a_5 {}^3\Delta_1 \quad (3.1)$$

$$\Psi(M_J = 0^+) = b_1 {}^1\Sigma_0^+ + b_2 {}^3\Pi_0^+ + b_3 {}^3\Sigma_0^- \quad (3.2)$$

相対論的な内殻励起状態は式 3.2、3.2 の様に、一重項と三重項の要素の組み合わせからなっている。 $2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  励起の場合は、3 つの  $\Psi(M_J = 1)$  状態と 2 つの  $\Psi(M_J = 0^+)$  状態を持つ。一重項の基底状態からの励起では、一重項の要素  ${}^1\Pi_1$  又は、 ${}^1\Sigma^+$  を含んでいる状態のみが、ゼロでない遷移確率を持つ。従って、スピン軌道相互作用がイオウの  $2p$  軌道と励起電子との間の交換相互作用に比べて十分に大きい場合には、2 つの  $\Psi(M_J = 1)$  状態と 1 つの  $\Psi(M_J = 0^+)$  状態のみが、強度を持つ。このときの、係数は、それぞれ、 $(a_1, a_2, a_3, a_4, a_5) = (1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{6}, 1/\sqrt{6}, 1/\sqrt{3}, 0)$  と  $(-1/\sqrt{3}, 0, 0, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$ 、 $(b_1, b_2, b_3) = (\sqrt{2/3}, -1/\sqrt{6}, -1/\sqrt{6})$  となる。交換相互作用を考えない場合、 $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  からの一重項の寄与の比は  $M_J=1$  と  $M_J=0^+$  のどちらでも 2:1 である。ところが、内殻励起状態の場合、交換相互作用も無視できなくなり、スピン軌道相互作用と同程度の大きさになる [32,42]。この様な場合、イオウ  $2p_{3/2}$  からの一重項の要素は  $2p_{1/2}$  からの項にシフトし、分岐比は 2 よりも小さくなると考えられる。

### 3.3.2 共鳴 Auger 過程の行列要素

$2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  励起状態からの二電子脱励起過程の行列要素は [43] での二原子分子での傾向則と同じ表記を用いて考慮した。

内殻軌道を  $\phi_c$ 、励起軌道を  $\phi_E$  とし、 $\phi_A$  と  $\phi_B$  軌道は二重に占有された価電子軌道であるとする、内殻励起状態  $\phi_c \rightarrow \phi_E$  は  $\Phi_c^E = (\phi_c)^1(\phi_A)^2(\phi_B)^2(\phi_E)^1$  と書ける。内殻励起状態から内殻電子を埋めて二電子脱励起した後のイオン化終状態は、 $\phi_c$  が放出された電子に対する連続状態の軌道とすると、 $\Phi_A = (\phi_c)^2(\phi_A)^1(\phi_B)^2(\phi_c)^1$ ,  $\Phi_B = (\phi_c)^2(\phi_A)^2(\phi_B)^1(\phi_c)^1$ , と  $\Phi_{AB}^E = (\phi_c)^2(\phi_A)^1(\phi_B)^1(\phi_E)^1(\phi_c)^1$  の様に書ける。

One-hole 状態  $\Phi_A$  と  $\Phi_B$  は主線に相当し、two-hole-one-particle 状態  $\Phi_{AB}$  は、許容若しくは、禁制の shake-up サテライトに相当している。共鳴条件では、 $(\phi_A \rightarrow \phi_c, \phi_B \rightarrow \phi_c)$  や  $(\phi_A \rightarrow \phi_c, \phi_B \rightarrow \phi_c)$  の様な二電子遷移を介して、 $\Phi_c^E \rightarrow \Phi_{AB}^E$  のサテライトが強く観測される。サテライトへの遷移確率を議論する為に、下の様な  $(\phi_A \rightarrow \phi_c, \phi_B \rightarrow \phi_c)$  過程の二電子クーロン積分  $G_{cAB}$  を評価した。

$$G_{cAB} = \int \phi_A^\dagger(1)\phi_c(1) \frac{1}{|\tau_1 - \tau_2|} \phi_B^\dagger(2)\phi_c(2) d\tau_{12}$$

表 3.2 に内殻励起中間状態と  $(2\pi)^4(3\pi)^2(4\pi^*)^1$  の電子配置を持った、イオン化終状態の非相対論的な要素との間の Auger 様の二電子脱励起過程の行列要素を示す。但し、このときの座標は、分子軸を  $z$  軸に選んだ Cartesian 座標を用いた。スピン選択則より、三重項の要素から四重項の終状態への遷移ではゼロでない大きさの行列要素を持っている。但し、 $^4\Pi$  shake-up サテライトへの遷移に対応する行列要素は、 $G_{cAB} - G_{cBA}$  の様な形をしているので、これらの要素は互いに打ち消し合い、強度は弱くなると考えられる。一方、二重項の終状態  $^2\Pi$  と  $^2\Phi$  への遷移の場合には、一重項、三重項の両方から強度を得る。一方、今回測定されたスペクトル図 3.6 を見ると、四重項の  $^4\Pi$  サテライト状態は、双極子許容の  $^2\Pi$  サテライトよりも強く観測されている。この理由については、今回の考

察からは判らなかつた。

表 3.2 (a) イオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起中間状態から  $(3\pi_x)^2(4\pi^*)^1$  若しくは、 $(3\pi_x)^1(3\pi_y)^1(4\pi^*)^1$  の電子配置を持った終状態への Auger 様二電子過程の遷移行列要素<sup>1)</sup>。中間状態が、 $M_j=0^+$  の物

Non-relativistic components for intermediate states			
Final states	$1\Sigma^+$	$3\Pi$	$3\Sigma^-$
$(2\pi)^4(3\pi)^2(4\pi^*)^1$	$\frac{xX^*+yY^*}{2}[\alpha\beta - \beta\alpha]$	$zX^*[\alpha\alpha]$	$\frac{xX^*+yY^*}{2}[\alpha\beta + \beta\alpha]$
$X^2 \cdot X^*[\alpha\beta\alpha]$ ( $2\Pi$ )	$-\frac{G_{xyY}}{2}$	$G_{zYY}$	$\frac{G_{xyY}}{2}$
$Y^2 \cdot X^*[\alpha\beta\alpha]$ ( $2\Pi$ )	$-\frac{G_{yXX}}{2}$	$G_{zXX}$	$\frac{G_{yXX}}{2}$
$XY \cdot A$ ( $2\Pi$ ) <sup>2)</sup>	$\sqrt{\frac{3}{8}}(G_{xXY} - G_{xYX})$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(G_{zXY} - G_{zYX})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(G_{xXY} - G_{xYX})$
$XY \cdot A[\alpha\alpha\alpha]$ ( $4\Pi$ )	0	$G_{zXY} - G_{zYX}$	0
$XY \cdot A(\alpha\alpha\beta)$ ( $4\Pi$ ) <sup>3)</sup>	0	$-\frac{G_{zXY}-G_{zYX}}{\sqrt{3}}$	$\frac{G_{xyY}-G_{yXX}}{\sqrt{3}}$
$2\Phi$ <sup>4)</sup>	$\frac{G_{yXX}-G_{xyY}-G_{yXY}-G_{yYX}}{4}$	$\frac{G_{zYY}-G_{zXX}}{2}$	$\frac{G_{xyY}-G_{xXX}+G_{yXY}+G_{yYX}}{4}$

1)  $(x, y, z) = (2p_x, 2p_y, 2p_z)$ ,  $(X, Y) = (3\pi_x, 3\pi_y)$ ,  $(Y^*, X^*) = (4\pi_x^*, 4\pi_y^*)$ .

2) A が  $X^*$  若しくは、 $Y^*$  のときの電子配置は  $\frac{XY \cdot A[2\alpha\alpha\beta - (\alpha\beta + \beta\alpha)\alpha]}{\sqrt{6}}$ 。

3)  $XY \cdot A[\frac{\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha}{\sqrt{3}}]$

4)  $\frac{(X^2 - Y^2) \cdot X^*[\alpha\beta\alpha] - XY \cdot Y^*[(\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha]}{2}$ 。

表 3.3 (b)-1, 中間状態が、 $M_j=1$  の物

Final states	$^1\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^3\Sigma^-$
	$\frac{zX^*[\alpha\beta-\beta\alpha]}{\sqrt{2}}$	$\frac{xX^*+yY^*}{\sqrt{2}}[\alpha\alpha]$	$\frac{yX^*-xY^*}{\sqrt{2}}[\alpha\alpha]$
$(2\pi)^4(3\pi)^2(4\pi^*)^1$			
$X^2 \cdot X^*[\alpha\beta\alpha]$ ( $^2\Pi$ )	$-\frac{G_{zXY}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xXY}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xXY}}{\sqrt{2}}$
$Y^2 \cdot X^*[\alpha\beta\alpha]$ ( $^2\Pi$ )	$-\frac{G_{zXX}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xXX}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xXX}}{\sqrt{2}}$
$XY \cdot A$ ( $^2\Pi$ ) <sup>2</sup>	$\frac{3}{2\sqrt{3}}(G_{zXY} - G_{zYX})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(G_{xXY} - G_{xYX})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(G_{xXY} - G_{xYX})$
$XY \cdot A[\alpha\alpha\alpha]$ ( $^4\Pi$ )	0	$\frac{G_{xXY}-G_{xYX}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xXY}-G_{xYX}}{\sqrt{2}}$
$XY \cdot A(\alpha\alpha\beta)$ ( $^4\Pi$ ) <sup>3</sup>	0	$-\frac{G_{xXY}-G_{xYX}}{\sqrt{6}}$	$-\frac{G_{xXY}-G_{xYX}}{\sqrt{6}}$
$^2\Phi^4$ )	$\frac{-G_{zYY}+G_{zXX}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xYY}-G_{xXX}+G_{yXY}+G_{yYX}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{G_{xYY}-G_{xXX}-G_{yXY}-G_{yYX}}{2\sqrt{2}}$

表 3.4 (b)-2, 中間状態が、 $M_j=1$  の物

Final states	${}^3\Pi$	${}^3\Delta$	${}^3\Delta$
$(2\pi)^4(3\pi)^2(4\pi^*)^1$	$\frac{zX^*[\alpha\beta+\beta\alpha]}{\sqrt{2}}$	$\frac{xX^*-yY^*}{\sqrt{2}}[\alpha\alpha]$	$\frac{xy^*+yX^*}{\sqrt{2}}[\alpha\alpha]$
$X^2 \cdot X^*[\alpha\beta\alpha]({}^2\Pi)$	$\frac{G_{zXY}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zXY}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zXY}}{\sqrt{2}}$
$Y^2 \cdot X^*[\alpha\beta\alpha]({}^2\Pi)$	$\frac{G_{zXX}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zXX}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zXX}}{\sqrt{2}}$
$XY \cdot A({}^2\Pi)^2$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(G_{zXY} - G_{zYX})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(G_{zXY} - G_{zYX})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(G_{zXY} - G_{zYX})$
$XY \cdot A[\alpha\alpha]({}^4\Pi)$	0	$\frac{G_{zXY}-G_{zYX}}{\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zXY}-G_{zYX}}{\sqrt{2}}$
$XY \cdot A(\alpha\alpha\beta)({}^4\Pi)^3$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}(G_{zXY} - G_{zYX})$	$-\frac{G_{zXY}-G_{zYX}}{\sqrt{6}}$	$\frac{G_{zXY}-G_{zYX}}{\sqrt{6}}$
${}^2\Phi^4$	$\frac{-G_{zYY}+G_{zXX}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zYY}-G_{zXX}-G_{zXY}-G_{zYX}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{G_{zYY}-G_{zXX}+G_{zXY}+G_{zYX}}{2\sqrt{2}}$



### 3.4 まとめ

本研究では、OCS 分子のイオウ  $2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  共鳴光電子スペクトルを測定し、ab initio 計算の結果と比較したところ、共鳴条件で新たに観測されたサテライト 0,1,2 は、それぞれ  $^4\Pi$ ,  $^2\Pi$ ,  $^2\Phi$  shake-up サテライトである事が判った。スピン禁制の四重項のサテライトはイオウ 2p 励起状態での強いスピン軌道相互作用によるものである。これらのサテライトの強度を理解する為に、内殻励起中間状態から価電子イオン化終状態までの共鳴 Auger 過程の行列要素を解析的に求める事で評価した。その結果、スピン禁制のサテライト  $^4\Pi$  も、対称性より禁制のサテライト  $^2\Phi$  も、 $2p_{3/2} \rightarrow 4\pi^*$  内殻励起中間状態を経ると、打ち消し効果により、弱いながらも有限の強度を持つ事が判った。



