

解説

# 内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクス

足立 純一, 小杉 信博

分子科学研究所\*

## Vibrational Spectroscopy and Frangmentation Dynamics of Inner-shell Excited Molecules

Jun-ichi ADACHI and Nobuhiro KOSUGI

Institute for Molecular Science

We discuss vibrational spectroscopy and dissociation dynamics in molecular inner-shell excited states by using a high-resolution soft X-ray monochromator. Very large vibrational enhancement is observed in the  $1s \rightarrow 3p\sigma$  Rydberg transition converging to the  ${}^4\Sigma^-$  oxygen  $1s$  ionized state of the triplet  $O_2$  molecule. This phenomenon arises from the Rydberg-valence mixing by the avoided potential energy curve crossing in the Franck-Condon region. Fragment ions following the  $O\ 1s \rightarrow \pi^*$  resonance in  $N_2O$  are emitted not only into the perpendicular direction but also into parallel direction to the electric vector of the incident light. This is because the angular distribution of the fragment ions emitted after Auger decay is affected by the Renner-Teller effect. The  $C\ 1s(\sigma_g) \rightarrow 3s\sigma_g$  transition in  $CO_2$  is allowed through the vibronic coupling. The angular distribution of the fragment indicates large contribution from the coupling with the bending mode. An angle-resolved photoion-photoion coincidence measurement (PIPICO) has been carried out for the  $N\ K$ -shell excited  $N_2O$  molecule to reveal the correlation with the ejection angles of fragment ions. The results show contribution from the three-body fragmentation process.

### 1. はじめに

分子の内殻励起状態の研究には、原子に関する研究と比較すると、未解決の問題が多くある。分子では電子的励起・緩和に加え、振動挙動や断片化などの現象が関与することにより複雑になるためである。いくつかの過程が関与した現象を明らかにするには、ある特定の過程を分離して観測することが必要になる。しかし、励起および緩和過程を特定する実験になればなるほど観測される現象は少なくなる。このため分子の内殻励起状態の

詳細な研究には高分解能・高輝度の励起源が必要とされる。最近、放射光分光技術の進歩により高いエネルギー分解能を有する軟X線が得られるようになり、2原子分子の内殻吸収スペクトルでは当然のように分子振動が見えるようになってきたが、振動分光学としてのおもしろさを示した研究はまだ多くはない。

我々は、軟X線領域の光により励起された小さい分子の振動状態と励起後のイオン解離過程を明らかにするため研究を行っている。特に、高い直

\*分子科学研究所 基礎光化学 〒444 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地  
TEL 0564-55-7394 FAX 0564-54-2254  
e-mail adachi@ims.ac.jp, kosugi@ims.ac.jp

線偏光性を持ち波長掃引が可能であるという放射光の特色を活かし、偏光面に対し $0^\circ$ と $90^\circ$ 方向に放出された解離イオンの収量をスペクトルとして測定する方法を使っている。2原子分子に関して、角度分解したイオン収量は電子状態の対称性が分離された吸収スペクトルに対応する<sup>1-7)</sup>ので、この手法を対称性分離イオン分光法と呼んでいる。しかし、直線3原子分子においては対称性が分離されたスペクトルと角度分解したイオン収量との対応が崩れる可能性があり、話が複雑になる。直線3原子分子は曲がる可能性があるためである。分子の屈曲は変角振動と関係し、分子振動の速度はイオン解離や Auger 崩壊の速度とほぼ同じ時間領域にあるので、解離イオンが直線分子の電子状態の対称性の情報を持ったまま解離するかどうかは、微妙な問題となる。

ここではまず、内殻励起後に放出される解離イオンについて角度分解して収量を測定した実験から得られる知見について解説する。特に、分子分光として興味深い現象が観測された $O_2$ および $CO_2$ 、 $N_2O$ を例にとって紹介する。次に、直線3原子分子は内殻励起状態で分子が曲がる影響を受けた後に解離イオンを放出していることがわかったので、解離過程を詳しく調べるために行った角度分解した解離イオン-解離イオン同時計測の実験の結果について紹介する。

## 2. 内殻励起状態の対称性とイオン解離

基底状態において $\Sigma$ 対称性を持つ直線分子の内殻励起状態を考えると、 $\Sigma$ 対称性と $\Pi$ 対称性の電子状態への励起が許容である。これら2つのタイプの励起状態の励起双極子モーメントは、分子軸に対してそれぞれ平行・垂直方向を向いている。このため、直線偏光に対する光吸収に異方性を生じるが、気体分子はランダムな配向を持つので、通常の吸収分光法ではこのような光吸収の異方性を直接観測することはできない。しかし、励起後すぐに解離種を放出する場合、解離種の角度分布を

測定することにより光吸収の異方性を実験的に観測できる。軽元素からなる分子が内殻励起された後に起きる分子の断片化は、このような状況が当てはまる。内殻励起された分子の緩和過程は、軽元素では Auger 過程が支配的である。Auger 過程後には不安定な多価分子イオンができるため、断片化が起こり、解離イオンを生成することになる。この一連の過程は、非常に短時間(典型的な内殻励起寿命は10fs程度)のうちに起き、光吸収時の分子配向が保たれたまま解離が起こることが期待される。つまり、電子状態の対称性が $\Sigma$ であるか $\Pi$ であるか実験的に区別できることになる。

直線偏光により励起された2原子分子に関して、Zareは解離種の角度分布に関する理論的取り扱いを報告している<sup>8)</sup>。励起光の電気ベクトルと解離種の放出される方向のなす角度を $\theta$ とすると、解離種の角度分布 $f(\theta)$ は次のようになる。

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (1)$$

ここで、 $\beta$ は異方性パラメータと呼ばれるもので、切断される結合軸と励起双極子モーメントとのなす角度を $\chi$ とするとき次の関係にある。

$$\beta = 3 \cos^2 \chi - 1 \quad (2)$$

$CO_2$ のような直線3原子分子も2原子分子と同様な議論ができる。平行遷移では、分子軸に対し平行方向の励起双極子モーメントを持つ場合( $\chi = 0$ )なので $\beta = 2$ であり、解離種の角度分布は $\cos^2 \theta$ 分布となる。一方、垂直遷移では $\beta = -1$ となり解離種の角度分布は $\sin^2 \theta$ 分布となる。解離種の角度分布から電子状態の対称性を調べるときには、 $\theta$ が $0^\circ$ と $90^\circ$ の位置で解離種を検出すればよい。このとき、 $0^\circ$ 方向には平行遷移に基づく解離種が $90^\circ$ 方向には垂直遷移に基づく解離種がそれぞれ観測される。 $CO_2$ を例に、この様子を図1に示した。

図2に検出器の構成図を示した。分離度を向上

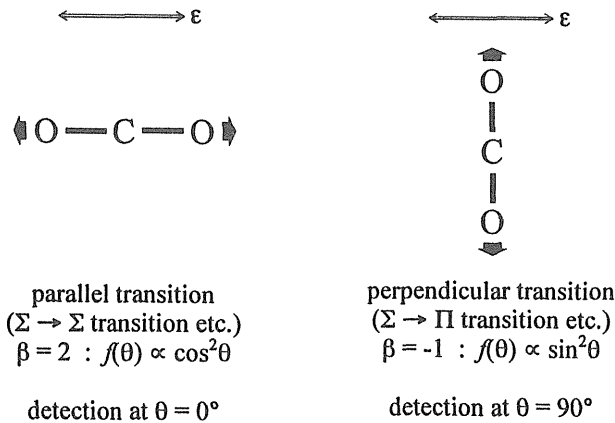


Fig.1 Angular distribution of the fragment ions following the parallel and perpendicular transitions with the linear polarized incident light. The  $\epsilon$  indicates the electric vector of the incident light.

