

トピックス

SPring-8 軟 X 線光化学ビームラインにおける
気相原子分子の高分解能内殻分光

上田 潔

東北大学多元物質科学研究所

High Resolution Inner-shell Spectroscopies of Atoms and Molecules in Gas Phase
Using the Soft X-ray Photochemistry Beamline at SPring-8

Kiyoshi UEDA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Abstract

This article describes recent activities on inner-shell spectroscopies of atoms and molecules on beamline 27SU, nicknamed soft X-ray photochemistry beamline, at SPring-8, an 8-GeV synchrotron radiation facility in Japan. This beamline provides linearly polarized monochromatic soft X-rays at the resolution higher than 10,000. The end station is designed so that one can perform various kinds of excitation and de-excitation spectroscopies as well as coincidence spectroscopies. Following the description of the beamline and the end station, we present recent results for inner-shell spectroscopies on Ne, CO₂, BF₃, and CF₄. Emphasis is given to illustrate the strategy of the research on this beamline and performance of the beamline and the end station.

1. はじめに

気相原子分子の内殻励起状態のスペクトロスコピーとダイナミクスの研究は第三世代高輝度光源の出現と高分解能軟 X 線分光器の進歩によって新たな進展を遂げつつある。励起光のバンド幅が狭くなると共に、原子 X 線吸収スペクトルの見かけの線幅が減少して¹⁾新たなリユードベリ状態が出現したり²⁾、分子の X 線吸収スペクトル^{3,4)}や内殻光電子スペクトル^{5,6)}に新たな振動構造が出現したりする例が次々と報告されてきた。

現在では、内殻励起状態の寿命幅よりも狭い励起光のバンド幅で内殻電子を励起して共鳴オーজে過程と呼ばれる電子緩和過程を観測することも可能である。共鳴オーজে過程は一般に参与型共鳴オーজে過程と傍観型共鳴オーজে過程に分類される。参与型共鳴オーজে過程では励起電子が価電子と共に緩和過程に参与し、終状態は価電子軌道の電子が一個抜け一正孔状態のイオンになる。一方、傍観型共鳴オーজে過程では励起電子は電子緩和に際して傍観者のように振る舞い、終状態は二正孔一電子状態、つまりイオンの励起状態となる。励起光バンド幅が内殻励起状態の寿命幅よりも狭い場合、共鳴オーজে遷移の線幅は、内殻励起状態の寿命幅には抛らずに終状態の寿命幅と実験装置や実験条件で定まる装置関数とのコンボリューションで記述される。装置関数は励起光バンド幅と電子分析器のバンド幅、そして試料気相分子がセル中で熱運動をしている場合は熱運動に起因するドップラー拡がりのコンボリューションで与えられる。従って、装置関数幅を十分に小さく設定して傍観型共鳴オーজে過程を観測すると、中性原子の直接イオン化ではほとんど生成しないようなイオンの励起状態の分光学的研究が可能になる⁷⁻¹⁰⁾。また、このようにして検出したイオンの励起状態を生成する部分断面積を励起エネルギーの関数として測定すると、内殻励起状態

を経た共鳴光イオン化と直接光イオン化との間の干渉効果¹¹⁻¹³⁾や寿命拡がりのために重なり合ったいくつかの共鳴状態を経た共鳴光イオン化の間の干渉効果¹⁴⁾を検出することができる。このような量子過程にみられる干渉効果の探索は、第三世代光源と高分解能軟 X 線分光器との組み合わせを用いて小さな断面積をもつ量子過程を高分解能で計測することにより、初めて可能になってきたものである。

この狭いバンド幅での励起による共鳴オージェスペクトロスコピーを分子に用いると内殻励起状態や共鳴オージェ終状態のポテンシャルエネルギー局面やその面上での核の運動のダイナミクスに関する知見を得ることができる。B, C, N, O, F といった軽元素の K 殻正孔寿命はフェムト秒 (10⁻¹⁵ sec) のオーダーである。しかし、この僅かの時間の中に内殻励起状態での核の運動が進行する。この核の運動は共鳴オージェ過程と競合しておこるため共鳴オージェスペクトルに直接反映される。共鳴オージェ電子分光による分子の核運動ダイナミクスの探索もまた第三世代光源と高分解能軟 X 線分光器、高分解能電子分光器の組み合わせにより飛躍的に進展した¹⁵⁻²³⁾。しかし、分子の内殻励起状態から共鳴オージェ電子放出を経て解離に至る反応の全貌を理解するには、高分解能共鳴オージェ電子分光だけでは必ずしも十分ではなく、様々な同時計測測定²⁴⁻²⁶⁾が望まれることはいうまでもない。

気相原子分子について、現在、世界最高峰の分解能の内殻励起スペクトル、脱励起スペクトル (共鳴オージェスペクトル) を提供しているのが、日本唯一の第三世代光源 SPring-8 の BL27SU、通称、軟 X 線光化学ビームライン²⁷⁾である。世界最小レベルのバンド幅の軟 X 線を用いた原子分子の内殻励起実験がこのビームラインで本格的に始まったのは1999年12月のことである。10日あまりのサ

ブグループ合同ビームタイムで、水分子 H_2O や二酸化炭素分子 CO_2 の O 1s 励起スペクトルの観測²⁸⁻³¹⁾や円筒鏡型電子分析器による Ne 原子の 1s 励起後の脱励起スペクトルの観測³²⁾がなされ、このビームラインにおけるその後の研究の展開を決定付けるいくつかの発見がなされた。2000年3月には Gamdata-Scienta 社の静電半球型電子分析器 SES-2002 を心臓部にもつ電子分光装置が設置され、世界最高峰の分解能での脱励起スペクトルの観測あるいは共鳴オージェ分光が可能となった³³⁾。2002年3月には分子線源が導入され、ドップラーフリー条件下での共鳴オージェ電子分光が可能となった³⁴⁾。一方、姫工大との共同プロジェクトとして東北大で立ち上げた多重同時計測運動量分光装置を2000年4月にこのビームラインに設置し、内殻励起状態で変形した分子のスナップショット³⁵⁾や、分子座標系での角度分解光電子分光^{36,37)}、遷移の対称性を分離した内殻光電子サテライトの観測³⁸⁾等を行ってきた。本記事では、軟 X 線光化学ビームラインと気相原子分子実験用エンドステーションの構成について簡単に述べ、続いて筆者が関与してきた研究の中から、Ne 原子の 1s 励起^{39,40)}、 CO_2 分子の C 1s 励起⁴¹⁻⁴³⁾、 BF_3 分子の B 1s 励起⁴⁴⁾、 CF_4 分子の F 1s 励起⁴⁵⁾を例にとって最近の成果を紹介する。

2. 軟 X 線光化学ビームラインとエンドステーション

軟 X 線光化学ビームラインの光源は高エネルギー蓄積リングで直線偏光した軟 X 線を供給するために新たに開発された figure-8 アンジュレーター⁴⁶⁾である。このアンジュレーターは整数次 (1次) のハーモニクスは軌道面内水平方向に偏光しており、半整数次 (0.5次) のハーモニクスが鉛直方向に偏光している。従って、モノクロメーターで単色化した軟 X 線は、アンジュレーターのギャップを変えるだけで、直線偏光軸を90度変化させることができる。ランダムに配向した気相の原子分子を対象とした実験では、このようにして偏光軸を切り替えることによって、分析器を回転させることなく、放出電子や解離イオンの角分布測定が可能である。

軟 X 線光化学ビームラインの C ブランチには Hettrick タイプ⁴⁷⁾の高分解能軟 X 線モノクロメーターが設置されている^{48,49)}。3枚の回折格子を切り替えることによって 150 eV から 2.5 KeV のエネルギー範囲をカバーできる。実用可能な最高分解能はエネルギーによって異なるが、10,000 から 20,000 である。モノクロメーターの下流の集光ミラーは焦点距離の異なるものが3枚用意されており、実験によって、ビームラインに沿って串刺しに配置された異なる実験装置に集光することができる。

集光ミラーの直後に置かれた汎用実験槽には、電場阻止型イオンエネルギー選別検出器や飛行時間型質量分析計、円筒鏡型電子エネルギー分析器等が装着されており、角度分解イオン収量分光、質量選別イオン収量分光、オージェ

電子-イオン同時計測実験等を行うことができる^{50,51)}。

汎用実験槽のさらに下流に高分解能電子分光装置³³⁾が設置される。この装置の心臓部は Gamdata-Scienta 社の半径 200 mm の静電半球型アナライザー SES-2002 である。アナライザーのレンズの軸は光軸垂直方向に水平に固定される。このように固定したままでも、入射光の直線偏光軸を水平にしたり鉛直にしたりして、角度分解電子分光を行うことができる。アナライザーの入り口スリットを 200 μm (最小スリット幅) にセットした時のアナライザーの分解能は約 1600 である。つまり、パスエネルギー 50 eV の測定ではアナライザーのバンド幅が約 31 meV となる。この装置では、実験に応じてガスセルと分子線源のいずれかを選択することができる。分子線源は、試料ガスを厚さ 1 mm、キャピラリー径 10 μm のマイクロチャンネルプレートを通して平行化した分子線として供給するものである。分子のランダムな熱運動からくるドップラー拡がりを抑えることができるので、より高い分解能での測定に適しているが、信号強度はガスセルを用いた場合よりも 1 桁程度弱くなる。この電子分光装置は XYZ ステージに乗せられており、比較的容易に、レンズの焦点が光軸と一致するように調整することができる。XYZ ステージはさらにレールの上に乗っており、容易に他の装置と入れ替えることができる。

