

## トピックス

# 内殻光電離の $\sigma^*$ 形状共鳴に関する精密実験 — 典型的二原子分子 $N_2$ および $CO$ の場合 —

伊藤 健二

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設\*

## New Insights on the $\sigma^*$ Shape Resonances in the K-shell Continua of the $N_2$ and $CO$ Prototype Molecules

Kenji ITO

High Energy Accelerator Research Organization,  
Institute of Materials Structure Science, Photon Factory

We have reviewed our recent study on the shape resonances of  $N_2$  and  $CO$  with the angular distributions of  $1s$ -photoelectrons from fixed-in-space molecules. For  $N_2$ , we have pointed out that the  $\sigma^*$  shape resonance enhancement appears not only in the  $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  channel but also in the  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  channel due to the intershell interaction between the  $1s\sigma_g$  and  $1s\sigma_u$  molecular orbitals, in contrast to the results of single particle calculations. For  $CO$ , we have shown that the dipole matrix elements and the phase differences can be derived from the observed angular distributions in the  $\sigma^*$  shape resonance regions in the C- and O-K shell ionization continua. They demonstrate that the  $\sigma^*$  shape resonance above the C-K edge consists of  $p$ -,  $d$ - and  $f$ -partial waves and the resonance above the O-K edge consists of  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - and  $f$ -partial waves, in contrast to the widely accepted idea that only the  $f$ -partial wave is enhanced.

## 1. 序論

最近の軟 X 線領域での放射光利用技術の発展は目覚しく、簡単な分子の内殻電子が関与する光励起・光電離に関する研究が盛んに行われるようになった。そして、共鳴現象あるいは電子相関効果などがあたりまえのように見出されており、いずれも分子の内殻光電離の特徴にもなっている<sup>1)</sup>。ところで、分子の軟 X 線領域の光吸収スペクトルにおいて、内殻光電離のしきいエネルギーより 10-20 eV 程度上に幅の広い共鳴が出現することが比較的早くから知られている。**Figure 1a** は  $N_2$  の内殻電離しきい値近辺の全イオン収量スペクトルを示す。内殻光吸収ではほとんどがイオン化に寄与するので、**Fig. 1a** は光吸収断面積と見なしてよい。N-1s 電離のしきい (約 410 eV) より低エネルギー側では、軟 X 線分光器の性能評価によく用いられる 400 eV 近辺にある  $\pi^*$  共鳴によるピークに加えて、N-1s 電離状態へ収束するリドベルグに起因するピークも見られ

る。原子の  $1s$  光電離断面積はしきいエネルギーで急激に立ち上がりその後エネルギー増加に伴い緩やかに減少するのが一般的であるが、**Fig. 1a** では、しきいより約 10 eV 大きいところに幅の広いピークが見られる。このような光電離のしきいの高エネルギー側における断面積のエンハンスメントは不可思議であり、この原因を解明するために今まで多くの研究が行われてきた<sup>1)</sup>。このような共鳴は、飛び出ていく光電子が遠心力によるポテンシャル障壁によって一時的にトラップされることに起因すると考えられているため、幅広いピークは一般的に形状共鳴と呼ばれている。ところで、 $N_2$  の K 殻電子は  $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  のエネルギー的にはほとんど縮重した分子軌道に存在する。通常の光吸収では双極子遷移に関する選択則が適用できるので、光の電気ベクトルと分子軸が平行な場合に生じる遷移 (以下、平行遷移) には、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  ( $l=1, 3, 5, \dots$ ) および  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  ( $l=0, 2, 4, \dots$ ) のチャンネルが含まれる。一方、電

\* 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL: 0298-64-5644 FAX: 0298-64-2801 E-mail: kenji.ito@kek.jp

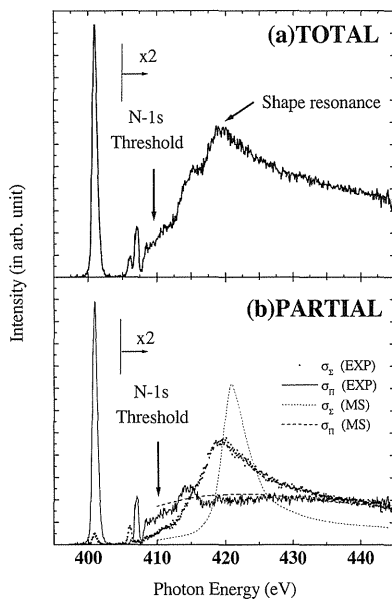


Figure 1. (a) Total, and (b) symmetry resolved  $\sigma_x$  (dots) and  $\sigma_{\parallel}$  (solids) photoabsorption spectra of  $N_2$  in the threshold region of N-1s photoionization measured by our group<sup>3)</sup>. The dashed curves are the theoretical calculations by Dehmer and Dill<sup>2)</sup>.