させるためには高い直線偏光度を有する光を使い、検出器の入り口を狭くして取り組み角の制限を付ける以外に、励起状態の対称性の情報を保持した解離イオンだけ得る工夫が重要である。解離のメカニズムに立ち入らずに分離度の向上を簡単に実現するためには、検出器の前に阻止電場を加え、ある程度以上の速度を持つものだけを集めればよい。我々は、2~3Vの電場をかけている。これは、長寿命の分子（イオン）からの解離イオンは大きな運動エネルギーを持たず、一方、大きな運動エネルギーを持つ解離イオンは分子の回転運動よりも速い過程で生じるという仮定に基づいている。

## 2.1 Rydberg-valence 混合による振動強度の異常<sup>6)</sup>

分子の励起電子状態を理解する上で重要な Rydberg-valence 混合の場合は、内殻励起の電子状態に関しても多くの議論がなされてきた<sup>9-11)</sup>。最近、振動準位が分離された酸素の O 1s 端領域の角度分解イオン収量スペクトルが得られ、酸素分子の O 1s 励起電子状態の研究において Rydberg-valence 混合による振動異常が見つかった。valence  $\sigma^*$  状態に関して以前にも本学会誌で採り上

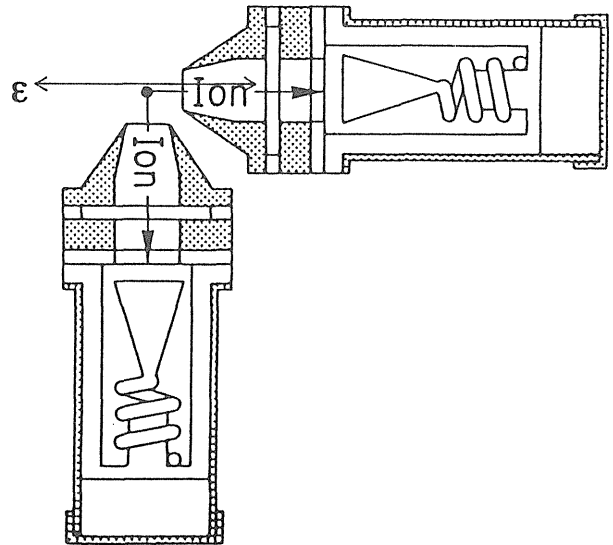


Fig.2 Schematic view of the detection system in the angle-resolved ion-yield spectroscopy. The  $\epsilon$  indicates the electric vector of the incident light.

げている<sup>12)</sup>が、ここでは新たに実験的に得られた結果を示し valence  $\sigma^*$  と Rydberg 状態の混合の問題を採り上げる。

酸素分子は基底状態において3重項であるので、イオン化状態には4重項と2重項の2つが生じる。そして、それぞれのイオン化状態に収斂する Rydberg 状態が観測される。Rydberg 状態のポテンシャルはその収斂先のイオン化状態のものとほぼ等しく、それぞれの Rydberg 状態の振動分布はほとんど同じになる。また、内殻電子は非結合性のため、内殻イオン化状態の分子構造は基底状態と大きく変わらない。そのため、Rydberg 遷移に観測される振動構造は一般的に単純なものとなる。また、Rydberg 遷移の強度は、その系列の中で主量子数  $n$  が増加するにつれて次第に弱くなる。酸素分子の場合のように複数のイオン化状態があるときには、それぞれに収斂する Rydberg 遷移の強度比はイオン化状態への遷移確率とほぼ等しくなる。酸素分子の場合、4重項と2重項なので強度比は2:1である。

図3と図4は O<sub>2</sub> 分子の O 1s 励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを示している。図4は高分解能で測定した Rydberg 励起が現れる領域のスペ

クトルである。平行成分と垂直成分のスペクトルに現れる構造に対する帰属を図中に示している。垂直遷移の方は比較的簡単に帰属することができる。539eVあたりの構造は平行遷移が強く、分離度が不完全である。分離が不完全であるのは、励起光が完全に直線偏光でないことと偏光面が少し傾いている可能性があることによる。平行遷移のスペクトルの帰属は  $1s \rightarrow 3p\sigma$  ( $^4\Sigma$ ) 以外は容易に帰属できる。 $^4\Sigma^-$ イオン状態をイオンコアとするものだけが強調されており、特に  $1s \rightarrow 3p\sigma$  遷移では振動構造がはっきり観測された。Rydberg状態のポテンシャル曲線は互いにほぼ等しいので、この結果は非常に特異的である。

$O_2$ 分子は価電子空軌道として $\pi^*$ 軌道と $\sigma^*$ 軌道を持つ。531eVのピークは $\pi^*$ 軌道への励起に相当する。 $\sigma^*$ 軌道への励起状態は $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ などの2原子分子ではイオン化しきい値より上に存在し、連続状態からの相互作用を強く受けるため、形状共鳴と呼ばれている特徴的な幅の広い吸収帯を与える。ところが、図3にもあるように、酸素分子ではイオン化しきい値より上には形状共鳴が現れない。これは、酸素分子では $\sigma$ 結合が弱いことに対応して、 $\sigma^*$ 軌道への励起エネルギーがイオン化しきい値より下に来るためと考えられる。分

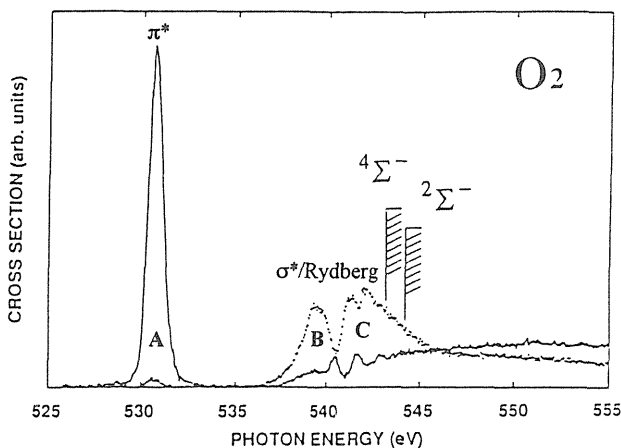


Fig.3 O K-edge angle-resolved ion-yield spectra of  $O_2$  with moderate energy resolution. The solid line is the ion-yield for  $\theta = 90^\circ$  and the dotted line for  $\theta = 0^\circ$ .

子軌道法の観点からは、 $NO^3$ ,  $N_2^1$ ,  $CO^4$ の内殻励起スペクトルに現れる形状共鳴も、 $O_2$ のようにしきい値より下に現れる $\sigma^*$ 軌道への遷移も同じものである。単純に $\sigma$ 結合の強さは基底状態分子の解離エネルギーと相関があると考え、確かに $O_2$ の解離エネルギーは5.12eVであり、他の2原子分子の解離エネルギー6.50eV( $NO$ ), 9.76eV( $N_2$ ), 11.09eV( $CO$ )より小さい。解離エネルギーと $\sigma^*$ 軌道準位の相関関係<sup>11)</sup>あるいは原子間距離と $\sigma^*$ 共鳴位置の相関関係<sup>13)</sup>が調べられているが、これら