東北大から持ち込んだ多重同時計測運動量分光装置^{35,37)}は高分解能電子分光装置と入れ替えて用いることができるようになっている。この装置の心臓部は飛行管に二次元位置検出器を付けた運動量分光計である。荷電粒子の検出位置と飛行時間 (x, y, t) の測定から荷電粒子の三次元運動量 (p_x, p_y, p_z) を決定するもので、電子、イオンいずれの運動量を測定することも可能であるが、本記事ではイオンの多重同時計測の例を紹介する。**Fig. 1** に運動量分光器の概略を示す。イオンの加速領域は 70 mm、飛行管は 140 mm、イオンを検出するためのマイクロチャンネルプレートの径は 80 mm、位置検出のためのディレイラインノードは RhoentDek 社の三層タイプの HEX-80 である。この三層タイプを用いることによって、デッドタイムをほとんどゼロにすることができ、同時生成した複数の同じ質量のイオンの運動量を同時計測することが可能となる。イ

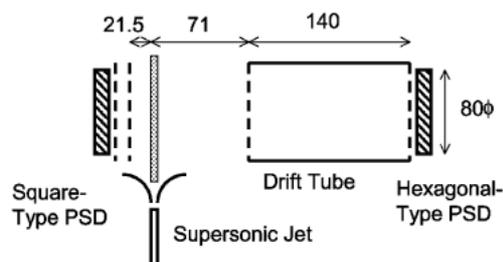


Figure 1. A schematic illustration of the multiple coincidence momentum imaging apparatus. From Ref. 37.

オン検出と反対の方向にもマイクロチャンネルプレートとディレイラインアノード (DL-80) が取り付けられ、電子の検出に用いられる。

3. Ne 原子の 1s 励起

3.1 光吸収断面積

Ne 原子の基底状態の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6$ である。Ne 原子の $1s \rightarrow np$ 励起領域の光吸収断面積を Fig. 2 に示す³⁹⁾。外殻電子を励起した場合のスペクトルと随分異なった様相を表している。外殻励起領域の自動電離スペクトルでは共鳴幅が n^{*3} にほぼ反比例して主量子数 n とともに減少する。ここで n^* は有効主量子数である。一方、Fig. 2 の内殻吸収スペクトルでは共鳴幅が主量子数 n に抛らずにはほぼ一定である。共鳴幅が n に依存しないのは、外殻軌道の電子が内殻正孔の緩和に参与し、 np Rydberg 電子は緩和の際に傍観者のように振舞う傍観型共鳴オーজে過程が支配的であることに由来している。また、外殻励起領域の自動電離スペクトルは概して非対称な共鳴プロファイルを示すが、内殻吸収スペクトルの共鳴プロファイルは対称的である。プロファイルが対称となるのは直接イオン化チャンネルの断面積が小さいこと、多くのイオン化チャンネルが存在するために全吸収断面積では干渉効果が相殺されることに由来する。スペクトルは以下のような式で解析される：

$$\sigma = \sigma_{\text{dir}} + \sum_n \frac{\sigma_n}{1 + \varepsilon_n^2} + \sigma_{1s}, \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_n = (\omega - \omega_n) / (\Gamma_n / 2)$ は光子エネルギー ω と共鳴エネルギー ω_n の差分を共鳴半幅 $\Gamma / 2$ で規格化した量である。 σ_{dir} 、 σ_n は直接光イオン化断面積と共鳴光イオン化断面積を表わす。共鳴光イオン化を表わす項は Lorentz プロファイルで記述される σ_{1s} は $1s$ 光イオン化断面積で、次式で記述される：

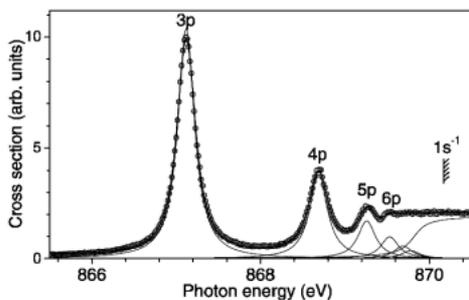


Figure 2. Circles: measured total cross section for photoionization of Ne in the 1s excitation region. Thick line: least-squares fit, convoluted with a Gaussian with FWHM fixed to 66 meV. Thin lines: contributions from the individual resonances, before the convolution. From Ref. 39.

$$\sigma_{1s} \propto \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan [2(\omega - \omega_{1s}) / \Gamma]. \quad (2)$$

ω_{1s} は $1s$ イオン化エネルギーである。外殻励起領域の自動電離スペクトルの非対称なプロファイルは Fano によって次式のように記述された⁵²⁾：

$$\sigma = \sigma_{\text{an}} \frac{(q_n + \varepsilon_n)^2}{1 + \varepsilon_n^2}, \quad (3)$$

ここで、 σ_{an} は離散状態と結合する連続状態への光吸収断面積、 q は Fano のプロファイルインデックスである。この共鳴プロファイルで $\sigma_{\text{an}} q_n^2 \equiv \sigma_n$ を一定に保ちながら $q_n \rightarrow +\infty$ の極限をとったものが (1) 式の中の対称的な Lorentz プロファイルに対応する。(1)、(2) 式を用いて Fig. 2 の断面積を解析すると、確かに、共鳴プロファイルが Lorentz 型であり、 Γ_n が 240 ± 10 meV で n に抛らずにはほぼ一定であることがわかる。Fig. 2 に示したようなフィッティングを実際に行うにはいくつかの注意が必要であるが、詳細は参考文献³⁹⁾を参照していただきたい。

3.2 電子緩和

先に、共鳴幅が n に依存しないのは、外殻電子が内殻正孔の緩和に参与して Rydberg 電子は傍観者のように振舞う傍観型共鳴オーজে過程が支配的であることによることを記した。実際、 $1s \rightarrow 3p$ 共鳴励起後の電子スペクトルには、 $2p^4 np$, $2s 2p^5 np$, $2s^0 2p^6 np$ $n = 3, 4$ といった電子配置を終状態とする傍観型共鳴オーজে遷移が多数観測される。このうち最も強度が高いのが $2p^4(^1D_2) 3p^2 P, ^2D, ^2F$ への遷移である。これらの遷移に対応する電子スペクトルを Fig. 3 に示す⁷⁾。励起光はほぼ完全な直線偏光である。電子は励起光線と垂直な面で検出される。上下のスペクトルは、それぞれ、偏光ベクトル方向および垂直方向で電子を検出したものである。電子放出が偏光ベクトルに対して非等方的であることがわかる。電子放出の観測面内での非等方性は、偏光ベクトル軸と電子検出軸のなす角度を θ と置くと、次のような式で記される：

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (4)$$

$P_2(\cos \theta) = [3 \cos^2 \theta - 1] / 2$ は二次の Legendre 多項式で、その係数 β は非等方性パラメーターと呼ばれる。オーজে電子の角分布理論を用いて理論的な考察を行うと、直線偏光励起された $1s^{-1} 3p^1 P_1$ 励起状態から $2p^4(^1D_2) 3p$ への遷移で放出されるオーজে電子は $l=2$ の d 波であり、 $^2P, ^2D, ^2F$ を終状態とするオーজে電子の非等方性パラメーターは、それぞれ、 $\beta_P = 1, \beta_D = -1, \beta_F = 0.286$ となることがわかる。このことを用いて Fig. 3 に観測された 3 つの成分の帰属が決定された⁷⁾。

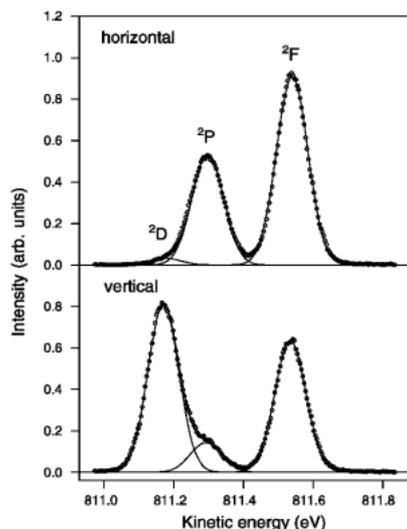


Figure 3. A part of the electron spectra of the resonant Auger transitions from the Ne $1s^{-1}3p$ state to the final Ne⁺ of the $2p^4(^1D_2)3p$ 2D , 2P and 2F states recorded at a photon energy of 867.12 eV with horizontal (upper) and vertical (lower) polarizations. From Ref. 7.