気ベクトルと分子軸が垂直な場合に生じる遷移（以下、垂直遷移）には、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\pi_u$  ( $l=1, 3, 5, \dots$ ) および  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\pi_g$  ( $l=2, 4, 6, \dots$ ) のチャンネルが現れる。25年程前、Dehmer と Dill は、Multiple Scattering (MS) 近似に基づく理論的取り扱いにより、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon f\sigma_u$  チャンネルが形状共鳴の出現に重要な寄与をしていることを示した<sup>2)</sup>。**Figure 1b** には彼らによって計算された平行遷移（細点線： $\sigma_x$ ）と垂直遷移（太点線： $\sigma_{\parallel}$ ）に対応する光吸収部分断面積を示す。彼らの解釈をサポートしたのは、PF の繁政らによって1992年に測定された対称性分離スペクトル<sup>3)</sup>である。**Figure 1b** に、繁政らによって測定された平行遷移をドットで、垂直遷移を実線で示している。実験および理論ともに、平行遷移の光吸収部分断面積にのみエンハンスメントが現れていることを示している。Dehmer と Dill は、CO の C-1s および O-1s 電離のしきい付近に見られる形状共鳴についても同様に  $1s\sigma \rightarrow \epsilon f\sigma$  遷移チャンネルが重要であることを予測している<sup>4)</sup>。繁政らは CO についても対称性分離スペクトルを測定し<sup>5)</sup>、平行遷移にのみ形状共鳴が現れることを実験的に示した。このように、繁政らの対称性分離スペクトル測定により、Dehmer および Dill の形状共鳴に関する解釈が広く受け入れられることとなった。しかしながら、実験で明らかになったのは、断面積のエンハンスメントが平行遷移に現れることのみであり、どの部分波が形状共鳴に重要な寄与をしているのかについて解決されていなかった。この問題を解くためには、光電子の角度分布測定が最も適切である。ただし、光電子の角度分布は分子座標系で測定することが求められる。通

常の実験室系での角度分布は分子のすべての空間的配向を平均化したものでここでの研究には不十分である。

さて、分子座標系での光電子角度分布、すなわち空間に配向した分子からの光電子の角度分布については、Dill<sup>6)</sup> が1976年に計算している。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{K=0}^{2l_{\max}} \sum_M A_{KM} Y_{KM}(\theta_e, \phi_e), \quad (1)$$

ここで  $\Omega(\theta_e, \phi_e)$  は分子座標系における光電子の放出方向、 $l_{\max}$  は光電子の軌道角運動量の最大値、 $Y_{KM}$  は球面調和関数である。この関係式は円筒対称分子で入射光の電気ベクトルが分子軸に平行あるいは垂直である場合にはさらに単純化され、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{K_e} A_{K_e} P_{K_e}(\cos \theta_e), \quad (2)$$

と表される。私達の興味はもっぱら K 殻光電離であり、始状態は  $\sigma$  対称性を持つので、(2)式の展開係数は、

$$A_{K_e} = \pi \alpha h\nu (-1)^{m_p} \sum_{l'} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} i^{(l-l')} \\ \times \exp[i(\eta_l - \eta_{l'})] d_{l'm_p} d_{l'm_p} \\ \times (lm_p, l'-m_p | K_e 0) (l0, l'0 | K_e 0), \quad (3)$$

と書くことができる。ここで、 $m_p$  は入射光の偏光を表す量子数で、電気ベクトルが分子軸と平行である場合は  $m_p = 0$ 、垂直である場合は  $m_p = \pm 1$  である。(3)式から、角度分布は双極子行列要素  $d_{l'm_p}$  と位相差  $\eta_l - \eta_{l'}$  によって記述されることが分かる。双極子行列要素と位相差は光電離のダイナミカルパラメータと呼ばれる。(3)式を実験の立場から眺めて見ると、配向分子の光電子角度分布からダイナミカルパラメータを導出できることが分かる。このことは、配向分子からの光電子角度分布測定はいわゆる「完全実験」であることを示しており、存在する理論をダイナミカルパラメータのレベルでチェックすることができる。さらに、部分波に対応する双極子行列要素が求められれば、形状共鳴に関する詳しい知見を得られる。

ところで、K 殻電子は原子の 1s 軌道的な性格をもっており、光電離された直後は入射光の電気ベクトル方向で特徴付けられる  $p$  波成分を持つと考えられる。しかしながら、分子の非等方的ポテンシャルによって散乱され、最終的に分子のポテンシャル場を離れる時には様々な角運動量を有する部分波として観測される。従って、光電子の角度分布は分子のポテンシャルに関する情報を持っている。形状共鳴領域では電子が短時間トラップされると解釈されている。内殻電離に伴い分子構造の変化があるとすれば、形状共鳴領域においては角度分布により顕著に反映されるで