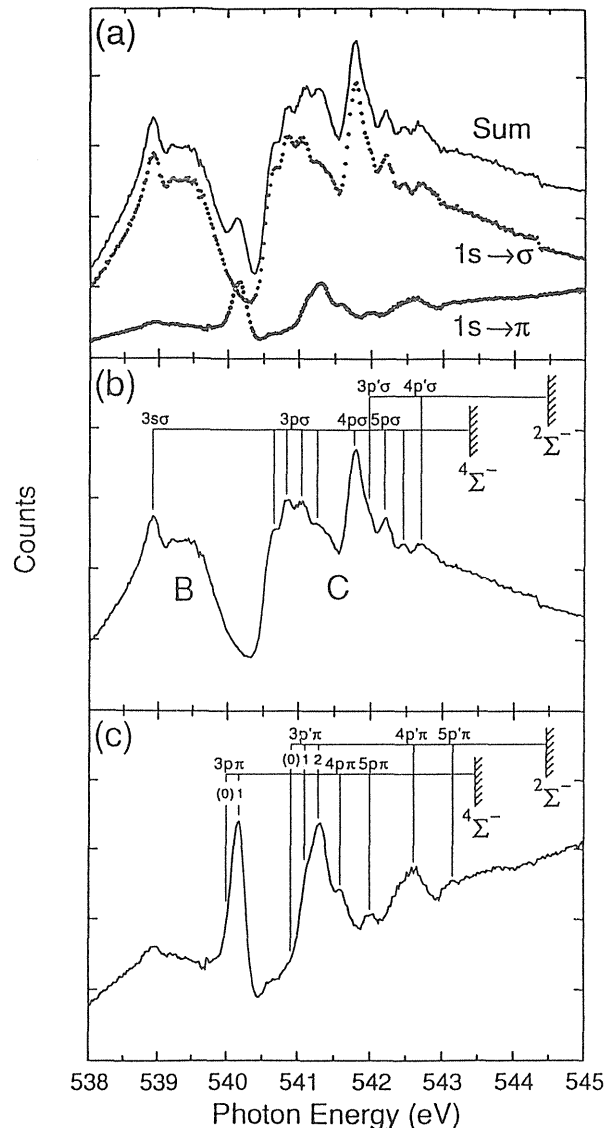


Fig.4 (a) O K-edge angle-resolved ion-yield spectra of  $O_2$  with high energy resolution. (b) The ion-yield for  $\theta = 0^\circ$  (parallel transition). (c) The ion-yield for  $\theta = 90^\circ$  (perpendicular transition).

の関係は定性的な議論に留めておくべきものである<sup>12)</sup>。

$1s \rightarrow \sigma^*$ 励起状態も Rydberg 状態と同様に 4重項と 2重項のイオンコアを持つことができるので、2つの状態が生じる。ただし、 $\sigma^*$ 電子は Rydberg 電子と違って価電子なので、イオンコアと強く相互作用する。このため、Rydberg 状態とは違う面がある。例えば、イオン化状態のエネルギー分裂幅は 1.1eV であるのに対し、2つの  $\sigma^*$ 状態の分裂幅は、我々の理論計算から約 1.6eV であると求められている。さらに、理論計算から 4重項成分を多く含んだ  $\sigma^*$ 励起状態よりも 2重項成分を多く含んだ  $\sigma^*$ 励起状態のほうがエネルギー的に低くなることがわかった。これは、 $\sigma^*$ 励起状態を Rydberg 励起状態と同じように考えると間違った結論が導かれることを示している。

結局、2重項成分を多く含んだ  $1s \rightarrow \sigma^*$ 励起状態

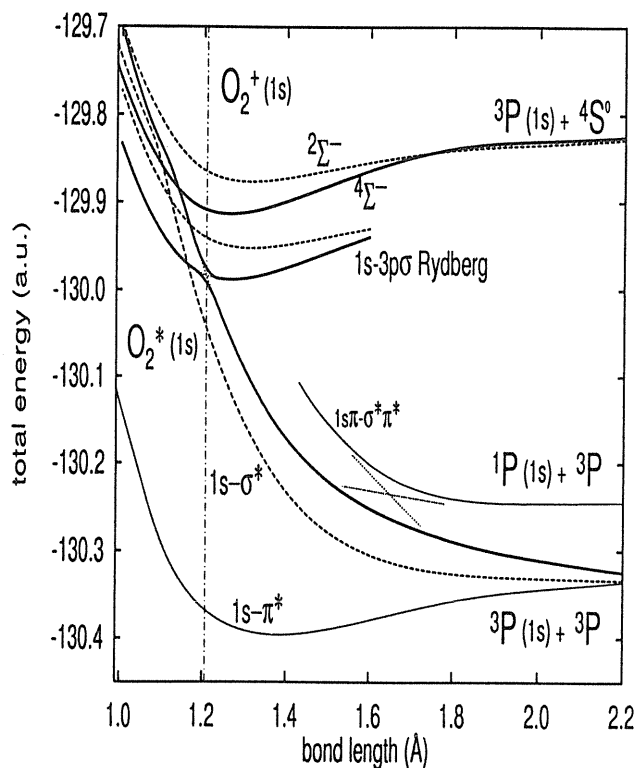


Fig.5 Potential curves in the O 1s excited states of  $O_2$ . The broken lines indicate the curves for the excited states correlating with the doublet ionized state and the bold lines for the ones correlating with the quartet ionized state.

は B の構造に主に寄与し、4重項成分を多く含んだ  $1s \rightarrow \sigma^*$ 励起状態は C の構造に主に寄与していることになる。これらの結果から、図 4 の  $1s \rightarrow 3p\sigma$  Rydberg 遷移に関して、4重項イオン化状態をイオンコアとするものだけが強度と振動分布に異常を示すのは、同じ 4重項のイオンコアを有する  $1s \rightarrow \sigma^*$ 状態が近くにあるためであると解釈できる。つまり、Rydberg-valence 混合が 541eV あたりで強く起きていることになる。図 5 に内殻励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を示した。Franck-Condon 領域で 4重項状態に関係した  $3p\sigma$  Rydberg 状態と  $\sigma^*$ 状態が混合している様子がわかる。 $1s \rightarrow \sigma^*$ 励起状態は反発的であるので、この状態に励起されるとすぐに解離し、解離後に Auger 崩壊する可能性があると期待できる。実際、内殻励起状態にある酸素原子から放出された Auger 電子が観測されている<sup>14, 15)</sup>。

## 2.2 Renner-Teller 効果と解離イオンの角度分布

直線 3原子分子は曲がる可能性を持つので、2原子分子と異なり、解離イオンの角度分布は電子状態の対称性を反映しない可能性がある。つまり、角度分解したイオン収量スペクトルによる直線 3原子分子の内殻励起状態の研究では、電子状態の対称性の問題に加えて、解離が直線的に起きるのかそれとも曲がった形で解離するのかが問題になる。

直線 3原子分子の縮重した  $\pi^*$ 励起状態は、曲がった構造が安定になる。このような縮重状態の分裂は Renner-Teller 分裂と呼ばれている。曲がった構造では、面外方向の  $\pi^*$ 軌道準位が高エネルギー側に、面内の  $\pi^*$ 軌道準位が低エネルギー側に位置する。面外  $\pi^*$ 励起状態の安定構造は基底状態と同じ直線型であるが、面内  $\pi^*$ 励起状態では分子が曲がった構造が安定である。モデルのポテンシャル曲線により、この様子を図 6 に示している。内殻励起分子の解離イオン収量の角度分布を測定すると、 $\pi^*$ 励起状態では Renner-Teller 効果がスペク

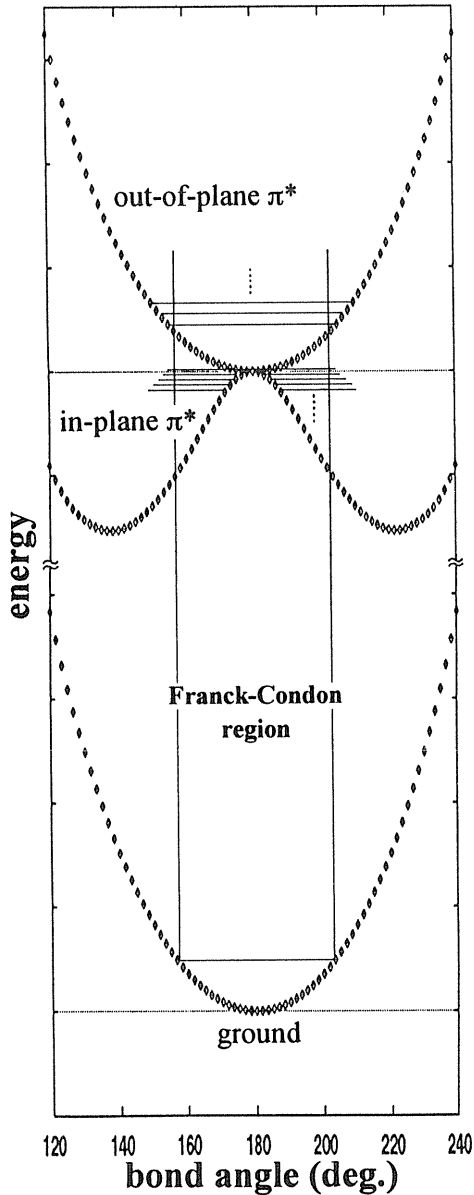


Fig.6 Model energy potential curves which are affected by the Renner-Teller effect.