3.3 量子力学的干渉効果

先に、光吸収断面積の共鳴プロファイルが対称となるのは多くのイオン化チャンネルが存在するために量子干渉効果が相殺されることによると記した。だとすると、それぞれのチャンネルを分けて観測すれば量子干渉効果が見えてくるはずである。Fig. 3 で分離された3つのオージェ終状態を生成する部分断面積を Fig. 4 の上段に示す³⁹⁾。一見、ほとんど対称なプロファイルのように見えるが、よく見ると非対称であることがわかる。このことは、Fig. 4 の下段に示すように、3つの状態への分岐比に振動構造が顕著に現れることから一層明らかになる。それぞれの部分断面積の非対称プロファイルの僅かな相違が分岐比を取ることにより強調されたのである。それでは(1)式で Lorentz 型プロファイルで記された共鳴項を Fano の共鳴式(3)に置き換えて解析すると、このような分岐比の振動構造が再現されるのであろうか？ 答えは否である。量子干渉効果はエネルギー的に縮退した過程がそれぞれ異なった位相を持つことに由来し、(1)式の中の Lorentz 型プロファイルの代わりに Fano の共鳴式(3)を代入することは近接して重なり合う共鳴過程間の干渉項を無視することに対応する。このことは直接イオン化過程と共鳴イオン化過程の複素振幅の和を以下のように書き下すと明らかである：

$$A_{\alpha} = d_{\alpha} + \sum_n \frac{D_{n\alpha}}{i + \epsilon_n}. \quad (5)$$

d_{α} と $D_{\alpha n}$ はそれぞれ直接イオン化、共鳴イオン化の双極子遷移モーメント、チャンネル α はイオンの状態 2P ,

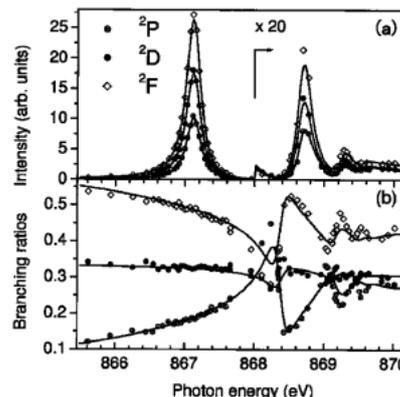


Figure 4. (a) Measurements of the partial cross sections to $2p^4(^1D_2)3p$, together with the fit of individual components. (b) Branching ratios extracted from the measured electron spectra (points), and from the corresponding fit (lines). From Ref. 39.

2D , または 2F と放出電子の軌道角運動量 l で定義される。断面積は(5)式の振幅を二乗して得られる。 d_{α} と $D_{\alpha n}$ の比が $3p$ 共鳴と $4p$ 共鳴の間で部分断面積を最小とするエネルギーを決定する。 d_{α} をゼロとすると共鳴プロファイルの非対称性が消え、分岐比も一定となる。直接イオン化と共鳴イオン化の干渉項が分岐比の振動構造の出現に本質的な役割を果たしていることはこのことから明らかである。一方、(5)式を二乗すると近接した共鳴間の干渉項が現れるが、この干渉項が $3p$ 共鳴と $4p$ 共鳴の間で部分断面積をほとんどゼロにすることに一役かっている。この干渉項を無視しても分岐比に振動構造は現れるが、振動の振幅がはるかに小さくなるのである³⁹⁾。

3.4 Doppler free 分光

ここで Fig. 3 のスペクトルの幅に注目しよう。3本の Gauss 型プロファイルを用いてフィットした結果が図に示されているが、それぞれの線幅 (HMF_W) は 105 meV である。この幅は軟 X 線モノクロメーターのバンド幅、電子エネルギーアナライザーのバンド幅、およびガスセル中の試料分子がランダムな熱運動をすることからくるドップラー幅の寄与からなる。モノクロメーターとアナライザーのバンド幅はそれぞれ 66 meV と 13 meV であるのに対して、ドップラー幅は 79 meV で、線幅に最大の寄与を与える。したがって、第 2 章でも述べたように、ガスセルの代わりに平行化した分子線を用いることによってドップラー効果を抑制し、より狭い線幅の高分解能スペクトルを得ることができる³⁴⁾。

Fig. 5 にドップラーフリー分子線を用いて記録した Ne の $1s \rightarrow 3p$ 共鳴励起からの $2s2p^53p$ への傍観型共鳴オージェ過程の電子放出スペクトルの例を示す⁴⁰⁾。理論計算との比較から図のキャプションに記した帰属をオージェ終状態に与えることができる。ここで興味深いのは各々の遷移の線幅が異なる点である。 $2s2p^53p(^1P)3p^2S$ への遷移の線幅は他と比べてはるかに広し、他の遷移も $2p^4(^1D_2)$

$3p\ ^2P, ^2D, ^2F$ への遷移の線幅と比べると明らかに広い。 $2p^4 3p$ オージェ終状態と異なり、 $2s2p^5 3p$ オージェ終状態はさらにオージェ電子を放出して電子緩和をおこす。異なった線幅は状態毎に異なる寿命を反映しているのである。**Fig. 5** のスペクトルと同時に記録した $2p^4(^1D_2) 3p\ ^2P, ^2D, ^2F$ への電子放出スペクトルから、この一連の測定での装置関数を決定し、**Fig. 5** のスペクトルを解析して Lorentz 幅を抽出することによって、各々のオージェ終状態の寿命幅を決定することができる。このような解析の結果を **Table 1** にまとめた。 $2s2p^5(^1P) 3p\ ^2S$ と $2s2p^5(^3P) 3p\ ^2S$ の2つの状態は以前に直接イオン化で観測されており、

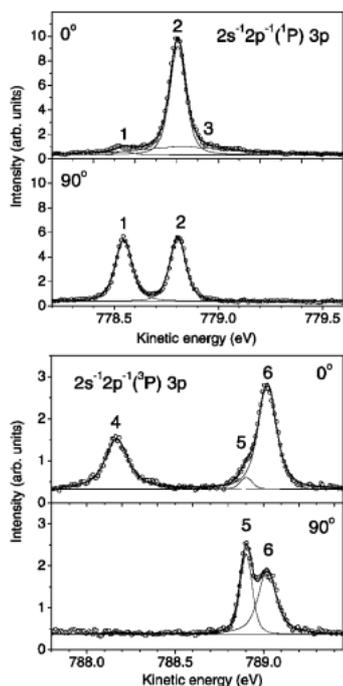


Figure 5. A part of the electron spectra of the resonant Raman Auger transitions to the $\text{Ne}^+ 2s2p^5(^1P) 3p\ ^2P, ^2D$, and 2S states (line numbers 1, 2, and 3, respectively) and to the $\text{Ne}^+ 2s2p^5(^3P) 3p\ ^2S, ^2P$, and 2D states (line numbers 4, 5, and 6, respectively) via the $\text{Ne}\ 1s^{-1}3p$ state at a photon energy of 867.12 eV with horizontal (upper) and vertical (lower) polarizations. The thick lines are the results of the fit, and the thin lines are the individual components. From Ref. 40.

Table 1. Measured and calculated widths in meV for the $2s2p^5(^1P, ^3P) 3p\ ^2S, ^2P$, and 2D states of Ne^+

Final state	Experiment	
	This work	ref. 53)
$(^1P) 3p\ ^2P$	42 ± 5	
$(^1P) 3p\ ^2D$	34 ± 5	
$(^1P) 3p\ ^2S$	530 ± 50	410 ± 50
$(^3P) 3p\ ^2S$	120 ± 10	110 ± 40
$(^3P) 3p\ ^2P$	19 ± 5	
$(^3P) 3p\ ^2D$	80 ± 10	

寿命幅も測定されていた⁵³⁾。今回の測定結果と程よい一致を示している。他の4つの状態、 $2s2p^5(^1P) 3p\ ^2P, 2s2p^5(^1P) 3p\ ^2D, 2s2p^5(^3P) 3p\ ^2P, 2s2p^5(^3P) 3p\ ^2D$ は直接イオン化ではほとんど生成しないため、今回、共鳴オージェ過程を非常に高い分解能で観測して初めて見出されたものであり、従って、寿命幅も初めて測定された⁴⁰⁾。

4. CO_2 分子の $\text{C}\ 1s$ 励起

二酸化炭素分子 CO_2 は基底状態では C 原子が中心に位置する直線分子で、電子配置は

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4; 2\pi_u^0 5\sigma_g^0 4\sigma_u^0$$

である。ここで、 $1\sigma_g$ と $1\sigma_u$ は対称性を満たす二つの O 原子の $1s$ 軌道の線形結合、 $2\sigma_g$ は C $1s$ 軌道である。C $1s$ $2\sigma_g$ 電子を非占有分子軌道 $2\pi_u$ に励起した場合を考えよう。二重縮退した Π_u 内殻励起状態は、屈曲振動を介した振電相互作用のために屈曲振動座標に沿って2つに分裂する。**Fig. 6** に屈曲振動座標に沿って分裂した状態のポテンシャルエネルギー曲線を模式的に示す^{41,54)}。 CO_2 分子は原点では $D_{\infty h}$ 点群に属するが、原点から離れた点では C_{2v} 点群に属する。2つに分裂した状態のうち低いエネルギーをもつ状態は屈曲構造をとって安定化するが、高いエネルギーをもつ状態は直線構造のままである。**Fig. 6** に示したように、屈曲した状態は $2\pi_u$ 軌道にある電子のロブが分子面内にある A_1 対称性を示し、直線状態は $2\pi_u$ 軌道電子のロブが屈曲振動面に垂直に配置する B_1 対称性をとる。この振電相互作用による状態の分裂は Renner-Teller 効果と呼ばれ、分裂してできた2つの状態は Renner-Teller 状態と呼ばれる。基底状態からこの Renner-Teller 状態に直線偏光を用いて光励起すると、 A_1 状態で

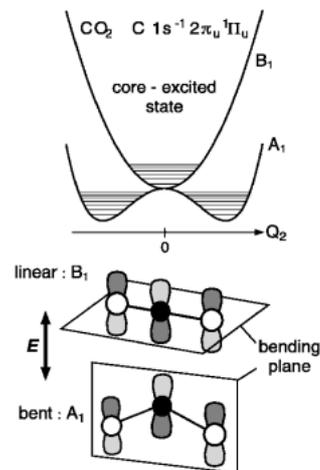


Figure 6. A schematic representation of the Renner-Teller pair states split from $\text{C}\ 1s^{-1}2\pi_u\ ^1\Pi_u$. The geometries of the $2\pi_u$ orbital and the bending planes of the A_1 and B_1 states are shown in the lower part. From Ref. 41.