あろう。さらに、エネルギーと角運動量を規定した電子を核近傍に生成する内殻電離は、非球対称ポテンシャル場における散乱問題としても非常に興味深い。

このように空間に配向した分子からの光電子角度分布測定は分子の内殻電離過程を明らかにするために非常に有力な研究手段であり、私たちは Angle resolved photoion photoelectron coincidence spectroscopy (ARPEPICO; 角度分解光電子光イオン同時測定分光法) を PF 独自で開発してきた<sup>7,8)</sup>。そして、ARPEPICO を用いて配向した  $N_2$  分子からの  $1s\sigma$  光電子の角度分布を世界で初めて測定することに成功し<sup>9)</sup>、K 殻光吸収スペクトルにおける形状共鳴の特徴を明らかにしてきた。また、分子の光電離に関するさらに詳しい知見を得るために、ARPEPICO を異核二原子分子  $CO$ <sup>10)</sup>、三原子分子  $CO_2$ <sup>11)</sup>などに適用した。

最近、私たちは  $N_2$ <sup>12)</sup>と  $CO$ <sup>8,13)</sup>の K 殻光電離に現れる形状共鳴について実験および理論の両面から再度詳細な研究を行った。 $N_2$ については、平行遷移に現れる形状共鳴は  $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  の相互作用により、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  チャンネルだけでなく  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルにも現れることが見出された。 $CO$ については、Relaxed-Core Hartree Fock (RCHF) 近似<sup>14)</sup>をベースにした理論的計算を参考にして、測定された角度分布から C-1s および O-1s 光電離過程に関するダイナミカルパラメータを求めることができた。ここでは、これらの二つの分子に関する新しい興味深い結果を紹介したい。

## 2. 実験の概略

Figure 2 に ARPEPICO 測定に用いられた実験装置の概略を示す<sup>7,8)</sup>。空間に配向した分子からの光電子角度分布を測定する場合の本質的な点は、分子の光電離される時の分子の配向を検出することである。Figure 3 に示すように、内殻電子の放出によって生成される内殻ホール状態

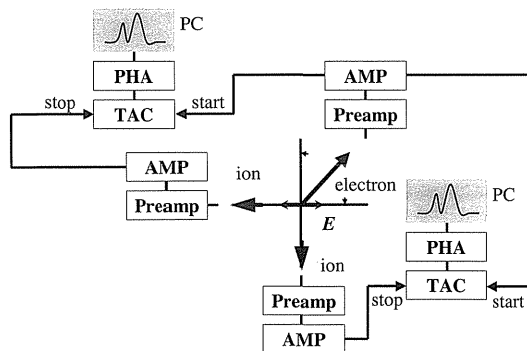


Figure 2. Experimental apparatus used in ARPEPICO measurements. Two electrostatic analyzers are installed at angles parallel and perpendicular to the electric vector of the incident radiation for the detection of fragment ions, and another analyzer, which can be rotated around the photon beam axis, is used to detect the photoelectrons.

は、ほとんどの場合オージェ過程を引き起こし2価イオンが生成される。この2価イオンは通常不安定で解離すると考えられる。内殻ホールの寿命および分子振動周期はフェムト秒のオーダーで分子の回転周期よりも2-3桁短い。従って、2価イオンの解離により生成する解離イオンの放出方向を分子が光電離される時の分子配向と考えることができる。ARPEPICO 測定に用いられる実験装置では、二つの静電型エネルギー分析器が入射光電気ベクトルと平行および垂直の方向に設置され、解離イオンのエネルギーを選別した検出が可能となる。もう一つの光電子用の静電型エネルギー分析器は入射光軸回りに回転する。光電子は、解離イオンと同時に測定され、その同時測定の計数率は分子座標系でのある角度における光電子強度となる。

## 3. $N_2$ の光電子角度分布

繁政らは、1995年に ARPEPICO により世界で初めて配向した  $N_2$  分子からの N-1s 光電子の角度分布測定を行った<sup>9)</sup>。入射光の電気ベクトルと分子軸が平行な配置で形状共鳴領域において測定した角度分布によれば、光電子は分子軸方向および  $\theta_e = 60^\circ$  方向に強く放出される傾向が見られる。彼らはこのように  $0^\circ$  から  $90^\circ$  までに山と谷を二つ持つ角度分布は典型的な  $f$  波のパターンであるとし、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon f\sigma_u$  チャンネルが  $\sigma^*$  形状共鳴に重要な役割を果たすという Dehmer と Dill の解釈が定性的に正しいことを示した。