トルに反映されると考えられる。つまり、安定構造が屈曲型に変化することにより、放出される解離イオンの角度分布が2原子分子の場合とは異なってくる。

図7と図8にN<sub>2</sub>O分子のO 1s励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを示した。2原子分子の場合と同じように考えると、N<sub>2</sub>OのO 1s→ $\pi^*$ 励起(垂直遷移)後の解離イオンは90°方向だけに観測されると予想されるが、実際には0°方向にも解離イオンが検出される。この結果から、解離イオ

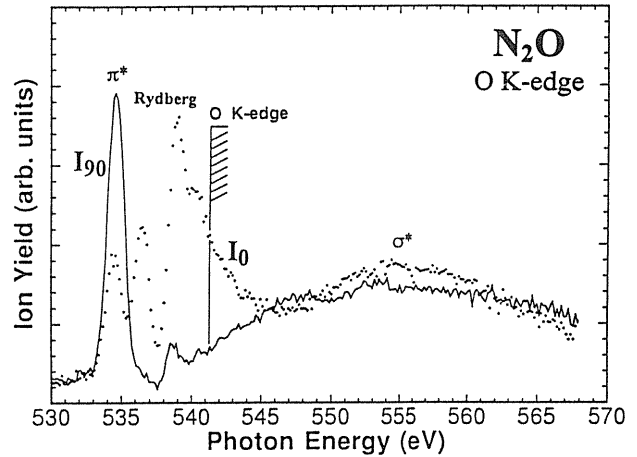


Fig.7 O K-edge angle-resolved ion-yield spectra of N<sub>2</sub>O with moderate energy resolution. The solid line is the ion-yield for  $\theta=90^\circ$  and the dotted line for  $\theta=0^\circ$ .

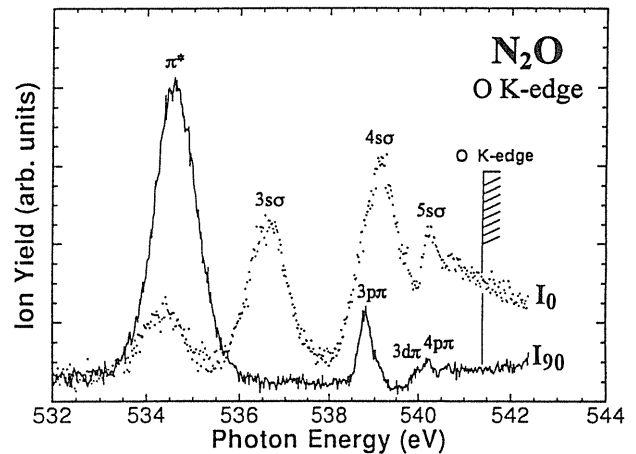


Fig.8 O K-edge angle-resolved ion-yield spectra of N<sub>2</sub>O with high energy resolution. The solid line is the ion-yield for  $\theta=90^\circ$  and the dotted line for  $\theta=0^\circ$ .

ンは分子軸に対し垂直方向に運動量を得ていることになる。このように光吸収時の配向の情報が失われた方向に解離種が放出されるのは、 $\pi^*$ 励起において観測されるだけであり、 $\sigma^*$ 励起やRydberg励起では観測されない。光吸収時の分子配向の情報を失う機構の1つとして、Auger緩和後の解離性のポテンシャル曲面が直線的でなく変角方向に開いていることが考えられる。この場合、 $\sigma^*$ 励起やRydberg励起状態からもそのようなポテンシャルに遷移する可能性がある。しかし、 $\pi^*$ 励起の特

異性と矛盾することになる。よって、 $\pi^*$ 励起後に $0^\circ$ 方向にも解離イオンが検出される要因は内殻励起状態そのものにあることになる。Renner-Teller効果を考えると、内殻励起状態において分子が大きく曲がる振動状態に励起されるので、Auger過程を経て解離したイオンの角度分布は曲がった構造を反映すると考えられる。2章に示した式(1)、(2)を用いて考えると、分子が曲がることにより切断される結合軸と励起双極子モーメントのなす角度 $\chi$ は $90^\circ$ より小さくなり、 $\beta$ は-1より大きくなる。 $\beta > -1$ であれば解離種の角度分布は $\sin^2\theta$ 分布に $\cos^2\theta$ が混ざることになるので、 $0^\circ$ 方向に解離イオンが検出されることになる。

図8に示した $\pi^*$ ピークの半値幅は約1.0eVであり、いくつかの変角振動準位が含まれていると予測されるが、振動構造は観測されていない。これは、変角振動準位の間隔は80meV以下であり、励起光の分解能や寿命幅より小さいためである。

$\pi^*$ ピークに関して、もう1つ興味を持たれることは、図8の高分解能のスペクトルにおいて $90^\circ$ 方向と $0^\circ$ 方向に得られたピーク位置が一致しない点である。 $0^\circ$ 方向に得られたピークが約0.17eVだけ低エネルギー側にシフトしている。図5のように変角振動の基準座標を取り出してFranck-Condon因子を考えると、直線構造からの垂直遷移では面外 $\pi^*$ の零点振動準位への励起が強い。このエネルギー準位を基準にして、低エネルギー側では面内 $\pi^*$ 励起準位、高エネルギー側では面外 $\pi^*$ 励起準位への遷移がそれぞれ強くなる。このとき、高エネルギー側の面外 $\pi^*$ では変角振動が強く励起されないのに対し、低エネルギー側の面内 $\pi^*$ は高い変角振動励起が比較的強く起こる。 $0^\circ$ 方向に観測される解離イオンは、変角振動が励起され構造変化が起きていることに基づくため、低エネルギー側で相対的に $0^\circ$ 方向のイオン収量が増大することになる。したがって、 $0^\circ$ 方向に現れた $\pi^*$ ピークは $90^\circ$ 方向のものに比べ低エネルギー側に極大を持つ。

解離イオン放出の異方性パラメータ $\beta$ を実験的に求めることができれば、式(2)により $\chi$ を求めることができ分子の屈曲角を決められる。実際、そのような研究が近年報告されている<sup>17, 18)</sup>。しかし、このような解析で問題となるのは、3原子分子では2体解離だけでなく3体解離も起き得ることである。3体解離が起ると、観測された解離イオンが中心原子に基づくものであるか末端原子に基づくものであるのか決める必要がある。この種の実験では、どのような解離イオンが検出されているのかわからないと、 $\chi$ が決定できないという欠点がある。

$\pi^*$ ピークより高エネルギー側には、Rydberg励起に基づく構造が観測されている。図8で3s $\sigma$  Rydbergに帰属してあるピークに注目すると、 $0^\circ$ 方向に強度を持つため実験的に平行遷移だとわかる。 $\pi^*$ ピークと異なり対称性を保持していない成分(この場合は $90^\circ$ 方向)は観測されていない。他のRydbergピークも同様に、電子状態の対称性を反映した方向にだけ構造が現れている。これらのことからRydberg励起に関しては、角度分解イオン収量スペクトルは2原子分子と同様に対称性を分離したスペクトルになっていることがわかる。これは、Rydberg系列の収斂先のイオン化状態の安定構造が直線型であるため、変角振動励起がほとんど起きない(主に零点振動準位への励起が起きる)ためである。