は中央のC原子が偏光軸方向に動き出し、 B_1 状態ではC原子が偏光軸方向と垂直な方向に変位する。この内殻励起状態で引き起こされる核の運動の異方性を利用して A_1 状態と B_1 状態とを分離することを試みよう。

4.1 三重イオン同時計測による対称性の分離

僅かな割合ではあるが内殻励起状態からのオージェ過程で生成される3個の親イオン CO_2^{3+} に注目する。この親イオンは強いクーロン反発のために速やかに3つの原子イオン C^+ , O^+ , O^+ に解離する。この3つのフラグメントイオンの運動量はクーロン爆発を起こした時点での親イオンの形状と空間的な配向を反映する。3個親イオンが生成される分岐比は低い、内殻励起状態の安定構造と核の運動のダイナミクスはオージェ緩和過程にはよらないので、3個親イオンのクーロン爆発時の形状は内殻励起状態の形状を代表するものである。この3個親イオン CO_2^{3+} から生成する3つのイオン C^+ , O^+ , O^+ をFig. 1のような装置を用いて同時計測する。この装置を用いるとすべてのイオンの検出位置と飛行時間 (x, y, t) を同時計測することによりすべてのイオンの運動量の三次元情報 (p_x, p_y, p_z) を高い精度で決定できる。従って、 CO_2^{3+} から同時生成する3つのイオンの運動量を吟味し、C原子の変位方向が励起光偏光ベクトルと平行であるか垂直であるかを選択し、 A_1 状態と B_1 状態を分離することが可能となる⁴¹⁾。

このようにして測定した3つのイオンの運動量の相関はNewtonダイアグラムを用いて図示することができる。

Fig. 7に示した4つのNewtonダイアグラムは先に検出された O^+ イオンの運動量の絶対値を1に規格化して $(-1, 0)$ とし、 C^+ イオンの運動量を y の正方向に、後に検出された O^+ イオンの運動量を y の負方向に等高線プロットしたものである⁴²⁾。ダイアグラム(a)と(b)はC 1s電子をイオン化した場合とC 1s電子を $2\pi_u$ 軌道に励起した場合に得られたものである。運動量の吟味による状態の選択は行っていない。C 1s電子をイオン化しても CO_2 分子は直線構造を保っているはずであるが、ダイアグラム(a)を見ると、 C^+ イオンが分子軸から垂直方向に僅かながら運動量をもって飛び出していくことがわかる。ダイアグラム(b)ではそれぞれの島がより長く伸び、 C^+ イオンが分子軸から垂直方向により大きな運動量をもって飛び出していることがわかる。ダイアグラム(c)と(d)は3つのイオンの運動量を吟味し、 B_1 状態と A_1 状態を選択したものである。ダイアグラム(c)はダイアグラム(a)と一致し、 B_1 状態が確かに直線構造であることを示唆する。ダイアグラム(d)ではそれぞれの島がダイアグラム(b)よりもさらに長く伸び、 A_1 状態からの解離では C^+ イオンが分子軸から垂直方向により大きな運動量をもって飛び出していることがわかる。このことは A_1 状態が屈曲した安定構造をもつことを直接示唆するものである。

4.2 対称性を分離した励起スペクトル

A_1 状態と B_1 状態とを分離した振動分光を試みよう。励

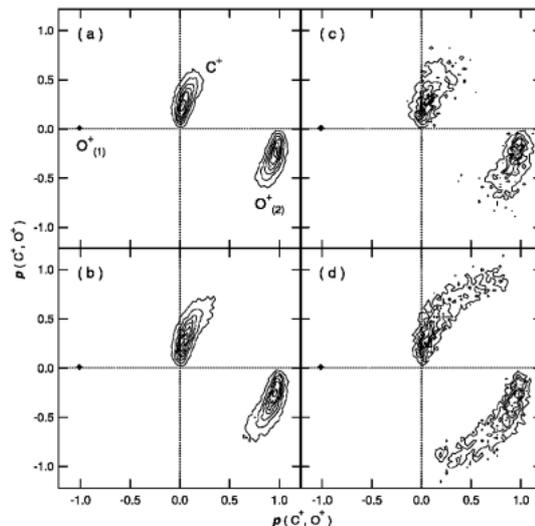


Figure 7. Newton diagrams for the three-body break-up $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$. (a) for the excitation at the C $1s \rightarrow \sigma^*$ shape resonance (312 eV), (b) for the C $1s \rightarrow 2\pi_u$ excitation (290.8 eV), (c) for the excitation to the state with the bending motion perpendicular to the E vector (i.e., B_1 in C_{2v}), by 290.8-eV photons, and (d) for the excitation to the state with the bending motion parallel to E (i.e., A_1 in C_{2v}) by 290.8-eV photons. The scale of contour plots is linear and relative. From Ref. 42.

起光偏光軸方向と偏光軸垂直方向にイオン検出器を置く。偏光軸方向の検出器で検出されたイオン収量スペクトルを $I(0)$ 、偏光軸垂直方向の検出器で検出されたイオン収量スペクトルを $I(90)$ 、 A_1 状態と B_1 状態から解離してきたイオンの収量スペクトルを $I(A_1)$, $I(B_1)$ とし、それらの強度を次のように規格化する：

$$I(A_1) + I(B_1) = I(0) + 2 \times I(90). \quad (6)$$

C $1s \rightarrow 2\pi_u$ 励起は CO_2 分子が偏光軸と垂直方向を向いたときに選択的に起こる。このとき偏光軸方向に設置したイオン検出器では、偏光軸方向にC原子が押し出されるように屈曲した A_1 状態から解離してきたイオンのみが検出され、偏光軸垂直方向にC原子が押し出される B_1 状態からの解離イオンは検出されない。そこで $I(A_1)$ から $I(0)$ への分岐比を α と置く：

$$I(A_1) = I(0) / \alpha \quad (7)$$

α は1より小さい量で励起のエネルギーに緩やかにしか依存しない。(6), (7)式から $I(B_1)$ は次式のように書くことができる：

$$I(B_1) = 2 \times I(90) - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \times I(0). \quad (8)$$

一方、 α は $I(A_1)$ 状態への励起の分岐比 $r \equiv I(A_1) / [I(A_1) + I(B_1)]$

$+I(B_1)]$ と次のような関係にある :

$$\alpha = \frac{I(0)}{r \times [I(0) + 2 \times I(90)]} \quad (9)$$

励起の分岐比 r は上に記したイオン同時計測運動量分光法を用いて決定することができる。従って、 $I(0)$ と $I(90)$ を角度分解イオン取量法を用いて測定すると(7)-(9)式を用いて対称性を分離したスペクトル $I(A_1)$ と $I(B_1)$ を構築することができる。このようにして得られた C 1s \rightarrow 2 π_u 励起共鳴近傍の対称性分離スペクトル $I(A_1)$ と $I(B_1)$ とを Fig. 8(a) と (c) に示す。 $I(B_1)$ スペクトルでは振動周期が 145 meV 程度の振動のプログレッションがバンド全体に観測される。一方、 $I(A_1)$ スペクトルではほぼ同じ振動周期の振動のプログレッションがバンドの高エネルギー側のみ現れる。この振動構造を理解するために *ab initio* 計算が行われた。結果を Fig. 8(b) と (d) に実線で示す。この計算から $I(B_1)$ スペクトルの振動構造は対称伸縮振動であることがわかる。一方、計算によると $I(A_1)$ への励起では屈曲振動が励起され、振動の間隔が自然幅よりも密になるために、振動構造が現れないことになる。この *ab initio* 計算で考慮されていないのは $I(A_1)$ と $I(B_1)$ との非断熱結合である。この効果を近似的に取り込むために断熱近似のもとで計算した $I(A_1)$ スペクトルと $I(B_1)$ スペクトルを混ぜ合わせて実験スペクトルの再現を試みたのが Fig. 8(b) と (d) に破線で示したスペクトルである。実験スペクトルをよく再現することから非断熱結合が重要な役割を担っていることがわかる⁴³⁾。

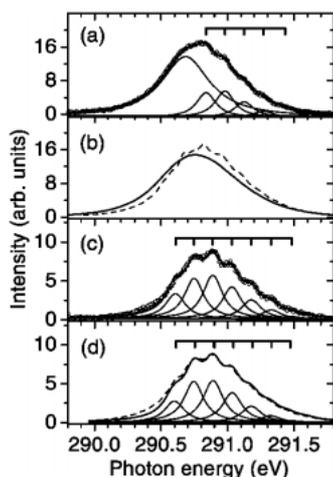


Figure 8. Symmetry-resolved excitation spectra of CO₂. (a) and (c), Experimental excitation spectra $I(A_1)$ and $I(B_1)$, respectively. Thick solid lines, the results of the fitting with some Voigt profiles given by the thin solid lines. (b) and (d), Theoretical excitation spectra $I(A_1)$ and $I(B_1)$, respectively. Thick solid lines, the spectra calculated in the adiabatic representation. Thin solid lines in (d), contributions from each vibrational component. Dashed lines, the spectra calculated taking account of the non-adiabatic effect using a simple approximation. See text for details. From. Ref. 43.