すでに述べたように、 $N_2$  の K 殻電子は  $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  のエネルギー的にはほとんど縮重した分子軌道に存在する。従って、N-1s 電子の光電離における平行遷移では  $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon f\sigma_u$  チャンネルだけでなくその外に、 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルも含まれる。そして、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon f\sigma_u$  チャンネルの強度は  $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  チャンネルのおよそ10分の1程度であることが Hartree-Fock 計算で予測される。さらに  $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  軌道準位間のエネルギー差はおよそ0.1 eV 程度である。このような状況下では、二つの分子軌道間の相互作用が起きることが期待され、この相互作用が光電子の角度分布に

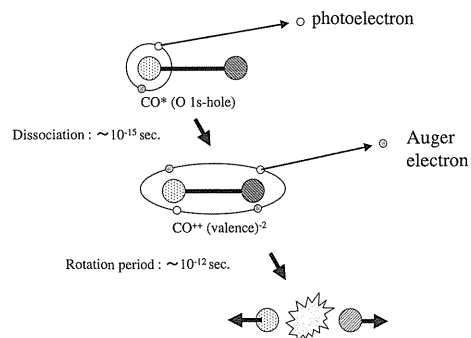


Figure 3. Schematics of axial recoil approximation. Fragmentations, following photoionization and Auger decay, take place much faster than molecular rotation.

反映されると考えられる。

さて、 $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  ( $l=1, 3, 5, \dots$ ) チャンネルだけが存在するとすれば、(2)式に現れるにルジャンドレ多項式の性質から角度分布は  $\theta_e=90^\circ$  において厳密にゼロとなる。さらに、Dehmer と Dill によって予測されたように  $\epsilon f\sigma_u$  成分だけが重要であるとすれば、角度分布は  $\theta_e=39.23^\circ$  においてもゼロとなる。反対に、偶数の軌道角運動量を持つ部分波が含まれる  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルが軌道間多電子効果により重要になってくるとすれば、角度分布は  $\theta_e=90^\circ$  および  $\theta_e \approx 40^\circ$  においてゼロにならないであろう。この点を明らかにするためには、角度分布測定において高い角度分解能と実験精度がキーポイントとなる。今回の測定では、測定対象とする解離イオンの運動エネルギーを10 eV に設定し、解離イオン用アナライザーの実効的角度分解能を向上させ、さらに光電子およびイオンの検出効率の改善を図っている。Figure 4 には形状共鳴領域（入射光エネルギー：419 eV）において今回測定された N-1s 光電子の角度分布を示す。実験結果は、それぞれ Random Phase 近似 (RPA)<sup>15)</sup> と RCHF による計算結果と一緒に示してある。RPA 計算は、 $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  の二つの分子軌道間相互作用を考慮しており、実験で求められた角度分布の全般的な挙動をよりの確に再現している。測定された角度分布は明らかに  $\theta_e \approx 40^\circ$  および  $\theta_e=90^\circ$  においてゼロとはならず、この傾向は RPA 計算によってのみ再現されている。また、Fig. 4 から  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルによって  $\theta_e \approx 40^\circ$  での角度分布強度がゼロとならないことがはっきりと読み

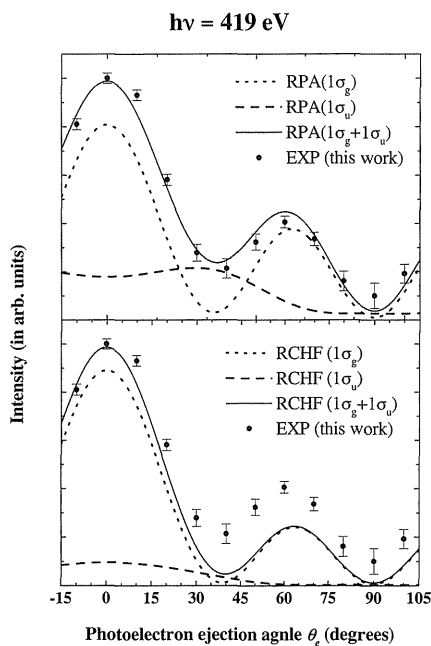


Figure 4. Relative contributions of both the  $1\sigma_g \rightarrow \epsilon\sigma_u$  and  $1\sigma_u \rightarrow \epsilon\sigma_g$  channels to the angular distributions calculated with the RPA (a) and RCHF (b) approximations at  $h\nu=419$  eV, at the maximum of the  $\sigma^*$  shape resonance.