### 2.3 振動相互作用で許容になる遷移と対称性

分子の光吸収スペクトルには、対称性や励起双極子モーメントを考慮すると、禁制あるいは非常に弱いと考えられる遷移が比較的強く観測されることがある。これは、振動により光学許容の電子状態が混合するためである。このような効果は振電相互作用として知られている。内殻励起状態においても、振電相互作用により強度を持ったピークが観測されている。このようなピークとして、 $\text{CH}_4$ のC 1s ( $a_1$ )  $\rightarrow$  3s $a_1$  Rydberg励起<sup>20, 21)</sup> や $\text{CO}_2$

の  $C\ 1s(\sigma_g) \rightarrow 3s\sigma_g$  Rydberg 励起<sup>19, 22)</sup> が知られている。

図9に  $CO_2$  の  $C\ 1s$  励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを示した。また、Rydberg 励起が現れる領域を詳細に調べるため、分解能 60meV 程度で測定したスペクトルを図10に示した。292.7eV にあるピークは、理論的研究から  $CO_2\ C\ 1s(2\sigma_g) \rightarrow 3s(\sigma_g)$  Rydberg 遷移に基づくことがはっきりしている<sup>23)</sup>。 $\sigma_g \rightarrow \sigma_g$  遷移は光学的には禁制であるので、振電相互作用を通じて強度を得ていると考えられている。 $3s\sigma_g$  Rydberg 状態と結合して許容になる振動は、反対称伸縮と変角モードが考えられる。振電相互作用により強度を得た吸収は、強度を借りてくる電子状態の偏光特性を反映する。解離イオンが偏光面に対し  $90^\circ$  方向に強く観測されていることから、強度を借りてきた電子状態の対称性は  $\Pi_u$  であり、反対称伸縮より変角振動の寄与が大きいことが明らかになった。強度を貸している状態として 290.7eV にある (2.0eV 離れている) 強い  $\pi^*$  励起状態の寄与が大きい。

292.7eV の位置には、解離イオンが  $0^\circ$  方向にも検出されている。対称性から判断すると、 $0^\circ$  方向に検出された解離イオンは、反対称伸縮振動と結

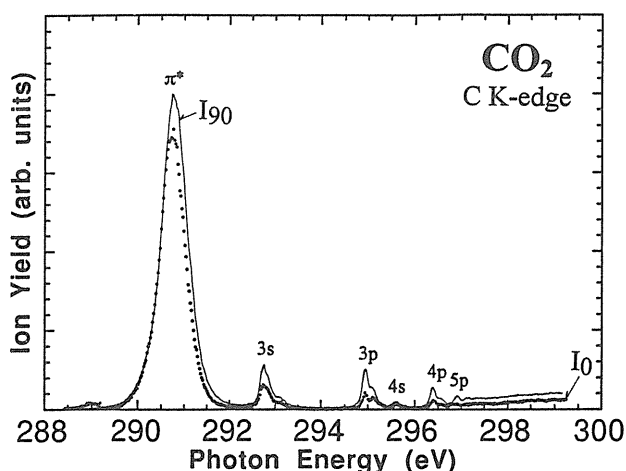


Fig.9 C K-edge angle-resolved ion-yield spectra of  $CO_2$  with moderate energy resolution. The solid line is the ion-yield for  $\theta = 90^\circ$  and the dotted line for  $\theta = 0^\circ$ .

合することにより強度を得た  $3s\sigma_g$  Rydberg が観測されていると考えられる。しかし、 $90^\circ$  方向とほぼ同じピーク形状である。もし、反対称伸縮と結合した成分が強いのであれば、スペクトルに現れた振動構造のみかけの原点は  $0^\circ$  方向のものと振動間隔の差の分だけズレを持つはずである。したがって、反対称伸縮と結合して強度を得ている成分は弱いと考えられる。このことは、反対称伸縮振動を通じて強度を貸し得る電子状態が 292.7eV 近辺に存在しないことを考えると納得できる。それでは、 $0^\circ$  方向に放出された解離イオンはどのような機構に基づくものであろうか。 $\pi^*$  励起のときと同様、変角振動の影響を受けているために初期配向が保持されていない方向に放出されたと考えられる。しかし、 $\pi^*$  励起と異なる点は  $3s\sigma_g$  Rydberg 状態は直線型の安定構造を持つことである。すなわち、安定構造が解離イオンの角度分布に反映されると単純に考えるだけでは不十分であり、寿命を考慮した動的な振動の効果 (振動している途中で Auger 崩壊し解離する過程) を含めて考えることが重要であることになる。

吸収スペクトルの線幅など<sup>24, 25)</sup> から、C, N, O の  $1s$  励起状態の寿命は約 10fs 程度であることが報告されている。このような非常に短い時間内で分子構造が変化し、その構造が角度分布に反映されるのか、疑問が残る。我々の実験結果では、大きな変角振動が起きることにより、解離イオンの角度分布には光吸収時の分子配向を反映しない成分が現れている。しかし、内殻励起状態にある間にどの程度振動運動が起きているのか、詳しいことはまだわかっていない。最近 Neebらは、寿命を考慮した内殻励起状態のポテンシャル曲線上での振動運動を明らかにするため、 $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  に関して振電準位を分離して内殻励起した後の脱励起電子スペクトル (共鳴 Auger スペクトルあるいは共鳴光電子スペクトルとも呼ばれる) を研究している<sup>26)</sup>。この研究で注目されるのは、内殻励起状態のポテンシャル曲面における古典的転回点からの



崩壊過程が支配的になることを報告している点である。寿命の特に短いOの内殻励起では、1つの振電準位を選択的に励起する描像が成り立たなくなるため、崩壊過程が強く干渉した脱励起電子スペクトルが得られる。また、ポテンシャル曲線上の2つの古典的転回点を考え、垂直遷移領域(Franck-Condon領域)に近い転回点からの脱励起を考慮することによりスペクトルの振動構造が良く説明できることを示した。この結果を3原子分子の振動にあてはめると、解離イオンの角度分布から分子構造を定量的に評価しようとする場合には注意が必要になる。つまり、古典的転回点は変角振動の振幅がもっとも大きい点であるため、実験的に得られる $\beta$ パラメータ(あるいは(2)式にしたがって得た $\chi$ )は安定構造を直接反映したものではないことになる。また、内殻励起状態において変角振動が励起される時、Auger崩壊を起こす前にポテンシャル曲面上で変角方向の古典的転回点へ到達し、その点からのAuger崩壊が支配的になることも考えられる。このことは、安定構造が直線型か屈曲型かによらず、変角振動が角度分布に影響を与えることを示している。

振電相互作用とは関係していないが、np Ryd-

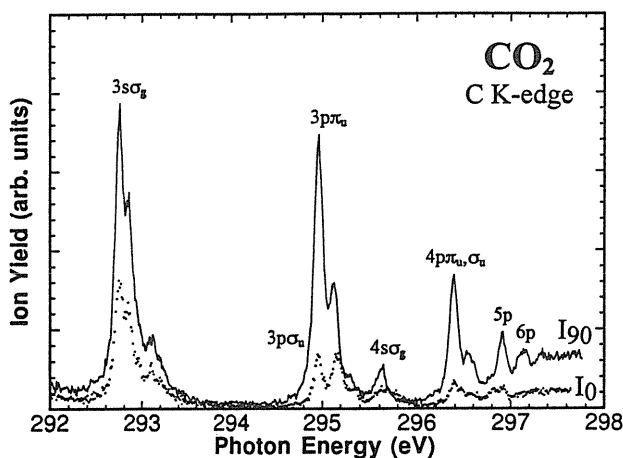


Fig. 10 C K-edge angle-resolved ion-yield spectra of  $\text{CO}_2$  with high energy resolution. The solid line is the ion-yield for  $\theta = 90^\circ$  and the dotted line for  $\theta = 0^\circ$ .