## 第4章

# レーザー励起分子の光電子分光の為 の装置開発

## 概要

紫外域のレーザー照射により生成された、電子励起状態の分子やラジカル等の不安定状態の分子に対し、ポンプ・プローブ法を用いた光電子分光を行う試みを行った。これらの不安定な標的は、励起状態の寿命や解離に伴う並進運動等により観測領域での標的密度は基底状態と比べて圧倒的に低い。その為、そのまま測定しようとすると、基底状態からの信号に埋もれてしまう。そこで、レーザー励起された状態を重点的に測定する為に、励起源の時間構造と同期した検出方法が必要になる。本研究では、nsec レーザー照射後の不安定種からの光電子を観測する為に、電子分光器の電子の運動エネルギーに対するゲートと、パルス間の測定に関係の無い期間のノイズを低減させる為の電子検出器の印加電圧に対する逆バイアスを組み合わせる事で、極低ノイズで特定時間範囲の光電子を検出できるシステムを開発した。ここでは、この電子検出システムの詳細と NO<sub>2</sub> 分子を対象に行った試行実験の結果を報告する。

### 4.1 序

分子の中性の基底状態からの一光子イオン化に関しては、これまで光電子分光等で詳細に調べられてきた。しかし、イオン化状態としては、この様な一光子イオン化で観測される状態以外にも、双極子禁制のイオン化状態や non-Frank-Condon の振動状態など多くの状態が存在している。イオンの高い励起状態からの解離や脱励起過程においては、これらの状態の寄与も重要であると予想される。これらの、禁制の状態は、第3章でも述べた様に、内殻励起状態を中間状態とした共鳴光電子分光で調べる事ができる。但し、内殻を励起できる軟 X 線領域で分解能を上げることは容易ではない。そこで、本研究では、レーザーを用いて価電子励起中間状態を生成し、価電子励起状態からのイオン化を調べる方法の開発を試みた。これまで、中性の電子励起状態等の不安定種からのイオン化については、REMPI(共鳴多光子イオン化法)等のレーザー二波長分光で多くの研究がなされてき

た。しかし、これらの方法では、プローブ用のレーザーで真空紫外域でパルス当たりの光子数の多い物が得られなかったので、専ら基底状態などの束縛エネルギーの低いイオン化状態が調べられてきた。本研究では、レーザー励起された分子を CW 光源である He 光源からの真空紫外光 (He I $\alpha$ , 21.2 eV) でイオン化することで、レーザー励起分子の束縛エネルギーの高いイオン化状態を調べる事の出来る方法の開発を行った。束縛エネルギーの高い領域では、通常基底状態からの光電子スペクトルでも一電子イオン化に対応する主線に加え、多くの電子相関や緩和の効果によるサテライトが観測されている。中性励起状態からのイオン化では、特定の軌道に電子が励起されたサテライトが強調される他に、基底状態と異なる対称性の中間状態を経る場合には、基底状態からの一光子イオン化と比べて異なる選択則を持つ。例えば、本研究での試行実験で用いた NO<sub>2</sub> の場合、基底状態の電子配置は、(core)(5a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(3b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(1a<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(4b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(6a<sub>1</sub>)<sup>1</sup> となっている。一価イオンの X 状態 (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, (4b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(6a<sub>1</sub>)<sup>0</sup>) と shake-up サテライトに対応する G 状態 (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, (4b<sub>2</sub>)<sup>0</sup>(6a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>) は、同じ対称性であるが、X 状態では、分子の屈曲が基底状態よりも大きくなる為、高振動励起状態のみが観測されていて強度が小さい。一方、G 状態では 4b<sub>2</sub> 軌道の二つの電子がそれぞれ、イオン化と 6a<sub>1</sub> 軌道へ励起される事により、X 状態と比べて FC 因子が大きくなり、低い振動状態が観測されていて、強度に関しても X 状態から強度を借りる事で、強く観測されている (図 4.7)。NO<sub>2</sub> の中性の A 状態 (4b<sub>2</sub>)<sup>1</sup>(6a<sub>1</sub>)<sup>2</sup> からのイオン化の場合、イオンの G 状態の強度は増加すると予想されるが、イオンの X 状態へは一電子遷移では到達しなくなるので強度が減るといことが予想される。また、電子励起状態からの光電子分光では、中性励起状態での分子構造の違いが光電子スペクトルの振動プロファイルに影響する可能性もあり興味を持たれる。

しかし、これら励起状態の標的密度は基底状態と比べて小さい為、測定は容易ではない。近年、二次元検出器の利用により、電子分光器の検出効率が飛躍的に改善され、強度の小さい状態も分解能を犠牲にせず効率的に検出することが可能になってきた。そこで、本研究では、このような、高効率の電子分光器を用いて、レーザー励起分子の He 光源に

よる光電子分光を試みた。但し、励起状態の分子の寿命は短く、標的密度も基底状態の物と比べて低いので、通常の測定では基底状態からのイオン化の信号で埋もれてしまう。そこで、短寿命の状態からの信号を強調して観測する方法が必要になってくる。本研究では、イオン化には、連続光源(CW)である ECR タイプの He 光源を用いたので、光電子は常に放出されている。この中から、nsec レーザー励起に関する信号を取り出す為に、光電子の到達時間を特定して検出する方法が必要になってくる。光電子の到達時間を特定する方法としては、時間分解能のある検出器を用いる方法と、ゲートを用いて特定時間の信号のみを検出する方法の二つが考えられる。時間分解能がある検出器としては、MCP と Delay-line アノードを組み合わせた検出器等がある。これらは、時間分解能が 10 nsec 程度で検出器上の画像としてデータを取り込む事が出来るので非常に有力である。一方、ゲートを用いる方法の場合、電源の性能やオーバーシュートによる浮遊電子の引き込みによる分解能低下等の制限から、時間分解能は数 10nsec であるが(図 4.4)、電子分光器を用いた場合に関しては、電子の飛行時間のバラつきが 100 nsec 程度ある為、十分な時間分解能であると言える。さらに、この方法は、比較的安価で、既存の電子分光器 Scienta SES200(Gamma data) に付属しているイメージインテンシファイヤー型の検出器をそのまま転用できるという利点がある。その為、本研究では、ゲート方式を採用した。

本研究では、ポンプ光にレーザー、プローブ光に He 光源を用いて測定を行ったが、将来的には、プローブ光の He 光源の代わりにアンジュレーターの直入射光を用いる事も考えている。アンジュレーター光はエネルギー可変で軟 X 線領域の光も得られるので、より高い励起状態や、短寿命種を調べる事ができる可能性があり興味を持たれる。

## 4.2 実験方法

図 4.2 に測定系の概要を示す。励起光にはエキシマーレーザー (XeCl) 励起の色素レーザーの第二高調波を用いた。レーザーのパルスの幅は 10 nsec で、50 Hz の繰り返しレートで発振させた。イオン化には ECR(Electron cyclotron resonance) タイプの He 光

源 (VUV5000: Gamma data) を用いた。この光源のスペクトル成分は、21.21 eV の He I $_{\alpha}$  が 82% 程度、23.08 eV の He II $_{\beta}$  が 8% 程度、He II $_{\alpha}$  が 10% 程度含まれている。本研究では、これらを分光せずに用いたので、He I $_{\alpha}$  による光電子スペクトルの低束縛エネルギー側には、よりエネルギーの高い共鳴線によりイオン化された成分が混ざって観測される。

それぞれの光源からの光は電子分光器のガスセルに互いに対向から入射し、光の伝播方向に対して垂直方向で光電子を観測した。色素レーザーのパルス幅は 10 nsec で、He 光源の方は CW 光源なので、このまま測定を行うと、CW 光源による基底状態のイオン化の信号の中に励起状態の信号は埋もれてしまう。そこで、電子分光器に図 4.2 の様なシークエンスでレーザーと同期させたゲートをかけることでレーザー照射直後の成分を選択的に検出した。

今回、開発した測定系のゲートシステムは電子ゲートと、MCP の逆バイアスの二つの部分からなっている。電子ゲートは検出器の前に設置した Gating mesh に対して追いつき電場をかけて、電子が検出器に到達しないようにする物である。レーザーが照射された直後の 1  $\mu$ s 程度の時間帯に放出された電子のみを観測する為にゲート電圧を下げた追いつき電場をゼロにしている。一方、MCP の逆バイアスは、ノイズ低減の為にやる。ノイズの原因には、MCP のダークカウントと CCD のノイズがあるが、MCP のダークカウントが圧倒的に多い。電子ゲートでレーザー照射直後の電子だけを検出しても、MCP のダークカウントは測定期間中の総和になるので、相対的なノイズの比が大きくなってしまふ。そこで、電子ゲートに加え測定時間を含む 1 msec 程度の時間以外は MCP に逆バイアスがかかることで、MCP の印加電圧を下げたノイズカウントを低減した。

#### 4.2.1 電子ゲート

図 4.2 に示したように、検出器の前に設置された Gating mesh に対し電子の pass energy よりも大きな追いつき電場をかけて電子が検出器に到達しない様にしている。電

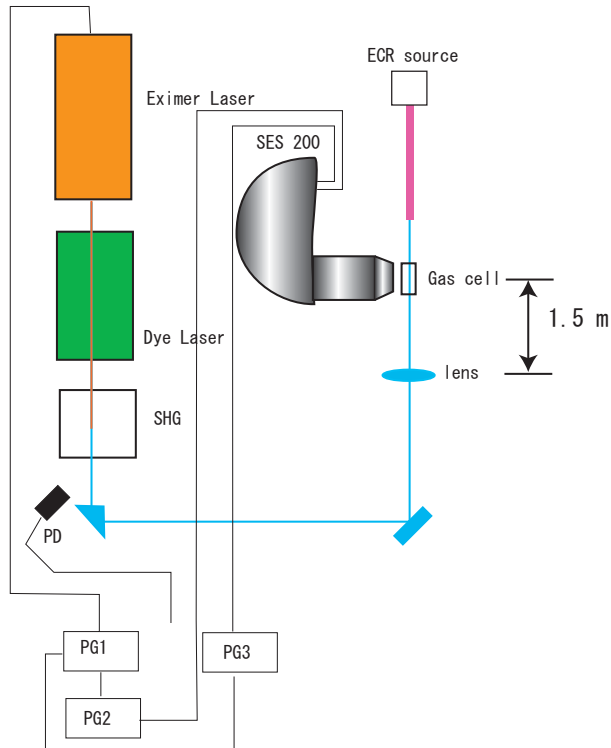


図 4.1 測定系の概要、PG1 は制御用パルスディレイジェネレーター (Stanford Research DG 535)、PG2 は電子ゲート用のパルス浮遊電源、PG3 検出器逆バイアス用のパルス浮遊電源、PD はレーザーをモニターする為のフォトダイオード。

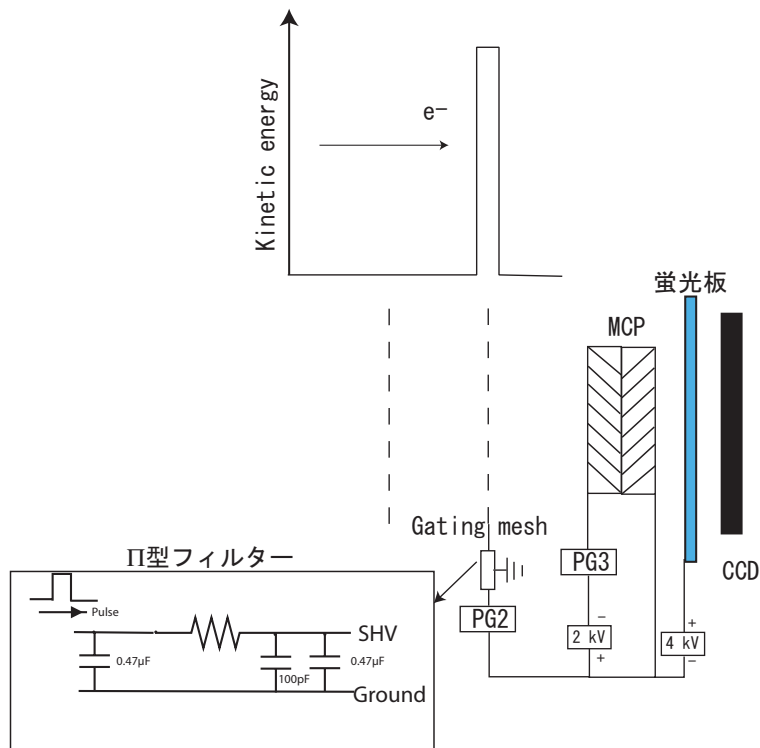


図 4.2 レーザーに同期した光電子の信号を検出する為の検出器周りの構成



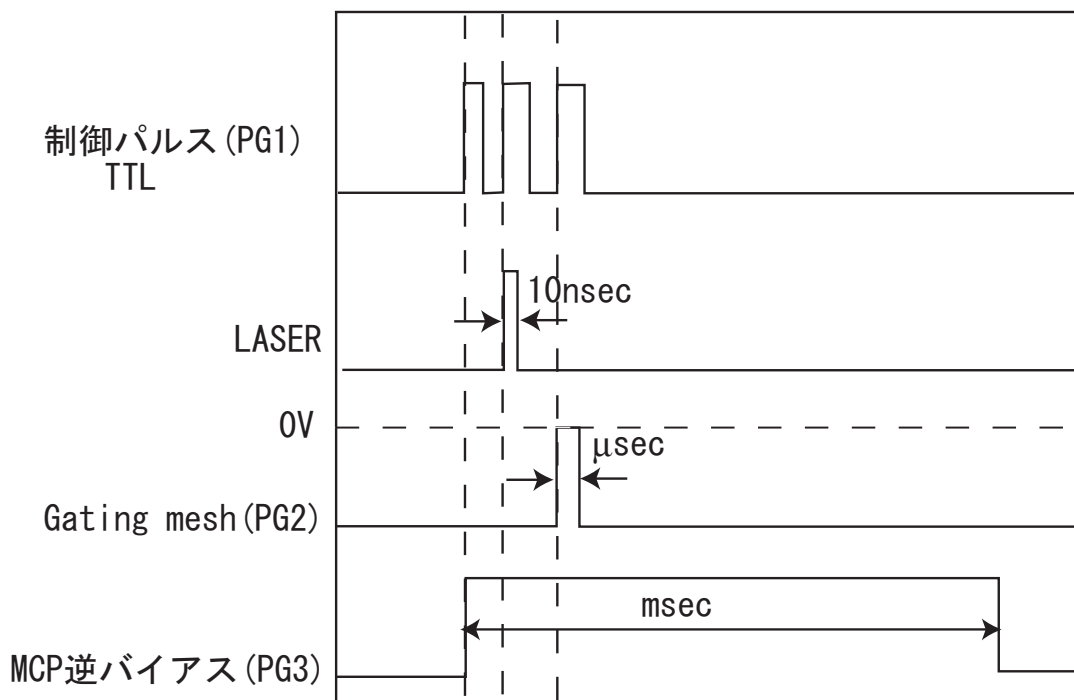


図 4.3 測定のシーケンス、PG2 のタイミングは、図 4.2 のフォトダイオードにより計測したレーザーのパルス到達時間から、試料ガスに到達するまでの時間と電子分光器中の電子飛行時間を考慮して決定している。