取れる。 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon\sigma_g$  チャンネルに対応する部分断面積の形状共鳴領域における挙動を見るために、Fig. 5 に N-1s の光電離断面積について  $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon l\sigma_u$  および  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  のチャンネルごとに計算された結果を示す。RPA 計算による全断面積は、ピーク位置が 2 eV ほど高エネルギー側にシフトしていることを除けば、実験的に求められた断面積とよい一致を示す。RCHF 計算による  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルの部分断面積はここに示す入射光のエネルギー領域ではほとんど一定である。RPA 計算によれば、 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルの部分断面積は  $\sigma^*$  形状共鳴で最大となって、 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルの部分断面積の約半分にも達することを示唆している。すなわち、 $1s\sigma_g$  と  $1s\sigma_u$  の二つの軌道間における多電子効果によって  $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルに  $\sigma^*$  形状共鳴が現れることを示している。RPA 計算では、 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon d\sigma_g$  がエンハンスされていることを示している。この解釈は、N-1s 光電離後に観測される  $3\sigma_g \rightarrow 1s\sigma_u$  と  $1\pi_u \rightarrow 1s\sigma_g$  の X 線発光強度比に関する測定<sup>16)</sup> によってもサポートされる。今回の  $N_2$  に関する研究から、 $\sigma^*$  形状共鳴は  $1s\sigma_g \rightarrow \epsilon f\sigma_u$ 、チャンネルが重要な寄与をするという単純なものではなく、 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルに含まれる部分波も同じように重要であることを明らかにすることができた。

#### 4. CO の光電子角度分布

CO は典型的なヘテロ二原子分子である。C-1s と O-1s 準位は 200 eV 以上も離れており、これら二つのエネルギー準位間の多電子効果による相互作用を考慮する必要はなく、これらの軌道にある電子の光電離過程は 1 電子モデルで記述できるであろう。すでに述べたように、 $N_2$  のように  $1s\sigma_g$  および  $1s\sigma_u$  軌道がエネルギー的に縮重している場合の光電離過程は多電子効果を考慮した RPA 計算が必要であるが、CO では RCHF 計算で実験結果を再現することができるかと期待される。CO の内殻光吸収断面積にお

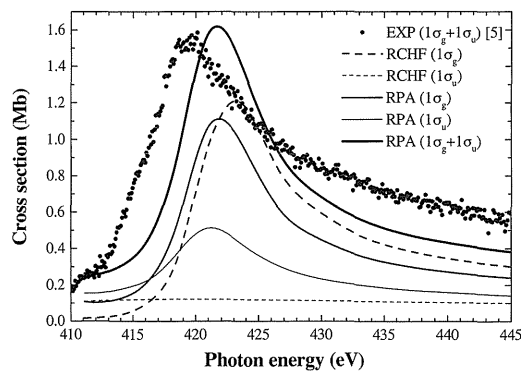
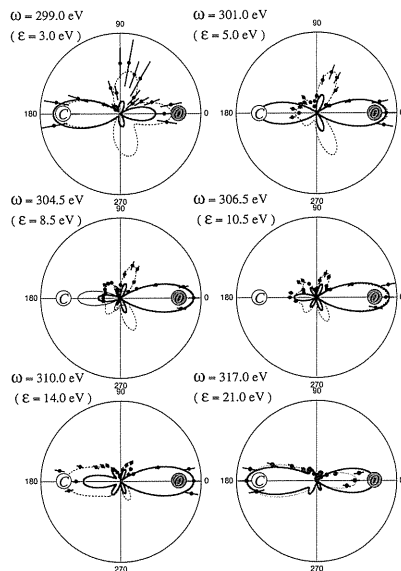


Figure 5. Photoionization cross sections for the K-shells of the  $N_2$  molecule corresponding to both the  $1\sigma_g \rightarrow \epsilon\sigma_u$  and  $1\sigma_u \rightarrow \epsilon\sigma_g$  transitions calculated in the RCHF and RPA approximations. The experimental data<sup>3)</sup> corresponding to the sum of the two transitions are normalized to the absolute cross section in<sup>15)</sup>.