berg系列に関して得られる結果も紹介しておきたい。図10に示したように、3p, 4p Rydberg遷移に基づくピークもそれぞれ294.9, 296.3eVに振動構造を持って、 $0^\circ$ と $90^\circ$ 方向の両方に観測されている。3s $\sigma_g$  Rydberg遷移の場合と異なり、 $0^\circ$ と $90^\circ$ に観測されている振動間隔が異なる。このことから、 $90^\circ$ 方向に観測されている構造はnp $\pi_u$  Rydberg状態であり、 $0^\circ$ 方向のものはnp $\sigma_u$  Rydberg状態に基づく遷移が分離されていると解釈できる。振動励起されているのは、対称伸縮モードであるので振動励起の影響は角度分布に反映されない。ここで興味深いことは、np $\sigma_u$ とnp $\pi_u$ に現れる振動構造の間隔と強度比が異なる点である。3p $\pi_u$ の振動強度比 $I(v_0) : I(v_1) : I(v_2)$ は約1.0 : 0.33 : 0.06であるのに対し、3p $\sigma_u$ では約1.0 : 1.0 : 0.25である。CO<sub>2</sub>のC 1sに関する光電子スペクトルが観測されており<sup>27)</sup>、この結果から対称伸縮モードの振動強度比が1.0 : 0.38 : 0.07と得られている。光電子スペクトルの結果は我々の観測した3p $\pi_u$  Rydberg励起の構造の結果と良く一致しているが、3p $\sigma_u$  Rydberg励起の構造に現れた強度比とは大きく異なっている。このことから、3p $\sigma_u$  Rydberg励起状態のポテンシャル曲面はC 1sイオン化状態のポテンシャル曲面と異なっていると言える。この原因として、3p $\sigma_u$  Rydberg励起状態と同じ対称性を持った2電子励起状態のポテンシャル曲面が解離極限で相関している可能性が高いが、現在のところはっきりしたことはわかっていない。

### 3. 内殻励起後の解離イオンの角度相関

直線3原子分子に関して、角度分解したイオン収量法により測定した結果から、内殻励起状態において分子が曲がる影響が角度分布に現れることが明らかになった。このような現象をより直接的に観測するため、放出される2つの解離イオンを角度分解した上で同時計測する実験を試みた。我々は、この方法を角度分解PIPICOと呼んでい

る。これまでに行われてきている多くの同時計測法では、励起光と分子の衝突領域に引き込み電場がかけられている。この方法では高い検出効率が得られるが、解離種の運動エネルギーと角度分布の情報を引き出すためにはいくつかの仮定を導入する必要がある。一方、我々が用いた同時計測方法では、引き込み電場なしで測定するため検出効率は低下するが、直接的に運動エネルギーと解離イオンの相関角の情報を得ることができる。今回の実験では、1つの解離イオンの運動エネルギーを分析した上で同時計測を行い、2つの解離イオンの飛行時間差からもう一方の解離イオンの質量と運動エネルギーの情報を得た。

角度分解したPIPICO測定により、2つの解離イオンの相関角度を決めることができる。2体解離が起きたときには運動量が保存されるため、2つの解離イオンは $180^\circ$ の相関角で放出されることになる。しかし、3体解離が起きたときには、相関角が $180^\circ$ とならない可能性がある。図11に示したように、直線型を保ったまま3体解離が起きるときには、解離イオンの相関角は $180^\circ$ となるが、分子が曲がる影響を受けるときには、 $180^\circ$ より小さい相関角で放出される解離イオンが現れると予想される。したがって、3体解離による解離イオンのコインシデンス信号を分子が曲がる影響を調べるプローブとして利用することができる。

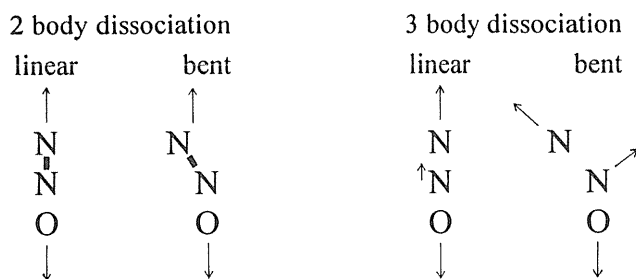


Fig.11 correlation between the ejection angles of fragment ions through two-body and three-body dissociation.

### 3.1 角度分解したPIPICOスペクトルの帰属

$N_2O$ の内殻励起後に放出された解離イオンのPIPICOスペクトルを測定した(中性励起状態のAuger緩和からは1価のイオンを生じると考えられるが、実際には多段階緩和や二重Auger緩和により解離性の多価イオンも生成する)。ここでは、中心の窒素を $N_c$ 、末端の窒素を $N_t$ と表すことにする。相関角 $180^\circ$ の条件の $N_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後のPIPICOスペクトルを、start信号として検出したイオンの運動エネルギーを変えて測定した結果を図12に示している。スペクトルに現れる構造の起源は、コインシデンススペクトルの横軸である2つのイオンの時間相関(飛行時間差)の情報をもとに決めることができる。数多くある解離チャンネルが重なりあっており、それぞれの構造はいくつかの解離チャンネルに基づくコインシデンス信号を含んでおり、完全に分離されていない。

コインシデンス信号の起源をグループ化する

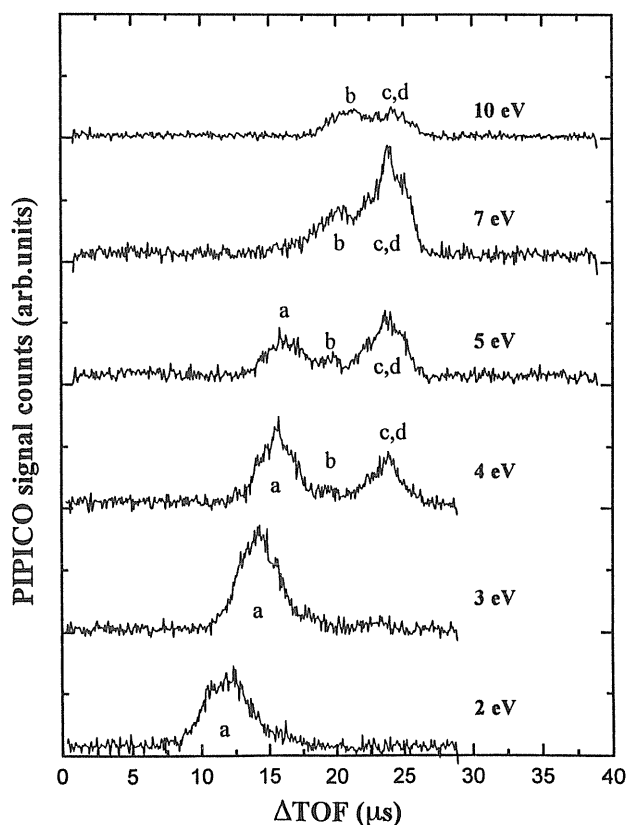


Fig.12 PIPICO spectra following  $N_c 1s \rightarrow \pi^*$  excitations of  $N_2O$ .

Table 1 Assignments of the PIPICO spectra

label	start signal	stop signal	fragmentation
a	molecular ion	atomic ion	2 body fragmentation
b	atomic ion	atomic ion < ca. 4eV	3 body fragmentation
c	atomic ion	atomic ion > ca. 5eV	3 body fragmentation
d	atomic ion	molecular ion	2 body fragmentation

と、以下のようになる。まず、2体解離では解離パターンとして  $N_2^+ + O^+$  と  $NO^+ + N^+$  が考えられる。さらに、それぞれの場合に大して start 信号が原子イオン ( $O^+$  or  $N^+$ ) の場合と分子イオン ( $N_2^+$  or  $NO^+$ ) の場合のコインシデンス信号が存在する。ただし、NとOの質量差が小さいため、現在の装置では分離することができていない。ここでは、2体解離に関して、原子イオンが start 信号になる場合と分子イオンが start 信号になる場合とに大きく分類することにする。つぎに、3体解離では  $N^+ + N^+ + O$ ,  $N^+ + O^+ + N$ ,  $N^+ + N^+ + O^+$  の解離パターンがある。この場合は、stop 信号として検出された原子イオンの運動エネルギーが小さい ( $KE < \text{約} 4\text{eV}$ ) 場合と大きい場合 ( $KE > \text{約} 5\text{eV}$ ) に分類することにする。この分類は LeBrun らが報告しているように、中心窒素の運動エネルギーは小さくなるのに対し、端の窒素と酸素の運動エネルギーは大きくなることに基づく<sup>26)</sup>。以上、表1に示したようにコインシデンス信号の起源を4つに分類した。また、図12にそれぞれのa~dのラベルで対応づけた。