子ゲートの電圧は電子の取り込みに直接関係しているので、電子ゲートのパルスにオーバーシュートや電氣的ノイズがあると、浮遊電子を引き込み分解能低下の要因になってしまう。そこで、10 nsec オーダーのオーバーシュートと電源等による低周波ノイズの同時に抑えることの出来る II 型フィルターを設置している。

4.2 に示した様に、まず、制御用のパルスジェネレーター PG1 からのパルス信号でエキシマレーザーを発振させた。その後、試料ガスにレーザー光が到達するまでの時間

( $\sim 100$  nsec) と電子分光器内での光電子の飛行時間 ( $\sim 600$  nsec, pass energy 10 eV) を考慮し、pass energy により 500 nsec から  $1 \mu\text{sec}$  後に PG1 から二番目のパルス信号をフローティング電源 PG2 に送り、PG2 の電圧を  $1 \mu\text{sec}$  程度の間上げることにより、Gating mesh にかける追い返し電場を 0 V に下げて電子ゲート開けた。この測定では、レーザー照射後の光電子が検出器に到達する時間を明示的に測ってはいないが、ゲートの開いている時間が、 $1 \mu\text{sec}$  と長く電子の到達時間のバラつきやパルス電源の応答時間に比べて充分長い為、問題ないと考えている。

#### 4.2.2 検出器逆バイアス

本研究で用いた電子アナライザーの電子検出系は MCP と蛍光板と CCD の組み合わせ (イメージインテンシファイヤー型) からなっていて、MCP で電子を増幅し、加速して蛍光板に衝突させ、蛍光板からの蛍光を CCD で検出する仕組みになっている。通常、MCP には 1600 V の電圧をかけるのだが、今回ノイズ低減の為に、フローティング電源 PG3 を用いて、測定時間外の MCP 印加電圧を下げることを考えた。MCP の印加電圧を変えて、ノイズカウントを調べたところ、300 V 下げると MCP の感度が殆ど無くなりノイズが消える事が判った。そこで、フローティング電源 PG3 を用いて MCP バイアスに対して 350 V の逆バイアスをかけた。こちらも PG1 からのパルス信号で動くようになっていて、測定時間を含む 1m 秒の間、逆バイアスが OFF になり MCP が感度を持つ様になっている。例えば、この検出器逆バイアスを 1 msec の時間幅の設定で用いた場合、50Hz の繰り返しレートでの測定では、ノイズを 95% 減らすことができる。

#### 4.2.3 性能評価

ゲートシステムの評価は、設定通りの時間でゲートがかかっているかと、ゲートによるエネルギー分解能の低下がどの程度かという観点から行った。電子ゲートについては、測定時間幅が  $\mu$  秒と短いので、信号の強度が弱く、単独で用いた場合 S/N 比が 4 程度と

低い為、強度・分解能の評価はできなかった。しかし、図 4.4 に示した、PG2 を電子分光器に接続し、 $1\mu$  秒の幅のパルスを出した時の応答を見ると、ゲートパルスによるオーバーシュートも無く、Gating mesh の電場の揺らぎも、数 100 meV と小さい為、殆ど分解能低下等は起こらないと予想される。また、応答速度も数 10 nsec で、設定通り、ほぼ  $1\mu$ sec のゲートが、かかっている事が判る。検出器の逆バイアスに関しては、PG3 のパルス幅を変えてノイズ信号を測定し、ノイズ信号の強度がゲートの時間幅に比例している事で確かめた。また、両方併用して、pass energy 2 eV での、Xe の光電子スペクトルの線幅を調べたところ、ゲートをかけない場合の線幅は 8 meV(FWHM) で、ゲートをかけた場合、線幅は 9 meV(FWHM) になり、ゲートによる線幅の拡がりは非常に小さかった。以上の様に、本研究で開発した観測システムは電子ゲートが開いている  $1\mu$ sec 程度の時間に放出される光電子を高分解能で、非常に低いノイズレベルで測定できるものであることを確認した。

#### 4.2.4 見積

このセットアップで、どの程度のレーザー照射と関係した信号が観測され得るかを見積った。ここでは、4 eV(390 nm) の光に対する吸収断面積が、 $\sigma = 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/molecule の分子を考える。観測領域は、ガスセル中のレーザーと He 光源の光の経路なので、半径 1 mm の円筒型の領域を考える。測定時間はレーザー照射後の  $1\mu$ sec 程度なので、並進運動による分子の測定領域からの離脱は無視できる。観測領域の真空度が  $10^{-3}$  torr だとすると、この領域内にある分子の数は  $N_{mol} = 1 \times 10^{12}$  個程度になる。そのため、この領域内での断面積の総和  $\Sigma$  は、 $\Sigma = N_{mol} \times \sigma = 1 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> 程度となる。一方、この相互作用領域自体の幾何学的な断面積は  $3.14 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup> であるので、この領域での光吸収確率は  $P = \Sigma/S = 3 \times 10^{-6}$  になる。今回用いたレーザーの強度は色素の種類によっても若干異なるが、概ね、励起用のエキシマーの強度が 200 mJ/pulse 程度で色素レー

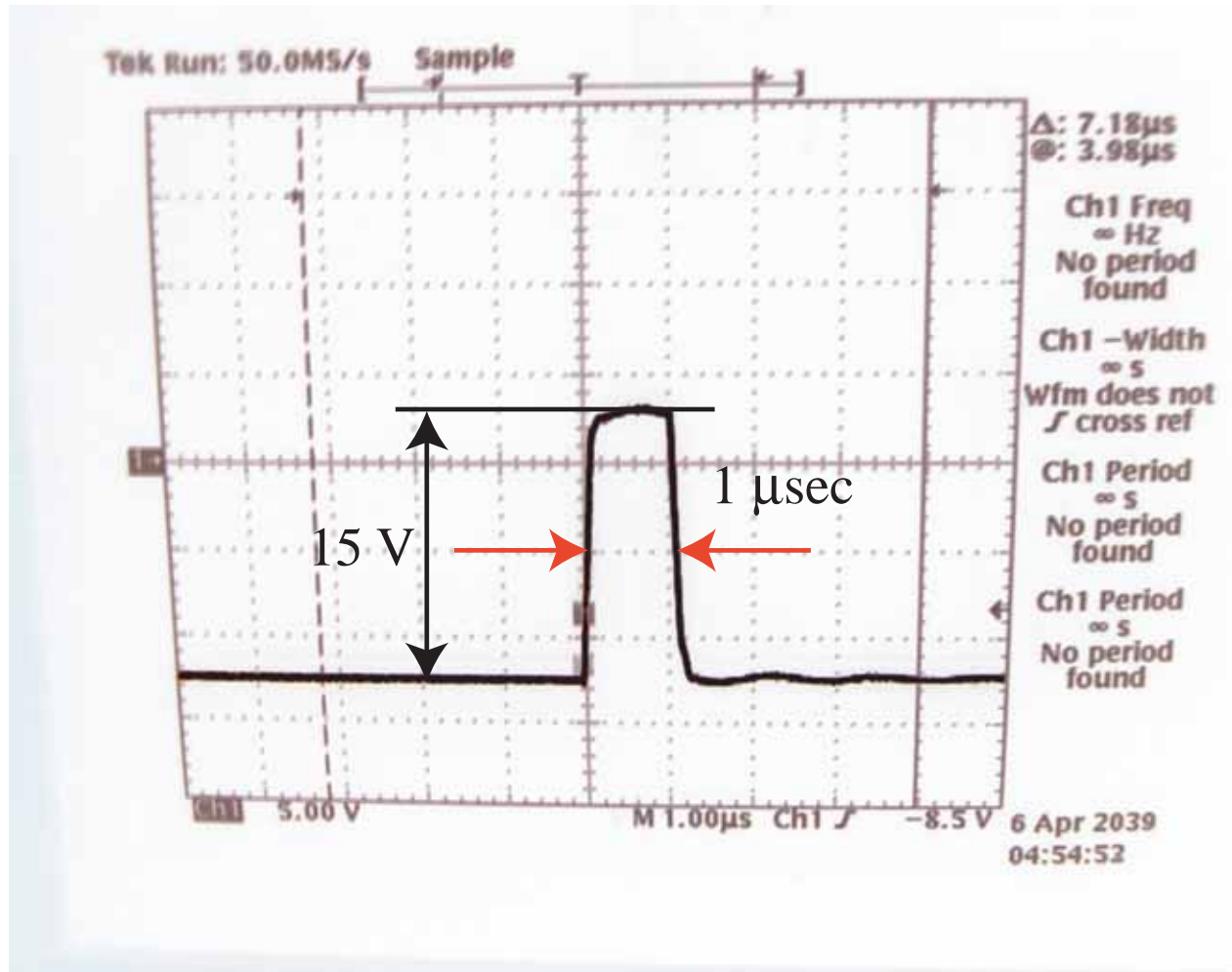


図 4.4 電子ゲートの電圧、フローティング電源 PG2 を電子分光器に繋いだ時の応答。

レーザーの第二高調波の強度は 2 mJ/pulse 程度であった。従って、1 パルスあたりの光子数  $N_{photon}$  は、 $N_{photon} = 2 \times 10^{-3} / (4 \times 1.602 \times 10^{-19}) = 3 \times 10^{15}$  photon/pulse 程度となる。このことから、1 パルスあたりに励起される分子の数は  $10^9$  個程度であろうと予想される。分子の He 光源によるイオン化の断面積は  $10^{-18} \text{cm}^2$  程度である。今回用いた He 光源の強度は  $10^{14}$  photon/sec 程度なので、一回のパルスで励起された分子のうち、数 10 個が He 光源によりイオン化されると予想される。レーザーの繰り返しを 50 Hz にして測定したので、毎秒イオン化されるレーザー励起された分子の数は  $10^3$  個程度であると予想される。電子アナライザーの取り込み角が  $\pm 8^\circ$  なので、検出可能な励起状態からの光電子は毎秒数個程度であると予想される。これは、ノイズを低減し、長時間測定すれば、観

測可能な程度の信号強度であると思われる。但し、一般に電子励起状態の寿命は観測時間に比べて短い事が多いので検出は困難になる。そのため、測定対象として電子励起状態の寿命の長い励起状態を選ぶ必要がある。本研究での、試行実験では、励起状態から解離する系を選ぶ事で、解離フラグメントからのイオン化の信号を検出することを試みた。

### 4.3 結果

測定対象として、紫外領域で比較的強度が大きく広い領域に渡って幅広な吸収を持っている  $\text{NO}_2$  分子を選んだ。この実験では、測定時間が通常の測定の  $1/20000$  なので、カウント数が非常に小さい事が予想される。そこで、標的の数を出来るだけ多くする為に、標的の  $\text{NO}_2$  をガスセル中に  $10^{-3}$  torr 程度 (推定: セルの外のゲージで  $10^{-5}$  torr) 導入した。その結果、He 光源を起動してしばらくは、ガスセル中の電位が不安定になりスペクトルの位置が最大  $1 \text{ eV}$  程度変動し、精度の良い測定はできない事が判った。そこで、測定の度に、He 光源を起動してから  $1$  時間程度放置し、スペクトルの位置の変動が無くなった事を確認してから測定を開始した。