5. BF₃ 分子の B 1s 励起

5.1 原子移動と電子緩和の競争

三フッ化ホウ素分子 BF₃ は B 原子を中心とし 3 つの F 原子が正三角形に配位する平面型 (D_{3h}) の構造を持つ。基底状態の電子配置は

$$(\text{core}) 1a_1'^2 1e'^4 2a_1'^2 2e'^4 1a_2'^2 3e'^4 1e''^4 1a_2''^2; 2a_2''^0 4e''^0$$

である。ここで F 1s 軌道と B 1s 軌道は (core) と記した部分に含まれる。B 1s 電子を最低非占有分子軌道 $2a_2''$ に励起する場合を考える。 $2a_2''$ 軌道は、B 2p 軌道を主成分とする B 原子に局在した非結合型の軌道である。B 1s 電子を $2a_2''$ 軌道へ励起した内殻励起状態での安定構造は、B 原子が面外方向に突き出した正三角錐形 (C_{3v}) となる。このため、内殻励起直後から真ん中にある B 原子は面外に向かって動き出す。この動きを把握するために、面外振動の変位に対する断熱ポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 9 に示す⁵⁵⁾。ここで、実線と破線はそれぞれ内殻励起状態 B 1s \rightarrow 1 $2a_2''$ と B 1s \rightarrow 1 $3sa_1'$ に対する断熱ポテンシャルである。2 つの励起状態に対する断熱ポテンシャルは、 a_2'' モードの振動を介した擬ヤーン・テラー相互作用により原点近傍で反発し、B 1s \rightarrow 1 $2a_2''$ 状態は原点において不安定となる。B 原子は励起直後から平面外方向の安定点に向かってこの断熱ポテンシャルに沿って移動する。この移動の進行と共にオージェ電子放出が起こる。

Fig. 10 に B 1s \rightarrow 1 $2a_2''$ 励起によって共鳴増幅された価電子軌道からの光電子放出スペクトル (参与型共鳴オージェスペクトル) を直接イオン化光電子スペクトルと比較して示す⁴⁴⁾。内殻励起状態で核の運動が進展することなくオージェ終状態に移るとすると直接イオン化で励起される振動成分が共鳴増幅されるはずである。実際、B, C, D, E

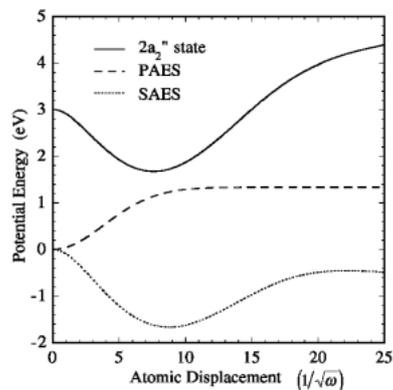


Figure 9. The adiabatic potential surfaces along the out-of-plane vibration mode with a_2'' symmetry for the core excited $1s\rightarrow 12a_2''$ state (solid line), the participator Auger final state (broken line), and the spectator Auger final state (dotted line). The origin of the potential energy is shifted arbitrary for each line. From Ref. 55.

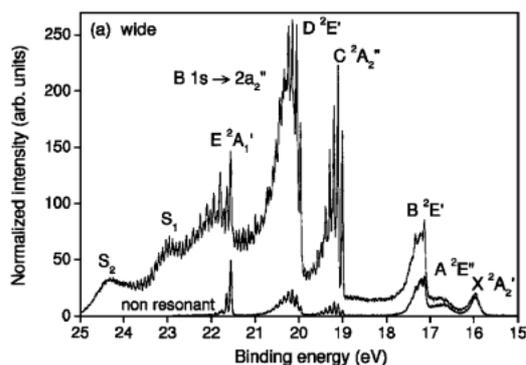


Figure 10. Electron spectra of BF_3 corresponding to the emission from the six outer valence orbitals. The resonant photoemission at the $\text{B } 1s \rightarrow 2a_2''$ resonance is compared with the direct photoemission in the binding energy between 15 and 25 eV. From Ref. 44.

のいずれのバンドでも直接イオン化で観測された振動成分の共鳴増幅が確認される。この増幅は励起直後に電子放出があったことを反映している。ここで注目したいのはむしろEバンドの高束縛エネルギー側25 eV近傍まで続く振動構造である。この振動は面外振動で、周波数は約80 meVである。この長く続く面外振動構造こそが核の運動が電子緩和と競合している証拠なのである。この面外振動構造が生じる原因をFig. 9のポテンシャルエネルギー曲線を眺めながら考えて見よう。Fig. 9には、参与型オーজে終状態に対応する断熱ポテンシャルも示してある。オーজে電子の運動エネルギーは内殻励起状態とオーজে終状態の断熱ポテンシャルの差で与えられる。(ただし、オーজে終状態の断熱ポテンシャルのエネルギー原点は、図に納まるように適当にずらしてある。) このポテンシャル図から明らかなように参与型オーজে電子の運動エネルギーはB原子の変位と共に減少する。オーজে電子放出と競合するB原子の変位がスペクトルの長い振動構造の原因であったのが分かっていただけよう。

5.2 四重イオン同時計測による分子変形のスナップショット

BF_3 分子の内殻励起状態で中心にあるB原子が面外垂直方向に移動して正三角錐構造へと変形した様子は、 CO_2 分子の内殻励起状態の分子変形のプローブに用いた多重イオン同時計測運動量分光法を用いて見ることができる。 BF_3 分子のB 1s電子最低非占有分子軌道 $2a_2''$ に励起すると、Fig. 10に見たような参与型共鳴オーজে過程だけでなく、僅かな割合ではあるが多重オーজে過程が起こり、4価の親イオン BF_3^{4+} が生成することがある。この親イオンは強いクーロン反発のために速やかに4つの原子イオン B^+ , F^+ , F^+ , F^+ に解離する。この4つのフラグメントイオンの運動量はクーロン爆発を起こした時点での親イオンの形状と空間的な配向を反映する。4価親イオンが生成される分岐比は低いが、内殻励起状態の安定構造と核の運動のダイナミクスはオーজে緩和過程にはよらないので、

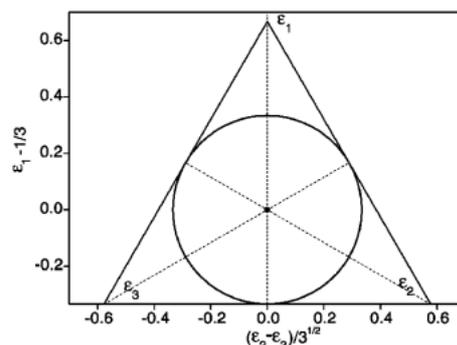


Figure 11. Definition of the Dalitz plot. From Ref. 44. See text for details.

4価親イオンのクーロン爆発時の形状は内殻励起状態の形状を代表するものである。この4価親イオン BF_3^{4+} から生成する4つの原子イオン B^+ , F^+ , F^+ , F^+ をFig. 1のような装置を用いて同時計測し、すべてのイオンの検出位置と飛行時間 (x, y, t) を同時計測することによりすべてのイオンの運動量の三次元情報 (p_x, p_y, p_z) を決定する。

CO_2 のC 1s励起の例では3つのイオンの運動量相関をNewtonダイアグラムを用いて図示した。ここではDalitzプロット⁵⁶⁾を用いることにしよう。DalitzプロットはNewtonダイアグラムほど一般的ではないかもしれないが、3つの粒子が対等に扱われることからくる利点がある。Fig. 11にDalitzプロットの作り方を示す。Dalitzプロットでは規格化した運動量の二乗

$$\varepsilon_i = \frac{|P_i|^2}{\sum_i |P_i|^2}, \quad (10)$$

を各々のイオンについてもとめ、 (x_D, y_D) を次式のように定義する：

$$x_D = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\sqrt{3}}, y_D = \varepsilon_1 - \frac{1}{3}. \quad (11)$$

すると、すべての実験点 (x_D, y_D) はFig. 11の円の中に現れ、正三角形のそれぞれの辺から実験点までの距離が $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ に対応する。

4つのイオンの運動量の相関をDalitzプロットに表すために、まずはじめに3つの F^+ イオンの運動量ベクトルの射影を、 B^+ イオンの運動量ベクトルに垂直な面に対してとる。面内の3つのベクトルの和はゼロとなるはずである。この3つの運動量ベクトル射影成分の相関を表すDalitzプロットをFig. 12に示す⁴⁴⁾。上の図が $\text{B } 1s \rightarrow 4e'$ 励起、つまり、 $\text{B } 1s$ イオン化に対応し、下の図が $\text{B } 1s \rightarrow 2a_2''$ 励起に対応する。いずれの場合もほとんどの実験点がDalitzプロット中心部分にくる。つまり、3つの F^+ イオンの運動量の大きさがほとんど同じである。このことは3

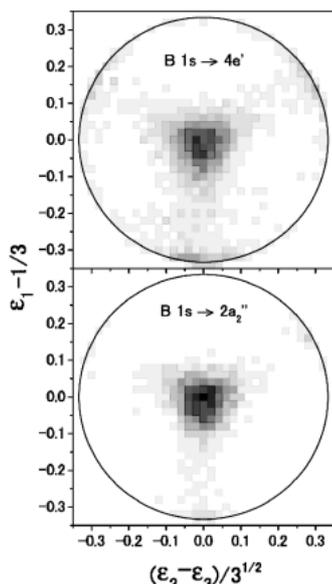


Figure 12. Dalitz plots for the three F^+ fragments produced from BF_3^+ . Upper plot, recorded at the $B\ 1s \rightarrow 4e'$ shape resonance. Lower plot, recorded at the $B\ 1s \rightarrow 2a_2''$ excitation. Projections are taken for the linear momenta of the three F^+ ions to the plane perpendicular the linear momentum of the B^+ ion, recorded in coincidence. From Ref. 44.