ける形状共鳴による幅広いピークは、C-1s および O-1s 光電離ではそれぞれ306 eV および551 eV 近辺に現れる。そして、繁政らによる対称性分離スペクトル<sup>5)</sup>ではいずれも平行遷移に現れるため、これらは  $\sigma^*$  形状共鳴であることがわかる。

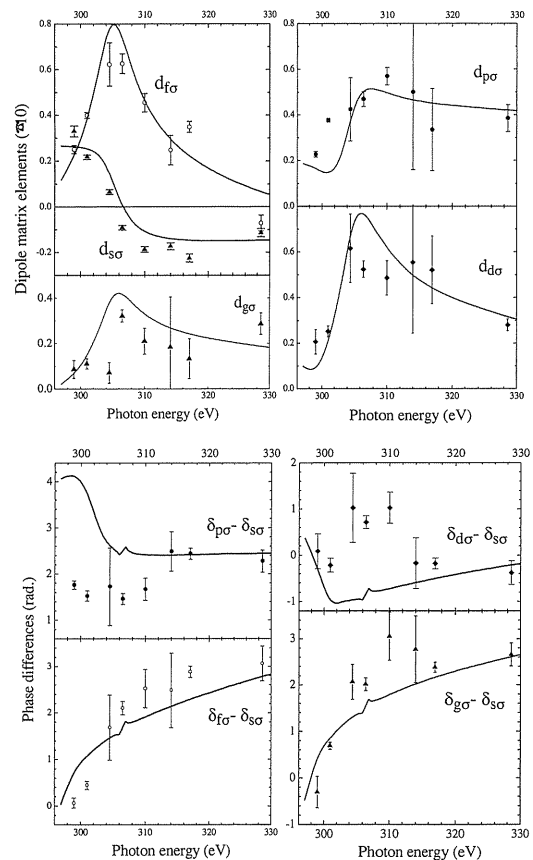
**Figure 6** には入射光の電気ベクトルに対して平行に配向した CO 分子からの C-1s 光電子の角度分布を示す。実験結果はエラーバー付きの黒丸 (●) で示してある。太い実線および細い実線は、RCHF 計算および MS 計算<sup>4)</sup>による角度分布を表している。角度分布はすべて分子座標系で、O 原子が  $0^\circ$  で C 原子が  $180^\circ$  にとってある。実験で得られた角度分布は非常にリッチな構造を持っており、その形状は入射光エネルギーに強く依存する。特徴的なことは、入射光エネルギーが299 eV において  $75^\circ$  方向に大きな極大 (花びら) が見られ、この花びらの強度は光エネルギーの増加につれて小さくなり、極大の角度も小さくなるようである。RCHF 計算は花びらの角度については比較的正しく再現することができるが、強度変化については計算と測定的一致は悪い。もう一つの特徴は、花びらを除けばほとんどの C-1s 光電子は分子軸方向へ飛び出ていることである。 $\sigma^*$  形状共鳴領域 (304.5 および 306.5 eV) では、C-1s 光電子は O 原子の方向に選択的に放出され、形状共鳴のから離れたエネルギー領域 (299 および 317 eV) では、C 原子の方向に放出されている。特に、光エネルギー 317 eV における角度分布は、C-1s 光電子が O 原子によって散乱されるため C 原子側に放出されると解釈される。分子軸に沿った光電子放出方向に関する傾向は、RCHF



**Figure 6.** Polar plots of experimental angular distributions (dots) for C-1s photoelectrons from fixed-in-space CO molecules oriented in parallel to the electric vector of incident radiation. Dashed lines are the best fits of Equation (3) to the experimental data with  $0 \leq l \leq 4$ . Theoretical results are shown by bold solid line for the RCHF calculations, and by a thin solid line for MS calculations<sup>4)</sup>.

計算は実験結果を比較的うまく再現することができる。

CO はヘテロ分子であるため、(2)式と(3)式を用いると角度分布から各部分波に対応する双極子行列要素  $d_{l\sigma}$  と位相差  $\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$  を導出することができる。角度分布からこれらの物理量を求める手続きの詳細は、論文<sup>13)</sup>を参照していただくことにし、ここではその詳細は省く。N<sub>2</sub> のような等核二原子分子では、(2)式で  $K_e$  が奇数の場合には  $A_{Ke}$  がゼロとなり、未知数の数が方程式の数よりも多くなるため双極子行列要素および位相差を求めることはできない。このようにして求めた CO の C-1s 光電子角度分布から求められた双極子行列要素  $d_{l\sigma}$  と位相差  $\delta_{l\sigma} - \delta_{0\sigma}$  を **Fig. 7** に示す。ここでは、C-1s  $\sigma \rightarrow \epsilon l \sigma$  遷移のうち  $0 \leq l \leq 4$  を考慮することにした。このことは、(2)式を測定した角度分布にフィットしたとき (**Fig. 6** では点線で示している)、展開係数  $A_8$  が十分に小さいことから、よい近似であると考えられる。展開係数の性質から  $0 \leq l \leq 4$  の双極子行列要素は、 $A_0$  から  $A_8$  に現れるのみで  $A_9$  以上の係数には含まれない。**Figure 7** では実験から導出されたものはエラーバー付きのシンボルで表されており、RCHF 計算によるものは実線で示してある。双極子行列要素に関



**Figure 7.** Dipole matrix elements  $d_{l\sigma}$  (in atomic units, multiplied by 10) and phase shift differences for the C  $1s\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$  transitions with  $0 \leq l \leq 4$ , extracted from the experimental data (points with error bars connected by straight lines), and calculated in the RCHF approximation (curves).