$\text{NO}_2$  分子では、 $220 \text{ nm}$  付近の波長領域には、 $B^2B_2 \leftarrow X^2A_1$  に対応する、吸収断面積が  $10^{-19} \text{ cm}^2$  程度の広域の吸収バンドがある。この吸収の  $227 \text{ nm}$  より短波長域では、 $\text{NO}_2$  は  $\text{NO}(X)$  と  $\text{O}(^1D, ^3P)$  に解離することが知られている [44]。そこで、レーザー照射の効果を確認する為に、レーザーを照射したときに  $\text{NO}_2$  の光電子スペクトル中に観測される不純物の一つである  $\text{NO}$  のバンドの強度に変化が現れるかを調べた。今回、測定に用いた  $\text{NO}_2$  の純度は  $99.9\%$  なので、不純物  $\text{NO}$  の割合は、試料ガス中のレーザー励起分子の割合と同程度で、レーザー照射による  $\text{NO}$  の生成成分を区別する事は可能であろうと考えられる。図 4.5 と図 4.6 に  $224 \text{ nm}$  のレーザーパルス (coumarin 2: ピーク波長  $448 \text{ nm}$  の第二高調波) を照射したときの  $\text{NO}_2$  の光電子スペクトルを He  $I_\alpha$  共鳴線による通常の光電子スペクトルを併せて示す。これらのスペクトルは、pass energy  $10 \text{ eV}$  で、一回  $30$  分のスキャンを  $25$  回積算した物である。赤で示しているのがレーザー照射後  $1$

$\mu\text{sec}$  の間にイオン化された  $\text{NO}_2$  の光電子スペクトルで、黒は通常の He I 共鳴による光電子スペクトルである。レーザー照射後のスペクトルは信号強度自体は非常に微弱であるが、電子ゲートと検出器ゲートを組み合わせたことにより、S/N 比良く測る事が出来ている。図 4.5 の束縛エネルギーが 11 eV 付近にある大きなバンドは  $\text{NO}_2$  の X バンドである。X バンドの高エネルギー側に見えるのは、He  $I_\beta$  共鳴線でイオン化された B バンドである。また、低エネルギー側で観測されている小さなバンドは不純物として入っている NO である。図 4.5 のレーザー照射したときのスペクトルと通常の He I 共鳴線によるスペクトルを比較し、各 scan 毎のデータを比較したところ、明瞭で再現性のあるレーザー照射による効果は認められなかった。図 4.6 に示しているのは、同様にクマリン 2 の第二高調波を照射したときの  $\text{NO}_2$  の C-band と D-band の領域の光電子スペクトルである。この領域は、比較的  $\text{NO}_2$  の状態が少ない為、解離 NO や  $\text{NO}_2$  の励起状態が観測されれば容易に識別できると期待されるが、この領域でも、明瞭なレーザー照射による効果は認められなかった。

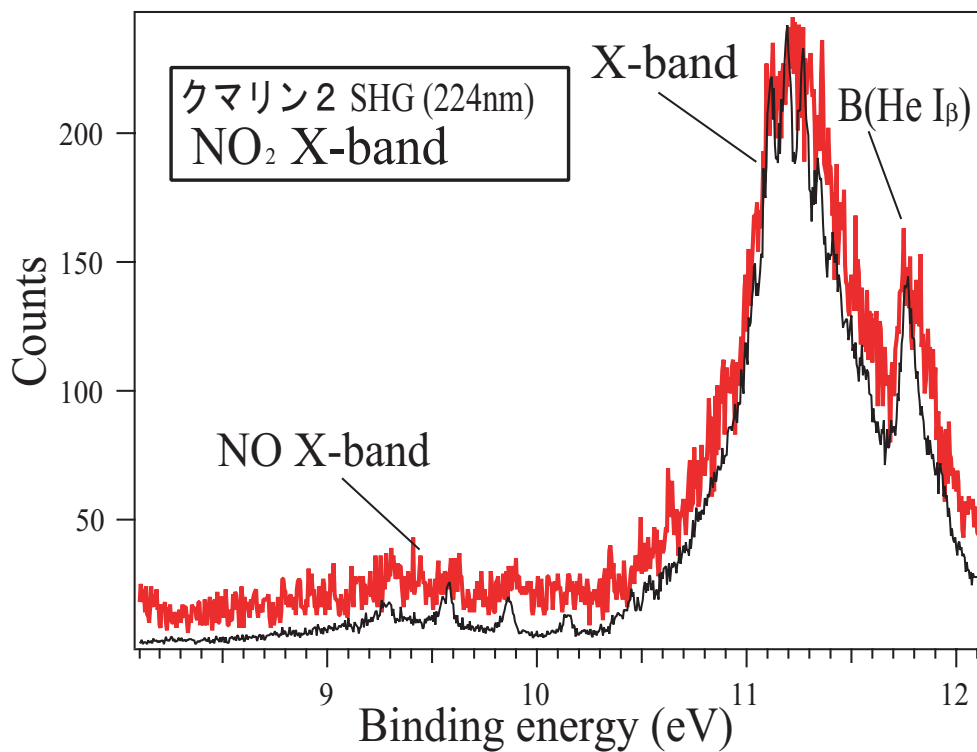


図 4.5 224nm(クマリン2の第二高調波)を入射したときのNO<sub>2</sub>のHe I<sub>α,β</sub>共鳴線による光電子スペクトル。Pass energyは10 eV

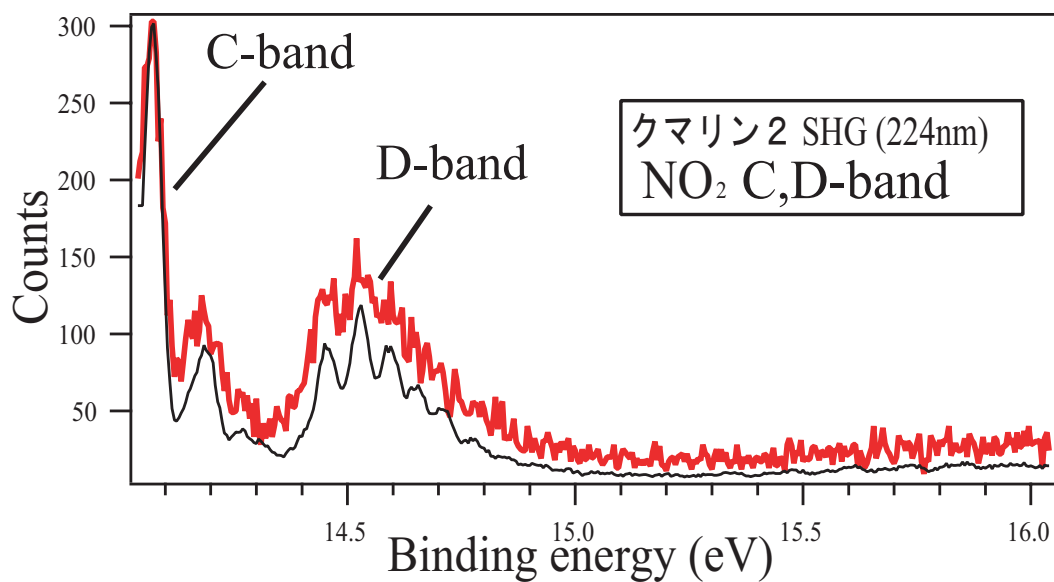


図 4.6 224nm(クマリン2の第二高調波)を入射したときのNO<sub>2</sub>のHe I<sub>α</sub>共鳴線による光電子スペクトル。Pass energyは10 eV

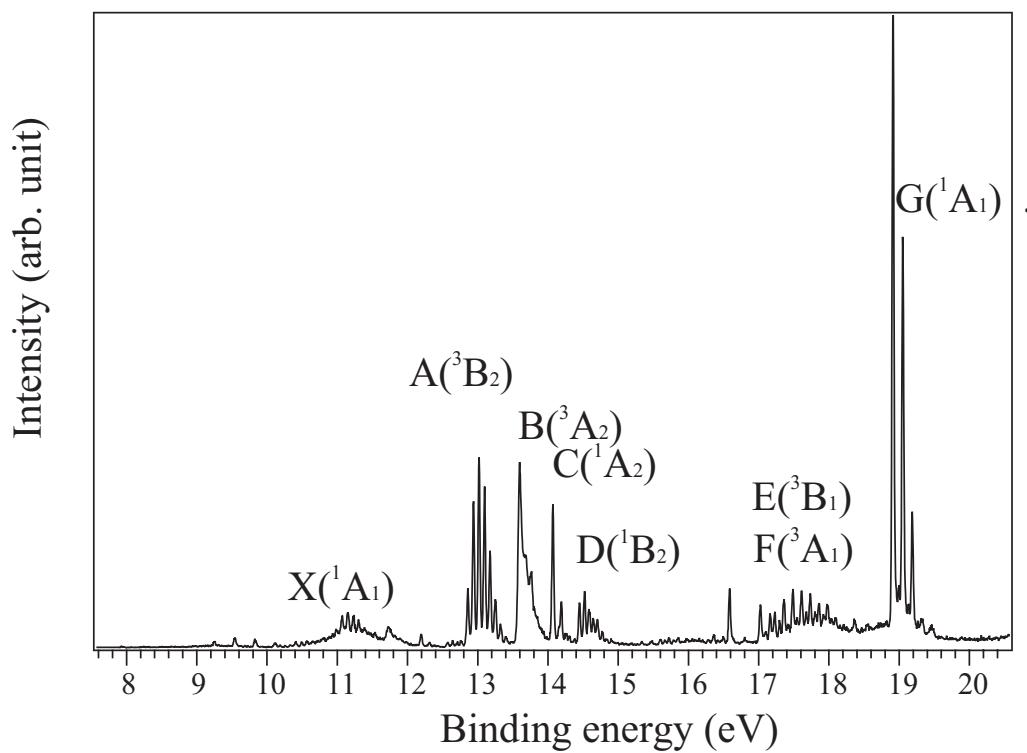


図 4.7 NO<sub>2</sub> の He I<sub>α,β</sub> 共鳴線による光電子スペクトル。Pass energy は 2 eV



## 4.4 考察

本研究で開発したゲートシステムの性能評価を行い、 $1\mu$  秒程度の時間幅での光電子分光測定を極低ノイズで行う事が出来る物である確認した。実際に試行実験として行った、 $\text{NO}_2$  分子での測定では、図 4.5 と図 4.6 に示す様に、12 時間半以上の長時間の積算であるにも拘らず、非常に低いノイズレベルで通常の光電子スペクトルと遜色のない分解能での測定が出来ている事が判る。但し、レーザー照射による、 $\text{NO}_2$  の基底状態からの光電子スペクトルとの明確な違いは観測されなかった。この理由としては、レーザー励起された分子や解離フラグメントのうち、観測領域に留まっていたものが、見積もりよりも少なかった為であると考えられる。本研究では、 $\text{NO}_2$  の励起状態からの解離  $\text{NO}$  に着目したが、解離により測定領域外に離脱した物が多かったのではないかと考えている。

また、測定上でも、以下に述べる様な幾つかの問題点があった。まず、第一に、レーザーの繰り返しレートが 50 Hz と低いため、測定回数、測定時間が短く、相対的に小さな信号を識別するのに十分なカウント数を確保できないと言う問題がある。しかし、繰り返しレートを上げると単パルス当たりの出力が落ちてしまうので、繰り返しレートを上げるのはあまり現実的ではない。また、レーザーの強度の劣化も深刻で、長時間測定も困難であった。劣化の主な原因は、エキシマーレーザーの共振器のミラーの焦げ付きと、色素レーザーの色素の劣化と色素セルの焦げ付きであった。特に、エキシマーレーザーのミラーの焦げ付きが深刻で、洗浄後、50Hz の繰り返しレートで運転したところ、10 時間程度の運転で、当初 240mJ/pulse 程度有った出力が、180 mJ/pulse 程度まで落ちてしまった。その為、一回の測定は数時間に限られ、毎回測定する度にミラーの洗浄する必要がある。その他にも、測定時間を長くするのを困難にする要因として、試料ガスによる装置へのダメージも有った。今回の測定では、標的密度を上げる為に、通常の測定よりも多くガスを導入している為、ガスによる、He 光源の電極の腐食、MCP の劣化も問題になり、測定時間を大幅に伸ばす事は困難であった。測定対象として、他のガスを用いるとい

う事も考えられるが、吸収断面積の大きさは同程度で、寿命が短い物が多い為、余り可能性が無い。このように、この方法での気相の分子に対するレーザー励起分子の光電子分光は困難であった。

今回の測定を制限していた要因としては、吸収断面積、励起状態の寿命、解離フラグメントの観測領域からの離脱等の基本的な分子の性質に関係した要因以外に、レーザーの強度と安定性の問題があった。レーザーの強度低下については、エキシマーレーザーの代わりに、固体レーザー等でより強力で安定な物を用いれば、今回考えていた様な実験ができる可能性がある。

また、本研究では、対象が気相の分子であったが、対象が固体や表面の系であれば、標的密度が格段に高いので、レーザー照射後の変化に対応した電子状態の変化が観測される可能性がある。イオン化用の光源は今回は、He光源を用いたが、放射光を用いるとエネルギーが可変なので、レーザーと組み合わせる事で二電子励起状態や直接遷移では禁制の内殻共鳴からの光電子スペクトルが測定出来る可能性がある。また、今回、開発した測定系は、レーザー照射以外でも、表面吸着過程での分子の配向の変化や化学反応に伴う電子状態の変化など比較的ゆっくりとした反応の時間分解測定等への利用も考えられる。