つの B-F 結合がほぼ同時に切れることを示唆している。次に 3 つのうちの一つの F^+ を任意に選択し、このイオンの運動量ベクトルに垂直な面に対して、他の 2 つの F^+ イオンと B^+ イオンの運動量ベクトルの射影をとる。この 3 つのベクトルの射影成分を表す Dalitz プロットを Fig. 13 に示す⁴⁴⁾。上の図が $B\ 1s \rightarrow 4e'$ 励起に対応するが、この図ではほとんどの実験点が正三角形の底辺部分に集中しており、 B^+ イオンの運動量がほとんどゼロであることを示唆する。ところが、下の図に示された $1s \rightarrow 2a_2''$ 励起では、実験点が正三角形の底辺から中心部分に向かって分布する。この中心部分の実験点は B^+ イオンが運動量をもって飛び出していることを示唆する。Fig. 12 で見たように 3 つの B-F 結合がほとんど同時に三回回転対称性を保ちながら切断されることを考え合わせると、Fig. 13 で見た B^+ の運動量の方向は分子面に垂直であり、従って、親イオンがクーロン爆発した時点で B^+ イオンは面外垂直方向に押し出されていたことが結論付けられる⁴⁴⁾。

6. CF_4 分子の $C\ 1s$ 励起

6.1 $F\ 1s$ 励起領域の非等方的な解離

四フッ化メタン分子 CF_4 は C 原子を中心とし、4 つの F 原子がその周りに配位する T_d 点群に属する分子である。基底状態の電子配置は

$$(\text{core})1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 1e^4 3t_2^6 1t_1^6; 3a_1^0 4t_0^0$$

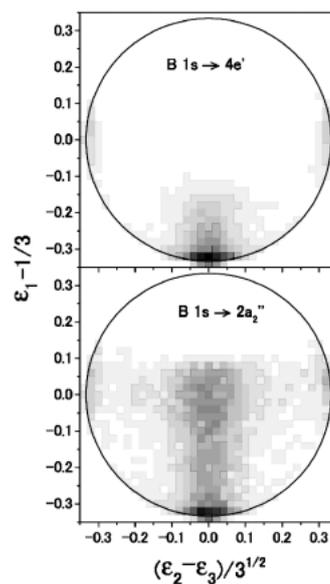


Figure 13. Dalitz plots for the B^+ and two of the three F^+ fragments produced from BF_3^+ . Upper plot, recorded at the $B\ 1s \rightarrow 4e'$ shape resonance. Lower plot, recorded at the $B\ 1s \rightarrow 2a_2''$ excitation. Projections are taken for the linear momenta of B^+ and two F^+ to the plane perpendicular to the linear momentum of the remaining F^+ ion, recorded in coincidence. From Ref. 44.

である。ここで $F\ 1s$ 軌道と $C\ 1s$ 軌道は (core) と記した部分に含まれる。 $F\ 1s$ を直線偏光した単色軟 X 線を用いて励起する場合を考える。Fig. 14 に運動エネルギーが 6 eV 以上のイオンを励起光の偏光軸に平行方向および垂直方向で検出して測定した $F\ 1s$ しきい値近傍でのイオン収量スペクトル $I(0)$ と $I(90)$ を示す⁴⁵⁾。質量は選別していないが、他の実験で 6 eV 以上のエネルギーをもったイオンはほとんど F^+ であることが確認されている。 $I(0)$ と $I(90)$ からもとめられる非等方性パラメーター β も Fig. 14 の下部に示してある。イオン収量曲線を見ると、励起エネルギーが約 690 eV で緩やかな起伏構造 A が見られるが、その近傍で非等方性が最大 ($\beta \approx 0.36$) となる。このような非等方的な解離の起源について考えてみよう。

まず、対称性を満たす分子軌道を考える。4 つの $F\ 1s$ 軌道からは三重縮退した t_2 軌道と a_1 軌道とができる。双極子遷移では $F\ 1s\ a_1$ からは t_2 への励起が、 $F\ 1s\ t_2$ からは a_1^* と t_2 への励起が可能である。Fig. 14 のイオン収量スペクトルで、主なピーク B が $F\ 1s\ a_1, t_2 \rightarrow t_2$ 励起に、起伏構造 A が $F\ 1s\ t_2 \rightarrow a_1^*$ 励起に対応する。4 本の C-F 結合軸のうち 1 本を Z 軸とし、他の 3 つの F 原子のうち 1 個が X-Z 平面に含まれるように X 軸を決める。Z 軸上の F 原子を $F^{(1)}$ 、X-Z 平面上の F 原子を $F^{(2)}$ 、他の 2 個の F 原子を $F^{(3)}$ と $F^{(4)}$ とする。各々の F 原子に局在化した $F\ 1s$ 正孔状態の波動関数 $\phi_i \equiv F^{(i)}1s^{-1}a_1^*$ を基底関数とすると対称性を満たす $F\ 1s$ 正孔状態の波動関数 $F\ 1s\ a_1^{-1}a_1^*A^*$ と $F\ 1s\ t_2^{-1}a_1^*T^*$ は次のように記される：

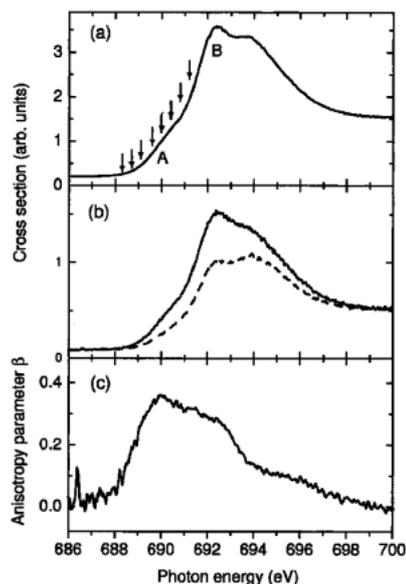


Figure 14. (a) Total ion yield spectrum in the F 1s excitation region of the CF_4 molecule. (b) Yield spectra of energetic ions measured in the directions parallel and perpendicular to the polarization vector of the light (solid and dashed line, respectively). (c) Photoion anisotropy parameter β extracted from the angle-resolved spectra. The photon energies used in the Auger decay study are indicated by arrows on the total ion yield spectrum. From Ref. 45.

$$A_1^* = \frac{1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4), \quad (12)$$

$$T_2^*(x) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4), \quad (13)$$

$$T_2^*(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3 - \Phi_4), \quad (14)$$

$$T_2^*(z) = \frac{1}{\sqrt{12}} (3\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4). \quad (15)$$

A_1 基底状態から三重縮退した T_2^* 状態への遷移は許容であるが A_1^* 状態への遷移は禁制である。

今、検出した F^+ は $\text{F}^{(1)}-\text{C}$ 軸、つまり Z 軸に沿って出てきたとする。イオン検出器は励起光偏光ベクトルに平行な方向 (0°) と垂直な方向 (90°) に設置されている。 0° 方向で F^+ を検出すると分子軸 $\text{F}^{(1)}-\text{C}$ は励起光偏光ベクトルと一致している。このとき、(15)式を見てわかるように、 $\text{F}^{(1)}$ が $\text{F} 1s$ 正孔をもつ確率が高い。一方、 90° 方向で F^+ を検出すると分子軸 $\text{F}^{(1)}-\text{C}$ は励起光偏光ベクトルと垂直である。このとき(13)式と(14)式を見てわかるように、 $\text{F}^{(1)}$ が $\text{F} 1s$ 正孔をもつ確率はゼロである。従って、構造 A の近傍で β が正の値 $\beta \approx 0.36$ をとることは $\text{F} 1s$ 正孔を持っていた $\text{F}-\text{C}$ 結合が切れやすいことを示唆している⁵⁷⁻⁵⁹。ここで注意してほしいのは、内殻励起状態で非対称な核の運動が引き起こされなくても、光励起により分子に持ち込まれた(15)式のような非等方性が Auger

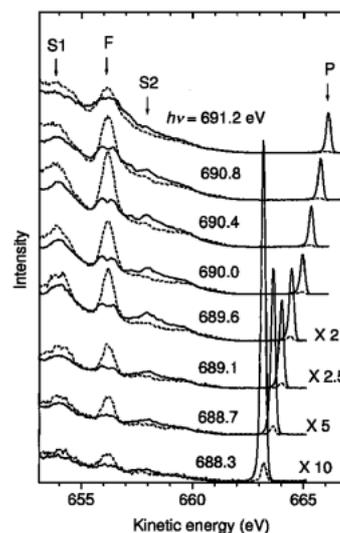


Figure 15. Angle-resolved electron spectra recorded across the $\text{F} 1s \rightarrow a_1^*$ resonance for 8 different photon energies indicated by arrows in Fig. 14. The dotted line is the measurement with the electron spectrometer lens mounted perpendicular to the polarization vector of the incident light, and the solid line is the in-plane measurement. From Ref. 45.