解離イオンの時間相関からコインシデンス信号の起源を2体解離 (a, b) と3体解離 (b, c) に分類できるが、解離イオンの角度相関が確かに予想されるような相関角依存性を示すのかどうか確認しよう。図13に  $N_2O$  の  $N_0 1s \rightarrow \pi^*$  励起後に関して、 $KE_{\text{start}} = 5\text{eV}$  の条件で相関角を変化させて測定した角度分解 PIPICO スペクトルを示した。peak Aは相関角  $180^\circ$  の条件ではっきり確認されるが、 $170^\circ$  以下では識別できない。peak Cは相関角

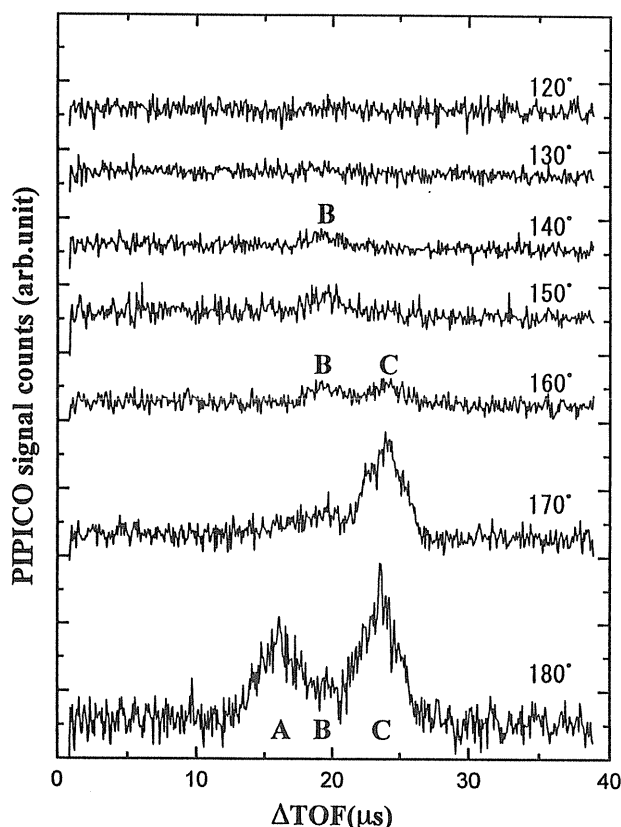


Fig.13 Polar plot for the PIPICO signals following  $N_0 1s \rightarrow \pi^*$  excitation of  $N_2O$  when the kinetic energy of ion detected as start signal is 5 eV. Correlation between the ejection angles of fragment ions.

$180^\circ \sim 150^\circ$  の範囲でピークが存在している。peak Bは他と比べて弱いにも関わらず、相関角  $140^\circ$  までピークが識別できる。これらの相関角依存性をポーラプロットした結果を図14に示した。peak Aは、相関角が  $180^\circ$  より小さい条件において急激に弱くなることから、明らかに2体解離であることがわかる。これは、計算した飛行時間差により帰属したことと一致する。一方、peak Bは3体解離

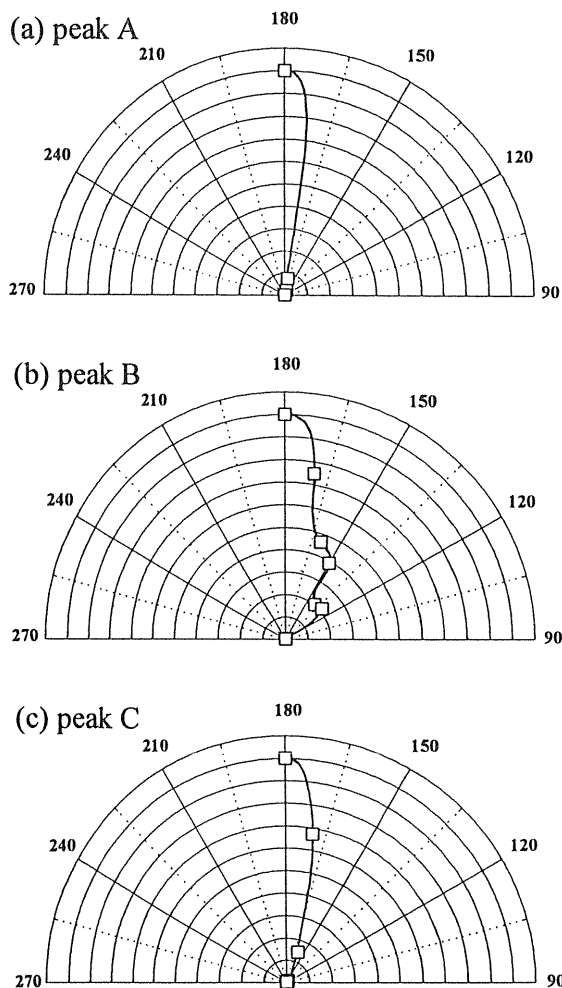


Fig.14 Polar plot for the PIPICO signals following  $N_t 1s \rightarrow \pi^*$  excitation of  $N_2O$  when the kinetic energy of ion detected as start signal is 5 eV. Correlation between the ejection angles of fragment ions. (a) for the peak A, (b) for the peak B, (c) for the peak C.

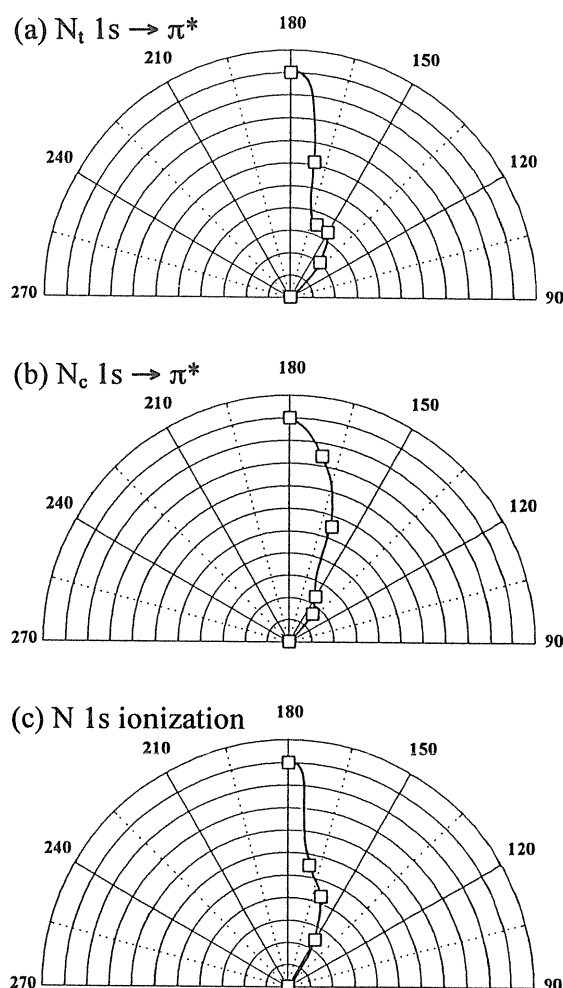


Fig.15 Polar plot for the PIPICO signals of N 1s excited and ionized  $N_2O$  when the kinetic of ion detected as start signals is 10 eV. Correlation between the ejection angles of fragment ions. (a) for  $N_t 1s \rightarrow \pi^*$  excitation, (b) for  $N_c 1s \rightarrow \pi^*$  excitation, (c) for N 1s ionization.