## 第5章

### まとめ

## 5.1 結論

本研究では、簡単な分子の内殻励起・脱励起過程における価電子の関与するダイナミクスに着目して研究を行った。第2章では、内殻励起状態そのものに着目し、SPring-8のBL27SUで測定したアセチレンの高分解能角度分解イオン収量スペクトルを詳細に解析することで、これまで解決しきれていなかった、アセチレンの3s,3p Rydberg領域での価電子状態が関与した振電相互作用の様子を明らかにすることが出来た。また、高精度でRydberg状態のエネルギーを求める事が出来たので、Rydberg状態のエネルギーを外挿する事で内殻準位の gerade-ungerade 分裂を決定する事が出来た。内殻準位について、この方法により gerade-ungerade 分裂を決定したのは、本研究が初めてである。第3章、4章では、脱励起後のイオン化終状態に着目した。中間状態を介した場合、直接イオン化の場合とは選択則が異なるので、直接イオン化では、禁制のサテライトが観測される可能性がある。第3章では、OCSのイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴光電子スペクトルを測定したところ、中間状態でのスピン軌道相互作用により、スピン禁制の四重項サテライトが観測される事が判った。また、サテライトの強度の傾向則を理解する為に、解析的に中間状態からイオン化終状態への Auger 様二電子過程の行列要素を求める事で、これらのサテライトの強度の由来を明らかにした。第4章では、内殻励起状態の代わりに、レーザー励起による価電子励起状態からのイオン化を調べる目的で、電子アナライザー (SES200, Gamma data) を改造し、ゲートをかけることで、 $\mu\text{sec}$  オーダーの時間分解電子分光が極低ノイズで光電子スペクトルを測定できるシステムを開発し、レーザー励起  $\text{NO}_2$  分子について試行実験を行った。これらの一連の明らかになった事を纏めると次の様になる。

## 1. アセチレンの内殻励起ダイナミクス

- (a) 窒素とアセチレンの gerade-ungerade 分裂の決定
- (b)  $3p\sigma_u$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態との混合
- (c)  $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態が重なった領域の振動を含めた詳細なアサイン
- (d) 追い返し電場依存性で、 $3\sigma_u^*$  価電子状態の寄与と Rydberg 状態の寄与を分離
- (e)  $90^\circ$  方向で  $3\sigma_u^*$  価電子状態が、観測されるメカニズム

## 2. OCS の内殻共鳴光電子ダイナミクス

- (a) OCS のイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴光電子スペクトルでスピン禁制の四重項サテライト
- (b) 共鳴光電子スペクトルのサテライトの強度の傾向則

## 3. レーザー励起分子のダイナミクスと光電子分光

- (a) ゲートを用いた  $\mu$  秒オーダーの極低ノイズ時間分解光電子測定システム

## 1-(a) 窒素とアセチレンの gerade-ungerade 分裂の決定

これまで、内殻準位の gerade-ungerade 分裂は、専ら XPS で求められてきた。しかし、ARPIS を用いると、イオン化の代わりに束縛状態である Rydberg 状態を測定するので、選択則により  $g \rightarrow u$  と  $u \rightarrow g$  の遷移のみが許容になり  $g$  と  $u$  の状態からのスペクトルの重なりから逃れる事が出来、 $\Sigma$  と  $\Pi$  の対称性も  $0^\circ$ 、 $90^\circ$  を分けて観測する事で、分離する事が出来る。その為、エネルギーが精密に求まり、振動構造もより明瞭に観測されると云う利点がある為、XPS よりも高精度で  $g$ - $u$  分裂を求める事が出来る可能性がある。そこで、実際に窒素とアセチレンの Rydberg 状態のエネルギーを外挿する事でイオン化閾値を求めた。その結果、窒素、アセチレンのどちらの分子でも、100 meV 程度の XPS の結果と同程度の大きさの  $g$ - $u$  分裂が決定された。但し、精度に関しては、 $\sim \pm 10$  meV と XPS のものより若干悪かった。この原因は量子欠損が一定という仮定が、必ずしも良くない為であると考えられる。但し、ARPIS の場合、XPS の解析での  $g$ - $u$  の状態のピーク分割による不確定性が無く、個々の Rydberg 状態のエネルギーは XPS よりも高精度で求まるので必ずしも劣っているとは云えない。

1-(b)  $3p\sigma_u$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態との混合

Rydberg 状態は、電子が水素原子の様にイオンコアを一価イオンとして感じて運動する状態なので、ポテンシャルは一価イオンの物と類似した物になり、異なる Rydberg 状態でも殆ど同じ振動構造が予想される。ところが、 $3p\pi_u$  Rydberg 状態では、イオン化状態と同様に C-C 対称伸縮モードのみが観測されているのに対し、 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態では、明らかに異なった振動構造をしている事が判った。 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態の振動構造をピーク分割を行い詳細に調べたところ、 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態は、同じ対称性の C-H 反結合性の価電子状態  $3\sigma_u^*$  から摂動を受けて、C-H 対称伸縮モードが誘起されているという事が判った。

1-(c)  $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と  $3\sigma_u^*$  価電子状態が重なった領域の振動を含めた詳細なアサイン

これまでの、足立ら [15] や Piancastelli [16] らの研究により  $3s\sigma_g$  Rydberg 領域には、 $3\sigma_u^*$  価電子状態が重なっている事が知られている。今回得られた高分解能スペクトルを Rydberg 状態の振動構造が  $3p\pi$  Rydberg 状態と同じであると仮定してピーク分割した結果、これらの寄与を分離する事が出来た。 $3\sigma_u^*$  価電子状態は、Rydberg 状態と比べて幅広い構造で、C-H 対称伸縮モードが誘起されている事が判った。

1-(d) 追い返し電場依存性で、 $3\sigma_u^*$  価電子状態の寄与と Rydberg 状態の寄与を分離

これまでの ARPIS では  $\Sigma$  と  $\Pi$  対称性を分離する事が出来たが、同じ対称性の状態は分離する事は出来なかった。同じ対称性の状態を分離する方法として、解離フラグメントイオンのイオン種や運動エネルギーを選別する事が考えられる。アセチレンの場合、水素とその 12 倍の質量の炭素で構成されている為、運動エネルギーを選別する事で概ねイオン種を選別する事が出来る。そこで、本研究では ARPIS のイオン検出器のイオン追い返し電場を変える事で、解離フラグメントの運動エネルギーを選別し、イオン種を選別する事を試みた。その結果、 $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と C-H 反結合性の  $3\sigma_u^*$  価電子状態の寄与を分離する事が出来た。この結果は、ピーク分割の結果とも辻褄が合っていた。

1-(e)  $90^\circ$  方向で  $3\sigma_u^*$  価電子状態が、観測されるメカニズム

$\Sigma$  対称性の状態は Renner-Teller 効果等で屈曲した安定構造を持つ事はない為、Axial-recoil 近似が成立している条件では、解離フラグメントイオンは入射光の電気ベクトルに対して  $0^\circ$  方向のみで観測される筈である。ところが、 $3\sigma_u^*$  価電子状態は、 $90^\circ$  方向でも観測されている。これは、 $3\sigma_u^*$  価電子状態のポテンシャルは、核間距離の離れたところで変角振動モードを持つ  $1\pi_g^*$  価電子状態と交差している為である。対称性を考えると、これらの  $\sigma_u$  と  $\pi_g$  対称性の状態は cis 変角振動を介した場合にのみ混合し得る事が判った。

その為、これらのポテンシャルの交点近傍は円錐型になり (conical-intersection)、この円錐型の交差を経る事で  $\sigma$  対称性の状態でも cis 屈曲構造のまま解離し、 $90^\circ$  方向にもイオンを放出する。

2-(a) OCS のイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴光電子スペクトルでスピン禁制の四重項サテライト  
基底状態が一重項の場合、イオン化状態は二重項の物だけが許容である。ところが、イオウの  $2p$  励起中間状態では、スピン軌道相互作用が強く一重項状態に三重項状態が混合するので、イオン化終状態では二重項に加えて四重項の状態が観測され得る。この事は  $\text{CS}_2$  分子のでは既に確かめられているが [31]、今回、 $\text{CS}_2$  分子と等価電子系の分子である OCS でもイオウ  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴光電子スペクトルを測定し四重項のサテライトが観測される事を明らかにした。

2-(b) 共鳴光電子スペクトルのサテライトの強度の傾向則

サテライトの強度の傾向則を理解する為に、OCS の  $2p \rightarrow 4\pi^*$  励起中間状態から、イオン化終状態までの Auger 様二電子脱励起過程の行列要素を解析的に求めて評価した。その結果、スピン禁制のサテライト  $^4\Pi$  も、対称性により直接イオン化では禁制なサテライト  $^2\Phi$  も  $2p \rightarrow 4\pi^*$  共鳴を経ると、打ち消し効果で、弱いながらも有限の強度を持つという事が判った。

3-(a) ゲートを用いた  $\mu$  秒オーダーの極低ノイズ時間分解光電子測定システム

レーザー励起分子及び解離フラグメントの光電子分光を行う為に、ゲートを用いた時間分解光電子分光システムを開発した。具体的にはレーザー照射後  $1\mu$  秒間以外は検出器前のメッシュに電場をかけて電子が検出器に入らないようにした。また、測定時間が短くなると相対的にノイズが大きくなるので、MCP の印加電圧に対して測定時間以外は逆バイアスをかけて感度を落として、ノイズを減らす事に成功した。



## 5.2 今後の課題

### 5.2.1 角度分解イオン収量スペクトルに関して

本研究では、SPring-8における分解能 10000 程度の高分解能測定で、アセチレンの炭素 1s-Rydberg 領域の価電子状態が関与した振電相互作用の様子を明らかにする事が出来た。しかし、高 Rydberg 領域に関しては、Rydberg 状態のエネルギー値、追いつき電場依存性、理論計算の結果等から、この領域でも価電子状態の寄与がある事が示唆されたが、詳細な議論を行う事は出来なかった。価電子状態と比べて幅の狭い Rydberg 状態でも、自然幅が 90 meV 程度ある為、単純に分解能をこれ以上向上させるという事では、新しい情報を得る事は出来ない。本研究では、イオン検出器の追いつき電場を変える事で  $\Sigma$  と  $\Pi$  の対称性だけでなく、イオン種を選別し同じ対称性の状態を分離する事が出来た。しかし、この方法は、炭化水素の様に構成元素の質量差が大きい物にしか適用できない。また、同じイオン種でも解離チャンネルにより運動エネルギーが異なっている事による不確かさもある。より詳細に解離チャンネルを指定して内殻励起後の解離ダイナミクスを調べる為には、イオン種だけではなく、運動エネルギーや解離する瞬間の幾何学的構造や解離イオン対を特定する必要がある。現在、種々の飛行時間分析法により、イオン種の選別、運動エネルギー分布等を調べる事が出来る様になってきた [45、46]。また、放出電子とイオン対の飛行時間を同時測定すれば、解離イオンの質量と電荷の比、運動エネルギーに加え、解離直前の幾何学的な構造に関する情報も得る事が出来る。その為、これらの、TOF を用いた方法を用いる事が考えられる。一方、角度分解イオン収量法では、得られる情報は限られるが、より容易に Axial-recoil が成立っているフラグメントを選択的に検出できるので、本研究同様、角度分解イオン収量法と組み合わせる形の装置も依然として有力であると考えている。具体的には、角度分解イオン収量法のイオン検出器を簡単な静電アナライザーにし、二次元検出器を用いる事で複数の解離チャンネルを同時に区別

して測定する事が考えられる。

本研究で行った R-matrix/MQDT 計算の結果から、イオン化閾値以下の高 Rydberg 領域にも  $\sigma$  対称性の価電子状態の存在が示唆された [付録]。この領域についても、理論計算の精度の向上と併せて、実験的にも詳細に調べる事が出来れば、振電相互作用や解離ダイナミクスを明らかにする事が出来る可能性がある。

### 5.2.2 共鳴光電子分光

第三世代の高輝度・高分解能な光源を用いて、振動を分離した共鳴光電子スペクトルを測定すれば、より統計の良いデータをサテライトの振動構造も分離して測定できる可能性がある。統計の良いデータが得られれば、今回、求めた Auger 様二電子過程の遷移行列要素と比較して、サテライトの強度を詳細に議論できる可能性がある。また、振動が分離できれば、強度を貸している状態との関連もより明確になるので、束縛エネルギーが 20 eV 以上の領域のサテライトについても議論出来るようになる可能性がある。

## 参考文献

- [1] M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi, A. Ejiri, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai and T. Oshio, Phys. Rev. 178, 80 (1969).
- [2] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, Phys. Rev. A 40, 6737 (1989).
- [3] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J. -H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Ågren, F. Kh. Gel'mukhanov, T. Warwick and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. 76, 2448 (1996).
- [4] G. Remmers, M. Domke, and G. Kaindl, Phys. Rev. A 47, 3085 (1993).
- [5] U. Hergenhahn, O. Kugger, A. Rüdell, E.E. Rennie, A.M. Bradshaw, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 5704.
- [6] T. D. Thomas, N. Berrah, J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, T. Karlsen, E. Kukk, and L. J. Sæthre, Phys. Rev. Lett. 82 (1999)1120.
- [7] A. Yagishita, E. Shigemasa, Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 1383.
- [8] N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 481.
- [9] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, A. Yagishita, J. Chem. Phys. 97 (1992) 8842.
- [10] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sano, T. Sakai, A. Yagishita, Phys. Rev. A 45 (1992) 2915.
- [11] N. Kosugi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 79 (1996) 351.