遷移によって遷移の終状態に移行し、非等方的な解離に至る可能性もあるという点である。従って、**Fig. 14**に示したようなイオンの非等方的な解離からは対称性の低下が内殻励起状態で起こったのか、Auger 終状態で起こったのかを結論付けることができない⁴⁵。

6.2 内殻励起状態の対称性低下を Doppler 効果を用いて見る

Fig. 15に**Fig. 14**の矢印で示された励起エネルギーでの電子放出スペクトルを示す⁴⁵。電子の観測は励起光偏光ベクトルに平行な方向 (0°) と垂直な方向 (90°) で行う。P と記したバンドは価電子帯からの光電子バンドで、励起エネルギーが増加するとともに電子の運動エネルギーが増加する。S1, S2 と記した幅の広いバンドは傍観型オージェ遷移によるものである。局所的に見ると遷移の始状態と終状態とのポテンシャル曲面がほぼ平行になっているために励起エネルギーを変化させても運動エネルギーがほとんど変化しない。ここで特に注目してほしいのは $656.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ に観測される F と記した Auger 線である。この Auger 線は 90° 方向の検出では 1 本の Auger 線として観測されるが、 0° 方向の検出では 2 本に分裂して観測される。このような挙動は O_2^{16} 、 O_3^{17} あるいは DF^{18} で観測された原子フラグメントからのオージェ電子放出の Doppler 効果と一致する。内殻電子を反結合的な軌道に励起するとオージェ電子放出と競合して内殻励起状態からの分子解離が進行する。解離が主に励起光偏光ベクトル方向に沿って進行すると、 0° 方向の電子の検出では、フラグメントが観測方向に運動しているか反対方向に運動しているかによって、観測される電子エネルギーが正または負の符

号をもつ Doppler shift を受け、Fig. 15のピーク F のような分裂がおこる。ピーク F は F 原子の $1s2p^6 \ ^2S \rightarrow 2p^4 \ ^1D$ 遷移のエネルギー $-656.5 \text{ eV}^{60)}$ ともほぼ一致することから、励起光偏光ベクトル方向に沿って解離しつつある F 原子からのオージェ電子放出であることが結論付けられる。つまり、この 0° 方向の観測におけるピークの Doppler 分裂は、 CF_4 分子の F $1s$ 励起状態において、直接解離に至る対称性を低下させる非対称的な核の運動が励起光偏光ベクトル方向に沿って起こっている直接的な証拠である⁴⁵⁾。

7. 結 言

本記事は日本唯一の第三世代光源 SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU における原子分子の内殻分光の最近の成果について紹介した。Ne 原子の $1s$ 励起実験では超高分解能共鳴オージェ分光によるイオンの励起状態分光が可能であること、イオン励起状態の生成断面積のプロファイルには量子干渉効果が現れることを示した。 CO_2 の $\text{C } 1s \rightarrow 2\pi_u$ 励起実験では、2つの Renner-Teller 状態を分離した振動分光をもとに、この二つの状態の間に非断熱結合があることを示した。 BF_3 の $\text{B } 1s \rightarrow 2a_2''$ 励起実験では、 D_{3h} 平面構造をもった分子が内殻励起によって、 C_{3v} 正三角錐構造へと変形する核の動きを、共鳴オージェ分光と四重イオン同時計測運動量分光で捕らえた。 CF_4 分子の F $1s$ 励起実験では内殻励起状態から直接解離しつつある F 原子フラグメントからの電子放出のドップラーエネルギーシフトを観測することによって、直線偏光軸方向へと C-F 結合軸が伸びて $T_d \rightarrow C_{3v}$ 対称性低下をもたらす核の運動が内殻励起状態において進行することを明らかにした。いずれの測定も軟 X 線光化学ビームラインならではの世界トップレベルの分解能をフルに利用して初めて可能となったものである。

謝 辞

本記事で紹介した実験は SPring-8 課題選定委員会の承認を得て、SPring-8 の共同利用実験として、学振科研費による補助を受けて遂行しました。この一連の研究は文献 38-45 に名をあげた、Alberto De Fanis, 斎藤則生, 北島昌史, 田中大, 吉田裕晃, 小谷野猪之助その他多くの共同研究者各氏の多大な貢献があって初めて可能となったものです。ここに記して感謝します。

参考文献

- 1) K. C. Prince, M. Vondráček, J. Karvonen, M. Coreno, R. Camilloni, L. Avaldi and M. de Simone: *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 141 (1999).
- 2) M. Coreno, L. Avaldi, R. Camilloni, K. C. Prince, M. de Simone, J. Karvonen, R. Colle and M. Simonucci: *Phys. Rev. A* **59**, 2494 (1999).
- 3) M. Coreno, M. de Simone, K. C. Prince, R. Richter, M. Vondráček, L. Avaldi and R. Camilloni: *Chem. Phys. Lett.* **306**, 269 (1999).

- 4) K. C. Prince, L. Avaldi, M. Coreno, R. Camilloni and M. de Simone: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2551 (1999).
- 5) K. J. Borve, L. J. Sæthre, T. D. Thomas, T. X. Carroll, N. Berrah, J. D. Bozek and E. Kukkk: *Phys. Rev. A* **63**, 012506 (2001).
- 6) T. Karlsten, L. J. Sæthre, K. J. Borve, N. Berrah, E. Kukkk, J. D. Bozek, T. X. Carroll and T. D. Thomas: *J. Phys. Chem. A* **105**, 7700 (2001).
- 7) Y. Shimizu, H. Yoshida, K. Okada, Y. Muramatsu, N. Saito, H. Ohashi, Y. Tamenori, S. Fritzsche, N. M. Kabachnik, H. Tanaka and K. Ueda: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L685 (2000).
- 8) R. Sankari, A. Kivimäki, M. Huttula, H. Aksela, S. Aksela, M. Coreno, G. Turri, R. Camilloni, M. de Simone and K. C. Prince: *Phys. Rev. A* **63**, 032715 (2001).
- 9) A. De Fanis, N. Saito, M. Kitajima, Y. Shimizu, K. Okada, H. Tanaka, I. Koyano and K. Ueda: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L377 (2001).
- 10) A. De Fanis, K. Ueda, N. Saito, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Shimizu, K. Okada and I. Koyano: *Surface Rev. Lett.* **9**, 51 (2002).
- 11) R. Camilloni, M. Zitnik, C. Comicioli, K. C. Prince, M. Zaccagna, C. Crotti, C. Ottaviani, C. Quaresima, P. Perfetti and G. Stefani: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2646 (1996).
- 12) R. R. T. Marinho, O. Björneholm, S. L. Sorensen, I. Hjelte, S. Sundin S. M. Bäessler, S. Svensson and A. Naves de Brito: *Phys. Rev. A* **63**, 032514 (2001).
- 13) O. Nayandin, T. W. Gorczyca, A. A. Wills, B. Langer, J. D. Bozek and N. Berrah: *Phys. Rev. A* **64**, 022505 (2001).
- 14) N. Saito, N. M. Kabachnik, Y. Shimizu, H. Yoshida, H. Ohashi, Y. Tamenori, I. H. Suzuki and K. Ueda: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L729 (2000).
- 15) E. Kukkk, J. D. Bozek and N. Berrah: *Phys. Rev. A* **62**, 032708 (2000).
- 16) O. Björneholm, M. Bäessler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M. N. Piancastelli, S. Svensson, S. L. Sorensen, F. Gel'mukhanov and H. Ågren: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2826 (2000).
- 17) L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bäessler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M. N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm and S. Sorensen: *J. Chem. Phys.* **115**, 3614 (2001).
- 18) K. Wiesner, A. Naves de Brito, S. L. Sorensen, F. Burmeister, M. Gisselbrecht, S. Svensson and O. Björneholm: *Chem. Phys. Lett.* **354**, 382 (2002).
- 19) C. Miron, R. Feifel, O. Björneholm, S. Svensson, A. Naves de Brito, S. L. Sorensen, M. N. Piancastelli, M. Simon and P. Morin: *Chem. Phys. Lett.* **359**, 48 (2002).
- 20) Y. Muramatsu, Y. Shimizu, H. Yoshida, K. Okada, N. Saito, I. Koyano, H. Tanaka and K. Ueda: *Chem. Phys. Lett.* **330**, 91 (2000).
- 21) A. De Fanis, K. Nobusada, I. Hjelte, N. Saito, M. Kitajima, M. Okamoto, H. Tanaka, H. Yoshida, A. Hiraya, I. Koyano, M. N. Piancastelli and K. Ueda: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, L23 (2002).
- 22) A. Baev, F. Gel'mukhanov, P. Salek, H. Ågren, K. Ueda, A. De Fanis, K. Okada and S. Sorensen: *Phys. Rev. A* **66**, 022509 (2002).
- 23) R. Feifel, K. Ueda, A. De Fanis, K. Okada, S. Tanimoto, T. Furuta, H. Shindo, M. Kitajima, H. Tanaka, O. Björneholm, L. Karlsson, S. Svensson and S. L. Sorensen: *Rhys. Rev. A* **67**, 032504 (2003).
- 24) K. Ueda, K. Ohmori, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, Y. Sato, T. Hayaishi, E. Shigemasa and A. Yagishita: *Phys. Rev. A* **52**, R1815 (1995).
- 25) K. Ueda, M. Simon, C. Miron, N. Leclercq, R. Guillemin, P.