しては、実験と理論との一致はかなりよい。注目すべきは、306 eVにおける $\sigma^*$ 形状共鳴近辺で、 $d_{s\sigma}$ を除くすべての双極子行列要素は最大値を持つことである。このことは、 $p, f, d$ -波に対応する双極子行列要素が形状共鳴の形成に寄与していること示すもので、 $\sigma^*$ 形状共鳴では $f$ -波の寄与が支配的であるとする Dehmer と Dill の MS 計算を元にした解釈<sup>4)</sup>とは異なるものである。

ところで、 $d_{s\sigma}$ の挙動は興味深い。他の3つの双極子行列要素とは異なり、光電離のしきいエネルギーから減少し、形状共鳴が強く現れる領域でゼロになる。このことは $s$ -部分波に対応する部分断面積が形状共鳴領域でゼロになることを意味しており、この傾向は Fig. 7 にも示されているように RCHF 計算でも予測されている。原子分子物理では、このような断面積の極小を「Cooper 極小」<sup>17)</sup>と呼んでおり、原子の光電離過程では比較的頻繁に遭遇する事象である。分子において特定の部分波に対応する断面積で Cooper 極小を見出したのは今回の研究が初めてである。原子では波動関数の重なりで Cooper 極小を説明できるが、分子の場合はさらに詳しい検討が必要であろう。

さて、CO の C-1s 光電子の角度分布を見てきたが、O-1s の場合はどうであろうか。Figure 8 には、分子軸が入射光の電気ベクトルに平行に配向した CO 分子からの O-1s 光電子の角度分布を示す。C-1s 光電子の場合と同様に角度分布は構造を持っていることが分かる。しかしながら、C-1s 光電子の場合に見られたような花びら型の構造は見られない。同じ CO 分子で、C-1s 光電子と O-1s 光電子で角度分布がこのような変化することは非常に興味深い。O-1s 光電子は光エネルギー545 eV では O 原子の方向に放出されるが、光エネルギー増加に伴い C 原子の方向に飛び出るようになる。RCHF 計算による角度分布は MS 計算によるものよりも実験による角度分布に近いが、

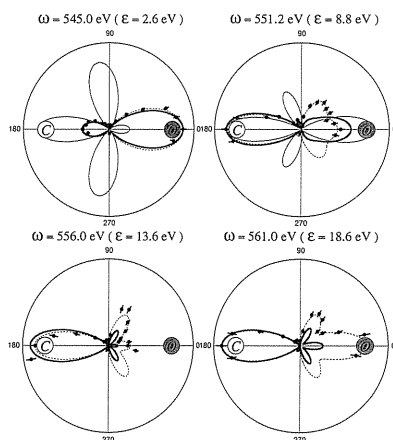


Figure 8. Polar plots of experimental angular distributions (dots) for O-1s photoelectrons from fixed-in-space CO molecules oriented in parallel to the electric vector of incident radiation. Dashed lines are the best fits of Equation (3) to the experimental data with  $0 \leq l \leq 5$ .

しかし満足できるものではない。O-1s 光電子の角度分布から光電離のダイナミクスを表す、双極子行列要素および位相差を求めた。ここには示さないが、形状共鳴近辺 (551 eV 近辺) では、 $0 \leq l \leq 3$  に対応する双極子行列要素が全てエンハンスされていることが明らかになった。この傾向は RCHF 計算の結果とも一致している。すなわち、O-1s 光電離における形状共鳴では、 $f$ -部分波だけが寄与しているのではなく、 $s, p, d, f$ -部分波がそれぞれ同じように重要な寄与していることがわかった。この結果は、従来受け入れられてきた $\sigma^*$ 形状共鳴に関する Dehmer および Dill による解釈とは異なるものである。

## 5. まとめ

今回の  $N_2$  に関する研究から、 $\sigma^*$ 形状共鳴は  $ef\sigma_u$  の部分波が重要な寄与をするという単純なものではなく、 $1s\sigma_u \rightarrow \epsilon l\sigma_g$  チャンネルも同じように重要であることを明らかにすることができた。そして、 $N_2$  のように内殻軌道準位がエネルギー的にほとんど縮重している場合は、形状共鳴の理解するには縮重したエネルギー準位間の相互作用を考慮しなければならないことを示すことができた。