- [12] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19783.
- [13] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 998.
- [14] N. Kosugi, *Chem. Phys.* 289. (2003) 117.
- [15] Jun-ichi Adachi, Nobuhiro Kosugi, Eiji Shigemasa, Akira Yagishita, *Chem Phys. Lett.* 309 (1999)427-433
- [16] N. M. Piancastelli, W. C. Sotole, G. Ohrwall, S. -W. Yu, D. Bull, K. Lantz, A. S. Schlachter, *J. Chem. Phys* 117, (2002)8263
- [17] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3617.
- [18] 名越充 姫路工業大学修士論文
- [19] MOLPRO (Version 2000.1) is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Herzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. mcNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson.
- [20] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall, F. Sette, *Phys. Rev. A.* 44(1991)1841-1858
- [21] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19783
- [22] M. Hiyama and N. Kosugi, *J. Theoret. Comp. Chem.* in press.
- [23] 中村宏樹、高木秀一、*日本物理学会誌* vol. 45, No. 2, 1990 解説 分子の超励起状態

- 
- [24] A. Kivimäki, A. Naves de Brito, S. Aksela, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Ausmees, S. J. Osborne, L. B. Dantas, S. Svensson, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4307.
- [25] S. Svensson, A. Ausmees, *Appl. Phys. A* 65 (1997) 107.
- [26] M.N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H.M Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw and R. F. Fink, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30 (1997) 5677.
- [27] E. Kukk, J. D. Bozek, W.-T. Cheng, R. F. Fink, A. A. Wills, and N. Berrah, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9642.
- [28] M.N. Piancastelli, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 107 (2000) 1.
- [29] E. Kukk, G. Snell, J. D. Bozek, W.-T. Cheng, and N. Berrah, *Phys. Rev. A.* 63 (2001) 062702.
- [30] H. Wang, R. F. Fink, M.N. Piancastelli, M. Bässler, I. Hjelte, O. Björneholm, F. Burmeister, R. Feifel, A. Giertz, C. Miron, S.L Sorensen, K. Wiesner, S. Svensson, *Chem. Phys.* 289 (2003) 31.
- [31] T. Hatsui, M. Nagasono, E. Shigemasa, and N. Kosugi, *UVSOR Activity Report* (2001) 78.
- [32] N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 137-140 (2004) 335.
- [33] P. Baltzer, B. Wannberg, M. Lundqvist, L. Karlsson, D.M.P. Holland, M.A. MacDonald, M.A. Hayes, P. Tomasello, and W. von Niessen, *Chem. Phys.* 2002 (1996) 185.
- [34] J. Schirmer, W. Domcke, and L.S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett* 61(1979) 30.
- [35] M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Natalils, G. Caprace, and D. Roy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 18 (1980) 295.
- [36] J. P. D. Cook, M. G. White, C. E. Brion, W. Domcke, L. S. Cederbaum, J. Schirmer, and W. von Niessen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 22 (1981) 261.

- [37] D. M. P. Holland and M. A. MacDonald, *Chem. Phys.* 144 (1990) 279.
- [38] M. Ehara, M. Ishida, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 177 (2002) 3248.
- [39] T. Gejo, Y. Takata, T. Hatsui, M. Nagasono, H. Oji, N. Kosugi, E. Shigemasa, *Chem. Phys.* 289 (2003) 15.
- [40] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4919.
- [41] R. F. Fink, M. Kivilompolo, and Helena Aksela, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 10034.
- [42] N. Kosugi, R. G. Cavell, and A.P. Hitchcock, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1997) 490.
- [43] N. Kosugi, *Chem. Phys.* 289 (2003) 117.
- [44] H. Okabe, "PHOTOCHEMISTRY OF SMALL MOLECULES", p. 231, (A Wiley-Interscience publication, New York, 1978)
- [45] N. Saito, F. Heiser, O. Hemmers, A. Hempelmann, K. Wieliczek, J. Viehhaus, and U. Becker, *Phys. Rev. A*, 51 R4313(1995).
- [46] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rep.* 330, 96 (2000).
- [47] A. Giusti, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 13 (1980) 3867-3994.
- [48] M. J. Seaton, 1958 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 118 504.
- [49] M. J. Seaton, 1966 *Proc. Phys. Soc.* 88 801, 815.
- [50] U. Fano, *Phys. Rev. A* 2 (1970) 353.
- [51] U. Fano, *Phys. Rev. A* 17 (1978) 93.
- [52] C. H. Greene, U. Fano and G. strinati, *Phys. Rev. A.* (1979) 1485.
- [53] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Physical Science

Data 16 (Elsevier, 1984).





## 付録 A

# R-matrix/MQDT 計算

### A.1 量子欠損理論 (Quantum defect theory: QDT)

量子欠損理論は束縛状態と連続状態を同時に扱う理論である。原子についての QDT は、1958 年に Seaton[48] によって開発された。Seaton は 1966 年に更に、これを多チャンネルに拡張した [49]。1970 年には、Fano によって分子に拡張され [50]、Fano(1978)[51]、Greene ら (1979)[52] によって一般化されて、Coulomb ポテンシャル以外の一般のポテンシャルにも適用できるようになった。その結果、解離性再結合 (DR) や、イオン化、解離等が同時に扱える様になっている。

量子欠損理論では、量子欠損  $\mu$  は電子散乱に於いてエネルギーがイオン化閾値よりも大きい場合の散乱電子の波動関数の位相のずれ  $\eta$  を  $\pi$  で割った物で定義される。

$$\eta = \pi\mu \quad (\text{A.1})$$

まず、Rydberg 状態を半径  $r_0$  の球の内部領域と外部領域に分けて考える。内部領域では Rydberg 電子はイオンコアと強く相互作用していて、イオンコアと一体となって運動するので、イオンコアと同様に BO 近似で書ける。但し、 $r = r_0$  近傍では、外部領域と連続になっていなければならないと云う要請から、次の様な漸近形で表される。

$$\Phi_i = \phi_i^{BO}(\hat{r}, \hat{r}, R)[f_0(r) \cos \pi\mu_i(R) + g_0(r) \sin \pi\mu_i(R)] \quad (\text{A.2})$$

$f_0$ :原点で正則なクーロン関数

$g_0$ :原点で非正則なクーロン関数

$\hat{r}$ :Rydberg 電子の座標の角度成分

$\hat{r}$ :イオンコアの電子の座標

R:核の座標

$\phi_i^{BO}$ :Rydberg 電子の波動関数の動径以外の成分

全波動関数は次のように展開できる。

$$\psi^{BO} = \sum_i A \Phi_i \quad (\text{A.3})$$

一方、外部領域では、電子はイオンコアからの一中心のクーロンポテンシャルを感じて運動しているが、イオンコアとの相関は弱いと考えられる。その為、波動関数の一中心クーロン波からの位相のずれ  $\eta$  が重要な量になる。全波動関数は下の様に、Rydberg 電子とイオンコアの波動関数の積和で表される (close coupling 近似)。ここで、 $[s_{i+}(r)\alpha_{i+} + c_{i+}(r)\beta_{i+}]$  は、Rydberg 電子の動径波動関数で、 $s_{i+}(r)$  と  $c_{i+}(r)$  はそれぞれ、漸近領域で sin 型と cos 型のクーロン関数で、 $\alpha_{i+}$  と  $\beta_{i+}$  は係数で、添字  $i+$  は開チャンネルと閉チャンネル含んだ全チャンネルを表すインデックスである。

$$\Psi^{CC} = \sum_{i+} A \Phi_{i+}^{CC} \quad (\text{A.4})$$

$$\Phi_{i+}^{CC} = \phi_{i+}^{CC}(\hat{r}, \hat{r}, R)[s_{i+}(r)\alpha_{i+} + c_{i+}(r)\beta_{i+}] \quad (\text{A.5})$$

$r \sim r_0$  の中間領域ではこれらの波動関数が繋がる筈なので、 $\psi^{CC} \sim \psi^{BO}$  となる。また、この領域は、イオンコアの中心に近いので、電子はクーロンポテンシャルで加速されて運動エネルギーが大きくなり、チャンネル毎のエネルギー差は殆ど効かないと考えられる。そこで、BO と CC を繋ぐ変換行列  $\mathcal{C}, \mathcal{S}$  を定義する。

$$\alpha_{i+} = \sum_i A_i \mathcal{C}_{i+,i} \quad (\text{A.6})$$

$$\beta_{i+} = \sum_i A_i \mathcal{S}_{i+,i} \quad (\text{A.7})$$

ここで、 $\mathcal{C}_{i+,i} = \langle i_+ | \cos \pi \mu_i(R) | i \rangle$ 、 $\mathcal{S}_{i+,i} = \langle i_+ | \sin \pi \mu_i(R) | i \rangle$ 。A.5 式に  $r \rightarrow \infty$  の境界条件を課すと、散乱の reactance 行列 (K 行列)  $\mathcal{K} = \mathcal{S} \mathcal{C}^{-1}$  が、得られる。K 行列が求まると、下記のように、散乱 S 行列が求まり、断面積等の観測量が得られる。

$$S = \frac{1 + iK^{Phy}}{1 - iK^{Phy}} \quad (\text{A.8})$$

$$K^{Phy} = \mathcal{K}_{oo} - \mathcal{K}_{oc} [\mathcal{K}_{cc} + \tan \pi \nu]^{-1} \mathcal{K}_{co} \quad (\text{A.9})$$

$$\epsilon = -\frac{1}{2\nu^2}$$

式 A.9 の第二項は、閉チャンネルを経由する共鳴散乱部分を表している。閉チャンネルしかない場合を考えると、境界条件より式 A.10 が得られる。

$$\det |\mathcal{K} + \tan \pi \nu| = 0 \quad (\text{A.10})$$

今、1 チャンネルのみの場合を考える。 $\epsilon \sim 0$  のとき、 $\mathcal{K} \sim \tan \pi \mu$  となる。イオン化閾値以上 ( $\epsilon \geq 0$ ) での、K 行列は  $K = \tan \eta$  であるので、式 A.9 から、 $\eta \approx \pi \mu$  となる。つまり、散乱の位相のずれ ( $\eta$ ) と量子欠損 ( $\mu$ ) は、同じ物であることが判る。一方、 $\epsilon \leq 0$  の場合、式 A.10 より、 $\tan$  は周期関数で位相差が  $\pi$  毎に無限個の解を持つので、 $\eta = n - \mu(n$  は整数) となり、通常の Rydberg の公式  $\epsilon_n = -[2(n - \mu)^2]^{-1}$  が導かれる。

### 多段的な取り扱い

一般化された多チャンネル量子欠損理論 (MQDT) では、複数のポテンシャルが関与する状態を容易に記述することが出来る。ここでは、クーロンポテンシャル  $V$  に加え、一般のポテンシャル  $V'$  がある場合を考える。このポテンシャルによる位相のずれは式 A.11 のように書く事が出来る。K' は、一般のポテンシャルによる散乱の K 行列である。

$$\eta'(E) = -\tan^{-1} \pi K'(E) \quad (\text{A.11})$$

これらの、二つのポテンシャルの散乱による散乱による波動関数は、次の様に書くことが出来る。

$$\begin{aligned}
 \varphi'_E &= \varphi_E(r) \cos \eta' - \bar{\varphi}_E(r) \sin \eta' \\
 &= (f_E \cos \eta - g_E \sin \eta) \cos \eta' - (f_E \sin \eta + g_E \cos \eta) \sin \eta' \\
 &= f_E(r)(\cos \eta \cos \eta' - \sin \eta \sin \eta') - g_E(r)(\sin \eta \cos \eta' - \cos \eta \sin \eta') \\
 &= f_E(r) \cos (\eta + \eta') - g_E(r) \sin (\eta + \eta') \\
 &\sim A(E) \sin (kr + \eta(E) + \eta'(E))
 \end{aligned}$$

この様に、位相のずれを各ポテンシャルによる位相のずれの和の形で表す事が出来るので、複数のポテンシャルが関与する場合でも扱い易い。

## A.2 Rydberg 状態の強度

Rydberg 状態のスペクトルを見ると、 $n$  が大きくなるにつれて強度が小さくなる様子が観測される。Rydberg 状態の強度と  $n$  の依存性を見積もるために、以下の式で表される振動子強度の大きさを評価する。

$$f_{ab} = \frac{2}{3} (E_b - E_a) | \langle \Phi_b | d | \Phi_a \rangle |^2 \quad (\text{A.12})$$