- Morin and S. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3800 (1999).
- 26) E. Kukk, J. Rius i Riu, M. Sankiewicz, P. A. Hatherly, P. Erman, E. Rachlew, P. Winiarczyk, M. Huttula and S. Aksela: *Phys. Rev. A* **66**, 012704 (2002).
- 27) H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Kishimoto, M. Tanaka, M. Irie, T. Tanaka and T. Ishikawa: *Nucl. Instr. Methods A* **467-468**, 529 (2001).
- 28) K. Okada, K. Ueda, T. Tokushima, Y. Senba, H. Yoshida, Y. Shimizu, M. Simon, H. Chiba, H. Okumura, Y. Tamenori, H. Ohashi, N. Saito, S. Nagaoka, I. H. Suzuki, E. Ishiguro, I. Koyano, T. Ibuki and A. Hiraya: *Chem. Phys. Lett.* **326**, 314 (2000).
- 29) N. Saito, K. Ueda, M. Simon, K. Okada, Y. Shimizu, H. Chiba, Y. Senba, H. Okumura, H. Ohashi, Y. Tamenori, S. Nagaoka, A. Hiraya, H. Yoshida, E. Ishiguro, T. Ibuki, I. H. Suzuki and I. Koyano: *Phys. Rev. A* **62**, 042503 (2000).
- 30) A. Hiraya, K. Nobusada, M. Simon, K. Okada, T. Tokushima, Y. Senba, H. Yoshida, K. Kamimori, H. Okumura, Y. Shimizu, A.-L. Thomas, P. Millie, I. Koyano and K. Ueda: *Phys. Rev. A* **63**, 042705 (2001).
- 31) K. Okada, H. Yoshida, Y. Senba, K. Kamimori, Y. Tamenori, H. Ohashi, K. Ueda and T. Ibuki: *Phys. Rev. A* **66**, 032503 (2002).
- 32) H. Yoshida, K. Ueda, N. M. Kabachnik, Y. Shimizu, Y. Senba, Y. Tamenori, H. Ohashi, I. Koyano, I. H. Suzuki, R. Hentges, J. Viefhaus and U. Becker: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 4343 (2000).
- 33) Y. Shimizu, H. Ohashi, Y. Tamenori, Y. Muramatsu, H. Yoshida, K. Okada, N. Saito, H. Tanaka, I. Koyano, S. Shin and K. Ueda: *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 63 (2001).
- 34) Y. Tamenori, M. Kitajima, A. De Fanis, H. Shindo, T. Furuta, M. Machida, M. Nagoshi, K. Ikejiri, H. Yoshida, H. Ohashi, I. Koyano, H. Tanaka, P. Baltzer and K. Ueda: *X-ray and Inner-Shell Processes: 19th International Conference on X-Ray and Inner-Shell Processes* edited by A. Bianconi, A. Marcelli, and N. L. Saini (AIP proc. **652**, 2003) p. 71.
- 35) K. Ueda: *Surface Rev. Lett.* **9**, 21 (2002).
- 36) N. Saito, A. De Fanis, K. Kubozuka, M. Machida, M. Takahashi, H. Yoshida, I. H. Suzuki, A. Cassimi, A. Czasch, L. Schmidt, R. Dörner, K. Wang, B. Zimmermann, V. McKoy, I. Koyano and K. Ueda: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, L25 (2003).
- 37) N. Saito, K. Ueda and I. Koyano: *X-ray and Inner-Shell Processes: 19th International Conference on X-Ray and Inner-Shell Processes* edited by A. Bianconi, A. Marcelli and N. L. Saini (AIP proc. **652**, 2003) p. 172.
- 38) A. De Fanis, N. Saito, A. A. Pavlychev, D. Yu. Ladonin, M. Machida, K. Kubozuka, I. Koyano, K. Okada, K. Ikejiri, A. Cassimi, A. Czasch, R. Dörner, H. Chiba, Y. Sato and K. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 023006 (2002).
- 39) A. De Fanis, N. Saito, H. Yoshida, Y. Senba, Y. Tamenori, H. Ohashi, H. Tanaka and K. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 243001 (2002).
- 40) K. Ueda, M. Kitajima, A. De Fanis, Y. Tamenori, H. Yamaoka, H. Shindo, T. Furuta, T. Tanaka, H. Tanaka, H. Yoshida, R. Sankari, S. Aksela, S. Fritzsche and N. M. Kabachnik: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153005 (2003).
- 41) Y. Muramatsu, K. Ueda, N. Saito, H. Chiba, M. Lavollée, A. Czasch, T. Weber, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, R. Moshhammer, K. Kubozuka and I. Koyano: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133002 (2002).
- 42) Y. Muramatsu, K. Ueda, H. Chiba, N. Saito, M. Lavollée, A. Czasch, T. Weber, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, R. Moshhammer, K. Kubozuka and I. Koyano: *Surface Rev. Lett.* **9**, 93 (2002).
- 43) H. Yoshida, K. Nobusada, K. Okada, S. Tanimoto, N. Saito, A. De Fanis and K. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 083001 (2002).
- 44) K. Ueda, A. De Fanis, N. Saito, M. Machida, K. Kubozuka, H. Chiba, Y. Muramatsu, Y. Sato, A. Czasch, O. Jaguzki, R. Dörner, A. Cassimi, M. Kitajima, T. Furuta, H. Tanaka, S. L. Sorensen, K. Okada, S. Tanimoto, K. Ikejiri, Y. Tamenori, H. Ohashi and I. Koyano: *Chem. Phys.* **289**, 135 (2003).
- 45) K. Ueda, M. Kitajima, A. De Fanis, T. Furuta, H. Shindo, H. Tanaka, K. Okada, R. Feifel, S. L. Sorensen, H. Yoshida and Y. Senba: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233006 (2003).
- 46) T. Tanaka and H. Kitamura: *J. Synchrotron Radiation* **3**, 47 (1996).
- 47) M. C. Hettrick and S. Bowyer: *Appl. Opt.* **22**, 3921 (1983).
- 48) E. Ishiguro, H. Ohashi, L. Lu, W. Watari, M. Kamizato and T. Ishikawa: *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 979 (1999).
- 49) H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Okumura, A. Hiraya, H. Yoshida, Y. Senba, K. Okada, N. Saito, I. H. Suzuki, K. Ueda, T. Ibuki, S. Nagaoka, I. Koyano and T. Ishikawa: *Nucl. Instr. Methods A* **467-468**, 533 (2001).
- 50) I. Koyano, M. Okuyama, E. Ishiguro, A. Hiraya, H. Ohashi, T. Kanashima, K. Ueda, I. H. Suzuki and T. Ibuki: *J. Synchrotron Radiation* **5**, 545 (1998).
- 51) K. Ueda, H. Yoshida, Y. Senba, K. Okada, Y. Shimizu, H. Chiba, H. Ohashi, Y. Tamenori, H. Okumura, N. Saito, S. Nagaoka, A. Hiraya, E. Ishiguro, T. Ibuki, I. H. Suzuki and I. Koyano: *Nucl. Instr. Methods A* **467-468**, 1502 (2001).
- 52) U. Fano: *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- 53) M. Pahler, C. D. Caldwell, S. J. Schaphorst and M. O. Krause: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 1617 (1993).
- 54) G. R. Wight and C. E. Brion: *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 191 (1973).
- 55) S. Tanaka, Y. Kayanuma and K. Ueda: *Phys. Rev. A* **57**, 3437 (1998).
- 56) R. H. Dalitz: *Phil. Mag.* **44**, 1068 (1953).
- 57) K. Ueda, Y. Shimizu, H. Chiba, M. Okunishi, K. Ohmori, J. B. West, Y. Sato, T. Hayaishi, H. Nakamatsu and T. Mukoyama: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3371 (1997).
- 58) Y. Muramatsu, K. Ueda, Y. Shimizu, H. Chiba, K. Amano, Y. Sato and H. Nakamatsu: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L213 (1999).
- 59) K. Okada, Y. Tamenori, I. Koyano and K. Ueda: *Surface Rev. Lett.* **9**, 89 (2002).
- 60) S. Svensson, L. Larlsson, N. Mårtensson, P. Baltzer and B. Wannberg: *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **50**, C1 (1990).



上田 潔

東北大学多元物質科学研究所

〒980-8577

仙台市青葉区片平 2-1-1

東北大学多元物質科学研究所

E-mail: ueda@tagen.tohoku.ac.jp

専門：原子分子科学

略歴：

1982年 3月 京都大学大学院工学研究科後期課程終了

1982年 4月 東北大学科学計測研究所助手

1990年 6月 東北大学科学計測研究所助教授

2003年 4月 東北大学多元物質科学研究所教授