空間に配向した CO からの C-1s および O-1s の光電子角度分布測定し、部分波に対応する双極子行列要素および位相差を導出することに成功した。すなわち、分子の光電離過程における完全実験ができることを示すことができた。導出された双極子行列要素から、C-1s 光電離の形状共鳴では  $p, d, f$ -部分波が同じように重要な寄与をしていることが分かった。このことは、 $f$ -部分波のみが重要であるとする従来の解釈とは異なるものである。Cooper 極小が  $s$ -部分波のチャンネルで見出されたが、これは分子の光電離過程では初めてのことである。O-1s 光電離においても、 $s, p, d, f$ -部分波が形状共鳴形成にそれぞれ同じように寄与していることがわかった。C-1s と O-1s はエネルギー的にも十分離れており、この軌道間の相互作用を考慮する必要がないので、RCHF 計算で光電離過程を記述できると期待したが、実際には RCHF 計算は実験による角度分布をうまく再現することはできていないことが明らかになった。今後、さらに洗練された理論が登場することが望まれる。

ここで紹介させていただいた研究は放射光研究施設共同利用審査委員会で認めていただいた97S2001「空間に配向した分子からの光電子角度分布に関する研究」の中で行われた。なお、ここで紹介した  $N_2$  および CO に関する研究は、足立純一 (PF), 佐野睦 (JASRI), 繁政英治 (分子研), 副島浩一 (新潟大), 彦坂泰正 (PF), 元木創平 (東大), 柳下明 (PF) の97S2001のメンバー, N. A. Cherepov と G. Raseev で行われた。

## 参考文献

- 1) For example, *EXAFS and Near Edge Structure*, edited by A.

- Bianconi, L. Incoccia and S. Stipcich, (Springer-Verlag, New York, 1983); I. Nenner, *Electron and Atomic Collisions*, edited by H. B. Gilbody, W. R. Newell, F. H. Read and A. C. H. Smith, (North-Holland, Amsterdam, 1988), p517 and references therein.
- 2) J. L. Dehmer and D. Dill: Phys. Rev. Lett. 35, 213 (1975); J. Chem. Phys. **65**, 5327 (1976).
  - 3) E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita: Phys. Rev. **A45**, 2915 (1992).
  - 4) D. Dill, J. Siegel and J. L. Dehmer: J. Chem. Phys. **65**, 3158 (1976).
  - 5) E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita: Phys. Rev. **A47**, 1824 (1993).
  - 6) D. Dill: J. Chem. Phys. **76**, 1130 (1976).
  - 7) E. Shigemasa, T. Koizumi, Y. Itoh, T. Hayaishi, K. Okuno, A. Danjo, Y. Sato and A. Yagishita: Rev. Sci. Instrum. **63**, 1505 (1992); A. Yagishita: "Photonic, Electronic and Atomic Collisions (Invited Papers of the XX ICPEAC)", edited by F. Aumayr and H. Winter (Singapore: World Science 1998).
  - 8) S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev and N. A. Cherepkov: J. Phys. **B33**, 4193 (2000).
  - 9) E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura and A. Yagishita: Phys. Rev. Lett. **74**, 359 (1995).
  - 10) P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita: J. Phys. **B28**, 2643 (1995); E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita and N. A. Cherepkov: Phys. Rev. Lett. **80**, 1622 (1998).
  - 11) A. A. Pavlychev, N. G. Fominykh, N. Watanabe, K. Soejima, E. Shigemasa and A. Yagishita: Phys. Rev. Lett. **81**, 3623 (1998); N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, A. Yagishita, N. G. Fominykh and A. A. Pavlychev: Phys. Rev. Lett. **78**, 4910 (1977).
  - 12) N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki and A. Yagishita: Phys. Rev. Lett. **84**, 250 (2000).
  - 13) K. Ito, J. Adachi, Y. Hikosaka, S. Motoki, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev and N. A. Cherepkov: Phys. Rev. Lett. **85**, 46 (2000); N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima and A. Yagishita: J. Phys. **B33**, 4293 (2000).
  - 14) For example, J. C. Slater: *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, (McGraw-Hill, New York, 1974); D. L. Lynch and V. Mckoy: Phys. Rev. **A30**, 1561 (1984).
  - 15) For example, M. Ya. Amusia and N. A. Cherepkov: Case Studies in Atomic Physics **5**, 47 (1975).
  - 16) P. Glans, P. Skytt, K. Gunnelin, J.-H. Guo and J. Nordgren: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **82**, 193 (1996).
  - 17) J. W. Cooper: Phys. Rev. **128** (1962) 681; U. Fano and J. W. Cooper: Rev. Mod. Phys. **40**, 441 (1968).