ここで、 $a$  は基底状態で  $b$  は内殻-Rydberg 状態。

$$f_{ab} = \frac{2}{3} (E_{ion} - \frac{R}{(n-\nu)^2} - E_a) | \langle \Phi_b | d | \Phi_a \rangle |^2 \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{2}{3} (I.P - \frac{R}{(n-\nu)^2}) | \langle \Phi_b | d | \Phi_a \rangle |^2 \quad (\text{A.14})$$

右辺のエネルギー差に相当する部分は、内殻イオン化エネルギー（炭素 1s で 290 eV 程度）に比べて Rydberg 状態の  $n$  依存性は数 eV 程度と小さく  $n$  には殆ど依存しない。そこで、電気双極子モーメントの項に着目する。今回着目している系は水素様の Rydberg 状態なので、近似的に水素原子を考える。水素原子の波動関数は、動径部分と角部分とに変数分離できる。等方的な Rydberg 軌道間の遷移を考える場合、動径関数だけを考慮して

やれば良いので、電気双極子モーメントは原子単位系で以下の式で見積る事が出来る。

$$| \langle \Phi_b | d | \Phi_a \rangle | \propto | \langle R_b | d | R_a \rangle | \quad (\text{A.15})$$

動径関数は Laguerre の多項式を用いて以下の様に見える。

$$R_{nl}(r) = -\left(\frac{2}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} e^{-\frac{r}{n}} \sum_k^{n-l-1} (-1)^{k+2l+1} \frac{[(n+l)!]^2 \left(\frac{2r}{n}\right)^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

これを基に遷移確率を電気双極子モーメントの平方から見積もった。但し、遷移確率の大きさは 1s-3s 励起の場合を 1 とした相対的値で示している。n が大きくなると、この値は漸近的に  $n^{-3}$  に比例する。但し、実際の原子の場合では、s-s、s-d の遷移は禁制

表 A.1 1s-3s 励起の場合を 1 として見積もった水素原子の Rydberg 励起における遷移確率。( ) 内は各系列の相対強度

n	ns	np	nd	nf	$1/n^3$
3	1	1.389	0.1		1
4	0.408	0.573(0.413)	0.054(0.54)	0.001	0.42
5	0.206	0.29(0.210)1	0.024(0.24)		0.22

表 A.1 をみると電気双極子モーメントの平方は n が比較的小さいところでも、概ね n の三乗に反比例していると云える。

但し、実際の多電子系の原子や分子の場合には、エネルギーに対して主量子数は良い量子数にはなっておらず、量子欠損  $\mu$  を差し引いた有効主量子数  $\nu$  が良い量子数になっている。その為、水素原子の場合とは異なり、量子欠損を考慮しなければならない。ここでは、一般の原子や分子で量子欠損がある場合の Rydberg 状態の強度の主量子数依存性に

ついて推察する。散乱理論の表記で、規格化された Rydberg 状態の波動関数  $P_{nl}$  は、下の式 A.16 様に書くことが出来る。

$$P_{nl} = (-1)^{n+l+1} \sqrt{\frac{2}{\nu^3} \frac{1}{1+C_n}} [A_+(\nu)\xi + A_-(\nu)\theta] \quad (\text{A.16})$$

$$A_+ = \frac{(-1)^l \sin[\pi(\nu+\mu)]}{\sqrt{2\nu}} \pi K$$

$$A_- = -(-1)^l \cos[\pi(\nu+\mu)] \sqrt{\frac{\nu^3}{2}} K$$

ここで、 $C_n = \frac{d\mu_n}{d\nu_n}$  である。

Rydberg 状態では  $\nu = n - \mu$  なので、 $\nu + \mu = n$ (定数) になって  $\sin$  の項はゼロになる。従って、波動関数は下の式 A.17 の様な形になる。

$$P_{nl} \propto (-1)^{l+1} K \theta \quad (\text{A.17})$$

$K$  は、次の様な関数になっており、概ね  $\nu^{-\frac{3}{2}}$  に比例すると考えられる。

$$K = [\nu^2 \Gamma(\nu+l+1) \Gamma(\nu-l)]^{-1/2} \quad (\text{A.18})$$

$$= [\nu^2 (\nu+l)! (\nu-l-1)!]^{-1/2} \quad (\text{A.19})$$

$$\propto \nu^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{A.20})$$

一方、 $\theta$  は、次の様な関数になっていて  $\nu$  にそれ程大きくは依存しないと考えられる。

$$\theta = W_{\nu, l+\frac{1}{2}}\left(\frac{2\rho}{\nu}\right) \quad (\text{A.21})$$

$$= e^{-\frac{\rho}{\nu}} \left(\frac{2\rho}{\nu}\right)^{l+1} M(l+1-\nu, 2l+2, \frac{2\rho}{\nu}) \quad (\text{A.22})$$

$$= e^{-\frac{\rho}{\nu}} \left(\frac{2\rho}{\nu}\right)^{l+1} \left[1 + \frac{(l+1-\nu)\left(\frac{2\rho}{\nu}\right)}{2l+2} + \frac{(l+1-\nu)^2 \frac{4\rho^2}{\nu^2}}{(2l+2)^2 2!} + \dots\right] \quad (\text{A.23})$$

この場合の基底状態  $\Psi_g$  からの遷移の振動子強度は、下の様に書くことが出来るので、量子欠損が有る場合でも、Rydberg 状態の強度は、概ね有効主量子数  $\nu^{-3}$  に比例すると

考えられる。

$$f_{g,n} = \frac{2}{3}(E_n - E_g) | \langle P_{nl} | d | \Psi_g \rangle |^2 \quad (\text{A.24})$$

$$\propto | \langle K\theta | d | \Psi_g \rangle |^2 \quad (\text{A.25})$$

$$\propto \nu^{-3} | \langle \theta | d | \Psi_g \rangle |^2 \quad (\text{A.26})$$

### A.3 R-matrix 法

量子欠損理論では、量子欠損や散乱の位相のずれ等を既知として導入しなければならない。そこで、この領域の波動関数を記述する為に、別な方法を用いて、これらの値を求めなければならない。その為に、本研究で用いた計算法では R-matrix 法を用いているので、ここで、R-matrix 法について簡単に解説する。

R-matrix 法では、空間を半径  $a$  の球面の内部領域と外部領域に分けて考える。内部領域では、 $N$  電子系の標的分子と、散乱電子の交換相互作用や相関を考慮して CI 展開を行い、 $N+1$  電子系の束縛状態の様に扱う。一方、外部領域は、標的分子の電荷分布が、内部領域に収まる様にとるので、散乱電子と標的分子との間の交換相互作用は無視できる。従って、外部領域での散乱電子は、イオンコアからの、長距離相互作用ポテンシャルを受けて動いている物と考えられる。ここでは、具体例として、軽い原子/分子の電子散乱の例を示す。 $N$  電子系の標的分子と散乱電子の全体では  $N+1$  電子系になる系を考える。電子散乱の  $N+1$  電子系の Schrödinger 方程式は次のように表される。

$$H_{N+1}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.27})$$

$$H_{N+1} = \sum_{i=1}^{N+1} \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^{N+1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.28})$$

式 A.28 の第一項の  $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$  は、運動エネルギーである。標的分子の固有状態は以下のよ

うに書ける。

$$\langle \Phi_i | H_N | \Phi_j \rangle = \omega_i \gamma_{ij} \quad (\text{A.29})$$

$$\Phi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_j \phi_j(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) C_{ji} \quad (\text{A.30})$$

但し、 $\mathbf{x}_i \equiv r_i \sigma_i$  で、 $\phi_j$  は占有軌道若しくは、非占有軌道で、 $C_{ji}$  は標的分子のハミルトニアン行列 A.29 を対角化することで得られる行列である。先ず、はじめに、内部領域に於いて、 $N+1$  電子系の解を求める。ところが、ハミルトニアン  $H_{N+1}$  は  $r=a$  で、運動エネルギー演算子  $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$  の表面効果の為、内部領域に於いてはエルミートではない。その為、この表面効果を相殺する為に、Bloch 演算子  $L_{N+1}$  を用いて、 $H_{N+1} + L_{N+1}$  をエルミートにした。

$$L_{N+1} = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{1}{2} \delta(r_i - a) \left( \frac{d}{dr_i} - \frac{b-1}{r_i} \right) \quad (\text{A.31})$$

ここで、 $b$  は任意の定数で、実際の計算では 0 と置く。

$$(H_{N+1} + L_{N+1})\Psi = (E + L_{N+1})\Psi \quad (\text{A.32})$$

$$(H_{N+1} + L_{N+1} - E)\Psi = L_{N+1}\Psi \quad (\text{A.33})$$

この方程式を解くために、次の積分を内部領域について行い、内部領域の基底になる状態  $\psi_i$  を導く。

$$\langle \psi_i | H_{N+1} + L_{N+1} | \psi_j \rangle_{int} = E_i \delta_{ij} \quad (\text{A.34})$$

これらの状態は次の様に展開できる。

$$\begin{aligned} \psi_k(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+1}) = & \mathcal{A} \sum_{ij} \overline{\Phi}_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) r_{N+1}^{-1} u_j(r_{N+1}) a_{ij} \\ & + \sum_i \chi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+1}) b_{ik} \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

この式は、第一項が close coupling の形になっていて、第二項は相関項 (correlation) になっている。ここで、 $\mathcal{A}$  は、反対称化演算子、 $\overline{\Phi}_i$  は標的の状態  $\Phi_i$  の組み合わせで



得られる状態、 $u_j$  は、連続状態での散乱電子である。第二項は  $r=a$  の境界で消える。

$H_{N+1}+L_{N+1}$  を対角化すると、 $a_{ijk}$  と  $b_{ik}$  が、それぞれ得られる。close coupling 項は散乱的な性質で、correlation(相関) 項はより価電子的な性質を現すので、これら进行评估する事で、固有状態が、Rydberg 性が価電子的かが判る。A.33 は  $\psi_k$  を用いて、

$$|\Psi\rangle = \sum_k |\psi_k\rangle \frac{1}{E_k - E} \langle \psi_k | L_{N+1} | \Psi_k \rangle \quad (\text{A.36})$$

と表される。この方程式をチャンネル関数  $\Phi_i$  に射影して相互作用領域の境界で積分すると、内部領域での原子/イオンに対する電子散乱の解を記述する基本式が得られる。

$$F_i(a) = \sum_j R_{ij}(E) \left( a \frac{dF_j}{dr} - b F_j \right)_{r=a} \quad (\text{A.37})$$

$$R_{ij}(E) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{\omega_{ik} \omega_{jk}}{E_k - E} \quad (\text{A.38})$$

$R_{ij}$  は R 行列で、 $F_j$  は、reduced angular function で、次の様な形で表される。

$$r^{-1} F_i(r) = \langle \overline{\Phi}_i | \Psi \rangle' \quad (\text{A.39})$$

表面強度 (surface amplitude) は、次のようになる。

$$a^{-1} \omega_{ik} = \langle \overline{\Phi}_i | \psi_k \rangle'_{r=a} \quad (\text{A.40})$$

$\overline{\Phi}_i$  は、標的の状態  $\Phi_i$  の重ね合わせで得られるチャンネル関数で、 $\Psi$  は、 $N+1$  電子系の全波動関数である。 $\rangle'$  は散乱電子以外の全ての電子の空間とスピンについての積分を示している。

以上より、それぞれの保存される量子数  $\Gamma = LSM_L M_S$  とパリティ  $\pi$  に対して、全てのエネルギーで  $H_{N+1}+L_{N+1}$  を対角化することで、R 行列が得られる事が判った。

次に、最終ステップとして、外部領域での電子-原子の散乱問題を解く。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+1}) = \sum_i \overline{\Phi}_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) r_{N+1}^{-1} F_i(r_{N+1}) \quad (\text{A.41})$$

この場合、標的と散乱電子は別領域にあるので、反対称化演算子  $\mathcal{A}$  は用いない。式 A.41 を式 A.28 に代入しチャンネル関数に射影すると、下記の様な  $F_i(r)$  を満足する微分方程式の組が得られる。

$$H_{N+1} \sum_i \overline{\Phi}_i r_{N+1}^{-1} F_i(r_{N+1}) = E \sum_i i \overline{\Phi}_i r_{N+1}^{-1} F_i(r_{N+1}) \quad (\text{A.42})$$

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} + k_i^2 \right) F_i(r) = 2 \sum_{j=1}^n V_{ij}(r) F_j(r) \quad i = 1 \dots n, r \geq a \quad (\text{A.43})$$

$$k_i^2 = 2(E - \omega_i)$$

右辺の  $V_{ij}$  はポテンシャル行列で  $\frac{1}{r}$  のべき乗展開になっている。(第一項はクーロンポテンシャル)

$r \rightarrow \infty$  の極限で

$$F_{ij}(r) \sim k^{-1/2} (\sin \theta_i \delta_{ij} + \cos \theta_i K_{ij}) \quad (\text{A.44})$$