に基づく成分が強いと考えられる。飛行時間差をもとにした解釈から、peak Cには2つのグループが重なっている結果となった。相関角依存の結果も2体解離だけでなく3体解離に基づく成分が存在していることを示している。

### 3.2 3体解離に基づくコインシデンス信号の相関角依存性

異なる3つの励起エネルギー、 $N_t 1s \rightarrow \pi^*$  (401.1eV),  $N_c 1s \rightarrow \pi^*$  (404.7eV), N 1sイオン化 (423.5eV) について、分子構造が曲がる効果を

3体解離の相関角依存性をプローブとして調べた。 $KE_{start} = 10\text{eV}$ の条件で測定した角度分解PIPICOスペクトルについて、3体解離の寄与が大きい構造bの相関角依存性を図15に示した。 $\pi^*$ 励起状態では分子が曲がるため3体解離では相関角が小さい条件においてもコインシデンス信号が観測され、一方1sイオン化後では3体解離であってもほぼ直線的に解離するため相関角が小さい条件では信号強度は弱くなると期待される。 $N_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後の解離イオンの相関角依存性は、確かに低相関角側に明らかな広がり確認された。 $N_t 1s \rightarrow$

$\pi^*$ については、広がりには  $N_c \pi^*$  励起と比べ小さいが、 $160^\circ \sim 150^\circ$  で信号が消えずに残っている。 $N 1s$  イオン化状態については、相関角が小さくなると信号は弱くなるが、信号は  $150^\circ$  まで確認された。 $N 1s \rightarrow \pi^*$  励起の安定構造は強く曲がり、理論計算から結合角はそれぞれ  $114^\circ$  ( $N_c 1s \rightarrow \pi^*$ )、 $136^\circ$  ( $N_t 1s \rightarrow \pi^*$ ) となっている<sup>16)</sup>。また、イオン化状態は直線型が安定である。計算と今回の相関角依存性の実験結果は定性的によく一致している。

#### 4. おわりに

前半部では、内殻励起分子に関する振動分光が可能になり、内殻励起状態のポテンシャル曲面の特徴を知ることができたことを示した。また、振電準位を特定した上で種々の脱励起過程を調べることにより、ポテンシャル形状と解離ダイナミックスの関係も少しずつわかるようになってきた。後半部では、振電準位まで分解するには至っていないが、内殻励起電子状態を特定し、解離イオンの角度相関を調べることにより構造変化の情報が得られることを示した。ここで採り上げた直線分子以外に関しても、 $BF_3$ <sup>29)</sup> や  $CH_4$ <sup>30)</sup> などの多原子分子において内殻励起に伴った振動励起が解離種の放出に関係していると考えられる結果が得られ始めている。今後、高分解能の放射光軟 X 線を利用して、このような問題が内殻励起分子を研究する分野でさかんに議論されるようになるであろう。

ここに示した実験はすべて、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の共同利用実験としてアンジュレータビームライン BL2B の高分解能入射分光器を用いて行ったものであり、高エネルギー物理学研究所の柳下明助教授および繁政英治助手との共同成果である。また、角度分解 PIPICO 実験では Reading 大学の Paul Hatherly 博士も加わった。誰一人欠けてもこのような成果をあげることには不可能であり、この場を借りて共同研究者に感謝したい。

なお、本記事前半部は 1994 年 5 月年会シンポジ

ウム「放射光による各種高分解能実験」および 1994 年 12 月放射光シンポジウム「放射光化学の最先端」でその一部を発表済みである。

#### 文献

- 1) E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A45**, 2915 (1992).
- 2) N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 481 (1992).
- 3) N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- 4) E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A47**, 1824 (1993).
- 5) A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", Proceedings of the 10th VUV conference, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993) p. 201.
- 6) A. Yagishita, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
- 7) 繁政英治, 柳下明, *日本物理学会誌* **50**, 27 (1995).
- 8) R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- 9) R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 415 (1975).
- 10) M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. III (Academic Press, Orlando, 1985) p. 34.
- 11) I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock and M. B. Robin, *J. Chem. Phys.* **87**, 4344 (1987).
- 12) 小杉信博, *放射光* **6**, 73 (1993)
- 13) F. Sette, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **81**, 4906 (1984).
- 14) S. J. Schaphorst, C. D. Caldwell, W. O. Krause and J. Jimenez-Mier, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 315 (1993).
- 15) C. D. Caldwell, S. J. Schaphorst, W. O. Krause and J. Jimenez-Mier, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 243 (1994).
- 16) J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* 印刷中.
- 17) D. Y. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingem, D. M. Hanson and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* **97**, 5915 (1992).
- 18) J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev.* 印刷中.
- 19) J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, PF activity report **#11**, p. 29.
- 20) K. Ueda, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, K. Ohmori, Y. Sato, E. Shigemasa and K. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* 印刷中.
- 21) J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen and F. Sette, *Phys. Rev.* **A47**, 1136 (1993).
- 22) V. N. Sivkov, V. N. Akimov, A. S. Vinogradov and T. M. Zimkina, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **57**, 160 (1984).
- 23) W. H. E. Schwarz and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **13**, 153 (1976).
- 24) M. Coville and T. D. Thomas, *Phys. Rev.* **A43**, 6053 (1991).
- 25) Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette,

- Phys. Rev. **A44**, 1848 (1991).  
 26) M. Neeb, J.-E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, J. Electron Spectrosc. **67**, 261 (1994).  
 27) D. T. Clark and J. Müller, Chem. Phys. **23**, 429 (1977).  
 28) T. LeBurn, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, J. Chem. Phys. **98**, 2354 (1993).  
 29) M. Simon, P. Morin, P. Lablanquie, M. Lavollée, K. Ueda and N. Kosugi, Chem. Phys. Lett. 投稿中.  
 30) 足立純一, 小杉博信, 繁政英治, 柳下明, 未発表データ.

## キーワード

### Franck-Condon 因子

分子の振電状態は, 電子状態の波動関数  $\Phi$  と振動状態の波動関数  $\Lambda$  の積により表すことができる。遷移に関係した2つの振電状態がそれぞれ  $\Psi_g = \Phi_g \Lambda_g$ ,  $\Psi_e = \Phi_e \Lambda_e$  であるとき, 遷移双極子モーメント  $R$  は  $R = \langle \Psi_g | M | \Psi_e \rangle = \langle \Lambda_g | \Lambda_e \rangle \langle \Phi_g | M_{ele} | \Phi_e \rangle$  と近似できる。ここで  $M$  は電気双極子モーメント演算子を表し, その電子成分を  $M_{ele}$  で示している。上式は, 振動により核間距離が変化する範囲で  $\langle \Phi_g | M_{ele} | \Phi_e \rangle$  の積分の値が一定であると近似できる場合に成り立つものである。電子遷移の確率は  $R$  の2乗に比例するので, 振動構造の強度比は  $|\langle \Lambda_g | \Lambda_e \rangle|^2$  に比例する。 $|\langle \Lambda_g | \Lambda_e \rangle|^2$  を Franck-Condon 因子と呼ぶ。Franck-Condon 因子からポテンシャルエネルギー曲面の情報を得ることができる。

### 古典的転回点

古典論により記述された周期的な振動運動を考えたとき, 折り返し点である最大振幅で滞在確率が最大になる。量子論では分子振動は波動関数で記述されるが, 零点振動状態を除き, 古典論での折り返し点に対応してポテンシャルの壁面近くで最大確率を持つ。したがって, 量子論的なポテンシャル曲面において古典的運動の折り返し点に対応する点(古典的転回点)を考慮することによりモデル化できる。つまり, 零点振動準位からの垂直励起を考えると, 始状態ポテンシャルの中心軸上に転回点が位置する励起準位の Franck-Condon 因子が大きくなる。また, 2段階の遷移が関与する場合を考えると, 中間状態の寿命が短いときには, 主に垂直励起された点から近い方の転回点から2段階目の遷移が起きる。長寿命のときには, 両端の転回点から2段階目の遷移が起きる。