開チャンネル ( $k_i^2 \geq 0$ )

$$F_{ij}(r) \sim 0 \quad (\text{A.45})$$

閉チャンネル ( $k_i^2 < 0$ )

$$(\text{A.46})$$

$F_{ij}$  の  $j$  は  $n_\alpha$  個の開チャンネルによる、線形独立な解を区別するインデックスである。 $\theta_i$  は中性の標的に対しては、 $\theta_i = k_i r - \frac{1}{2} l_i \pi$  である。以上より、 $n_\alpha \times n_\alpha$  の  $K$  行列を求めることができる。 $K$  行列が求めれば、次の式で散乱行列 ( $S$  行列) を求めることができる。

$$S = \frac{1 + i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}} \quad (\text{A.47})$$

手順をまとめると、まず、内部領域の計算で、R-matrix を求める。次に、これを用いて外部領域の散乱問題を解くと、 $F_{ij}(r)$  が求まる。 $F_{ij}(r)$  には、 $K_{ij}$  が含まれていて、 $K_{ij}$  から、 $S$  行列が求まり、断面積等の観測量が得られる。また、 $K$  行列は多チャンネル量子欠損理論で出てくる物と同じであるので、 $R$  行列から  $K$  行列を求め、 $K$  行列を対角化する事で、量子欠損を導き出す事が出来る。

## A.4 アセチレンの内殻励起状態への応用

アセチレンの内殻励起に対して行った、R-Matrix/MQDT 計算の現状について報告する。実際の計算は、樋山と小杉が開発した、多原子分子用、ab initio R-matrix/MQDT 計算プログラム GSCF4R を用いた [22]。

これまでの議論で、高分解能の ARPIS の結果からアセチレンの 3s,3p Rydberg 領域の Rydberg-valence 混合については明らかにする事が出来た。しかし、高 Rydberg 領域については、強度が弱く多くの状態が重なり合っている為、実験データの解析からだけでは、詳細な議論をする事は難しい。そこで、理論計算の助けを借りる事にした。286 eV 付近の  $1\pi_g^*$  状態より上に  $\pi$  対称性の価電子軌道は無いので、 $\Sigma$  対称性の状態への励起だけを考えた。

まず、計算を行うにあたり、基底系の依存性を大きさの異なる次の3つの基底系を用いて、基底状態と最低の炭素 1s イオン化状態のエネルギー差を比べる事で調べた。用いた基底系としては、藤永の基底系 [53] で、異なる縮約の仕方の物、HTS8X(C[721/42] と H[32])、HTS9X(C[721/52] と H[42])、HTS9X+(C[721/511] と H[411]) を用いた。この結果、それぞれのエネルギーは、HTS8X では 300.852 eV、HTS9X では 300.321 eV、HTS9X+ では 300.141 と基底系を大きくするとエネルギー差が小さくなる傾向が見られるが、その影響は比較的小さいと言える。そこで、今回は、この中で一番小さい基底系 HST8X を用いた。次に、計算に取り込む Target 状態 (イオン化状態) の数についても調べた。一番低い Target 状態と二番目の状態のエネルギー差は、7 eV 程離れているので影響は小さいと予想されるが、量子欠損への依存性を調べると、一番低いエネルギーの物一つだけのときに出るスパイクが2つにすると消える等の影響がある事が判った。Target 状態を幾つ入れるかについては、今後、試行錯誤が必要である。

図 A.2 と図 A.1 に、それぞれ、 $1\sigma_g$  若しくは、 $1\sigma_u$  にホールがあり、全体の対称性が  $\Sigma_u$  の系について R-matrix/MQDT 法で計算した量子欠損のうち観測されている Rydberg

系列に対応する物を、実験値と CCPC 解と併せて示す。Target 状態は、エネルギーの低い方から二つ ( $\Sigma_u$  と  $\Sigma_g$ ) を取り込んでいる。図 A.1 の + は  $n\sigma_g$  Rydberg 系列に対応している。量子欠損の実験値は、Rydberg 状態の外挿で求めたイオン化閾値から逆に求めたものを計算値と比較する為に 1 を引いて示している。 $n\sigma_g$  Rydberg 系列は 2 点しか観測されていないので、不確かさはあるが、概ね実験値と計算値の傾向が似ている。青で示しているのは、CCPC 解で close coupling の項を見ると、イオン化閾値以下の固有値はいずれも 99% 以上で散乱的即ち Rydberg 性であった。即ち、エネルギーの低い方から 1 番目の解は  $3\sigma_g$  Rydberg 状態、3 番目の解は、 $4\sigma_g$  Rydberg 状態にそれぞれ対応していると考えられる。この様に、 $1\sigma_u$  軌道にホールがあって全体の対称性が、 $\Sigma_u$  の系は、高い Rydberg 領域でも、近傍に混合し得る価電子状態が無いと考えられる。

一方、図 A.2 に  $1\sigma_g$  に示した、 $1\sigma_g$  にホールを持ち全体の対称性が  $\Sigma_u$  の系の量子欠損は、実験値と計算の結果の一致は良くない。一方、CCPC 解に着目すると、表 A.2 に示している様に、CCPC 解のエネルギーの低い方から 1 番目と 3 番目の解の相関項が、それぞれ、37.77% と 37.08% と比較的大きく、 $3\sigma_u^*$  軌道の寄与が大きい為、価電子状態であると考えられる。1 番目は、 $3\sigma_g$  Rydberg 状態と重なって観測されている、 $3\sigma_u^*$  価電子状態に対応している。3 番目の状態も、 $1\sigma_g^{-1}3\sigma_u^*$  主配置の  $\sigma_u$  対称性の価電子状態であると考えられる。この価電子状態は、同じ  $\sigma$  対称性の Rydberg 状態と混合し、 $n=5$  以上の  $np\sigma_u$  系列と  $np\pi_u$  系列の Rydberg 状態のエネルギー値が大きく異なっている事に関係している可能性がある [図 2.15]。また、高 Rydberg 領域での正の追い返し電場依存性も、この領域に C-H 反結合性の価電子状態がある可能性を示唆している。今後、計算の結果の信頼性が上がれば、高 Rydberg 領域でも詳細な Rydberg-valence 混合の議論が出来ると思われる。

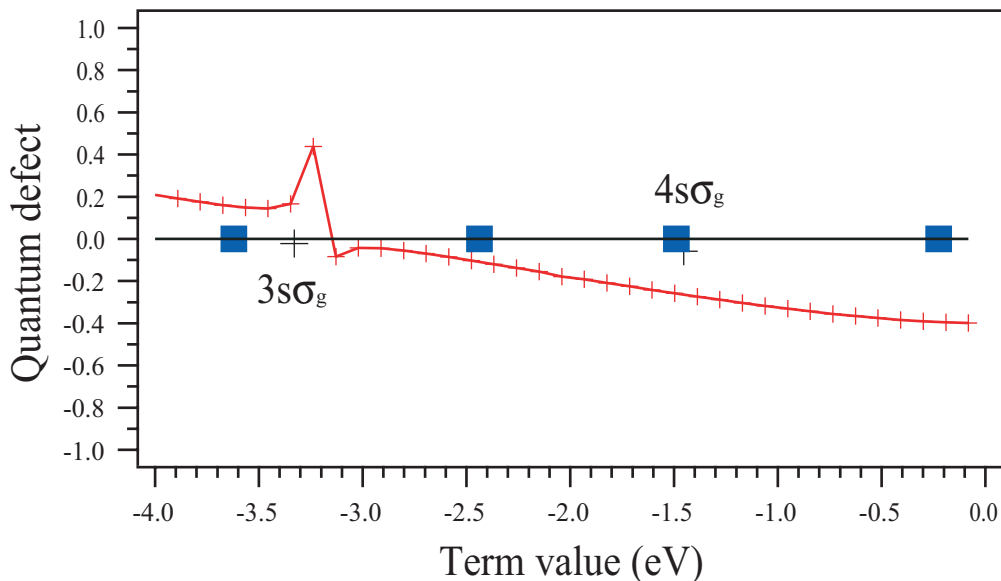


図 A.1  $1\sigma_u$  にホールを空けて、全体の対称性が  $\Sigma_u$  の状態の量子欠損。赤で示しているのは、R-matrix/MQDT 計算の結果。青で示しているのは、CCPC 計算の解。黒で示しているのは実験値。

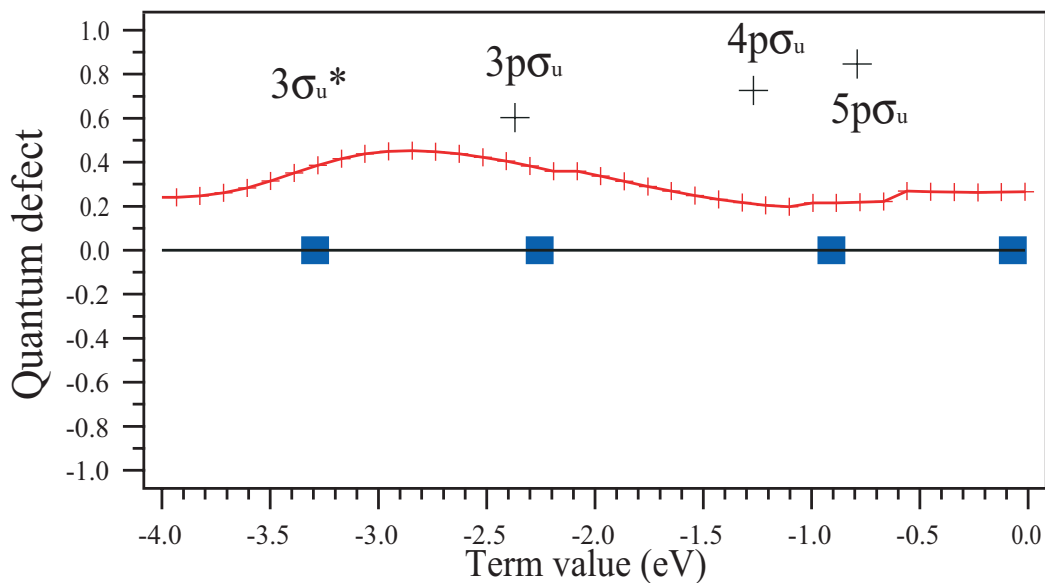


図 A.2  $1\sigma_g$  にホールを空けて、全体の対称性が  $\Sigma_u$  の状態の量子欠損。赤で示しているのは、R-matrix/MQDT 計算の結果。青で示しているのは、CCPC 計算の解。黒で示しているのは実験値。

表 A.2 CCPC 解と相関項の強度

n	$1\sigma_u^{-1}$	項値 (eV)	相関項 (%)	n	$1\sigma_g^{-1}$	項値 (eV)	相関項 (%)
1		-3.62	0.14	1		-3.29	37.77 $3\sigma_u^*$
2		-2.44	0.57	2		-2.26	0
3		-1.49	0.01	3		-0.91	37.1 $3\sigma_u^*$
4		-0.23	0.03	4		-0.07	0
5		0.63	1.99	5		0.04	0.01
6		1.48	0.05	6		0.04	0
7		1.59	0	7		0.27	16.34 $3\sigma_u^*$
8		2.24	0.23	8		2.07	0
9		3.78	34.66 $1\pi_g^*3\sigma_u^*$	9		2.29	6.6
10		6.21	33.67 $1\pi_g^*3\sigma_u^*$	10		3.67	0.14

# 謝辞

本研究を行うにあたり、研究の機会を与えて下さり、御指導を頂いた分子科学研究所の小杉信博教授に深く感謝致します。総合研究大学院大学に入学以来、具体的に研究を行う上で親身に御指導を頂いた分子科学研究所の初井宇記助手に厚く感謝致します。在学中、初井助手の常に最先端の技術の導入を模索する姿勢には非常に感銘を受けました。是非今後も見習って努力して行きたいと思っております。SPring-8で行った角度分解イオン収量スペクトルの測定の実験では、兵庫県立大学の下條竜夫助教授に、実験の計画段階から大変お世話になりました。また、SPring-8 BL27SUでの実験の遂行にあたっては、財団法人高輝度光科学研究センターの為則雄祐博士や兵庫県立大学の本間健二教授と本間研の学生の方々に大変お世話になりました。分子科学研究所の樋山みやび助手には、R-matrix/MQDT 計算を行うにあたり、計算プログラムを提供して頂き、基礎的なところから丁寧に御指導頂きました。分子科学研究所のUVSORで行った共鳴光電子スペクトルの測定実験では、UVSORの方々の支援や技術的な御指導のお蔭で、快適に実験を行う事が出来ました。レーザー励起分子の光電子分光実験では、必要なパルス浮遊電源を作成して頂いた、装置開発室の豊田朋範技官と、エキシマーレーザーと色素レーザーのメンテナンスやレーザーの使い方を御指導頂きました分子制御レーザー開発研究センターの山中孝弥班長にも深く感謝致します。小杉グループの永園充博士と陰地宏博士と瀬戸山寛之博士には、研究の様々な場面で支援して頂きました。ここで述べた他にも分子科学研究所では、それぞれの場所で多くの人に親切にして頂きました。ここで全て名前を申し上げることは出来ませんが、この場にて御礼申し上げます。

本論文の修正並びに学位論文審査会に於いて有益な議論をして頂いた審査委員の先生方に感謝致します。最後になりましたが、長い間、暖かく見守って下さった両親、日々の生活を支えてくれた妻に深く感謝致します。