

気相分子の内殻ホール移動過程 Core-hole Transfer in Molecules

山崎優一
Masakazu Yamazaki

IMRAM, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

*e-mail: masakazu@tagen.tohoku.ac.jp

【序】角度分解光電子・光イオン同時計測法に基づく分子座標系光電子角度分布 (Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution; MF-PAD) 測定は、気相分子の内殻光電離ダイナミクスを第一原理から解明する有力な手法となっている[1]。同時計測運動量画像分光装置 (COincidence Velocity-map Imaging Spectrometer; CO-VIS) [2]により、内殻電離によって生成する全荷電粒子の運動量ベクトルを全立体角について測定することが可能となり、内殻光電離ダイナミクス研究の新しい展開が期待されている。本研究では、CO-VIS によって得られた最近の研究成果として(1)NO 分子の原子間共鳴 Auger 効果と(2) van der Waals ダイマー(Ne_2)の内殻光電離および解離過程について報告する。(1)原子間共鳴 Auger 効果は、固体における MARPE (Multi-Atom Resonant PhotoEmission) 効果[3]との関連が深く、(2) Ne_2 の内殻光電離過程では、原子間クーロン崩壊 (Interatomic Coulombic Decay; ICD [4]) が関わってくる。したがっていずれの場合においても、固体やクラスター中において一般的な内殻ホールあるいはエネルギー移動過程が、光電子と解離イオンのベクトル相関にどのように現れるかを、最も単純な系 (NO および Ne_2) について明らかにした。

【実験】実験は Photon Factory の BL-2C にて、CO-VIS を用いて行った。分子線として導入した試料 (NO または Ne_2) に放射光を照射し分子を内殻電離した。なお、 Ne_2 は液体窒素冷却 (ノズル温度

~83 K) により生成した。電離によって生成した電子およびイオンを平行静電場によって引き出し、静電レンズ系によって収束させたのちディレイライン型二次元検出器[5]により検出した。放出電子とイオンの時間相関および検出位置から、放出電子と解離イオンの運動量ベクトル相関を解析し、MF-PAD を得た。

【NO 分子の原子間共鳴 Auger 過程】NO 分子の $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴エネルギー (~532.7 eV) は窒素の内殻電離しきいエネルギー (~411.1 eV) よりも大きく、酸素の内殻吸収 ($\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$) を経た窒素の内殻電離が起こりうる (原子間共鳴 Auger 過程)。そこで、 $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴光 (532.7 eV) と非共鳴光 (535.7 eV) を用いて、観測される N 1s MF-PAD 形状がどのように変化するかを調べた。図 1 に(a)共鳴光および(b)非共鳴光による N 1s MF-PAD (分子軸と偏光ベクトルが垂直な垂直遷移の場合)と、(c) それら MF-PAD の差分を示す。

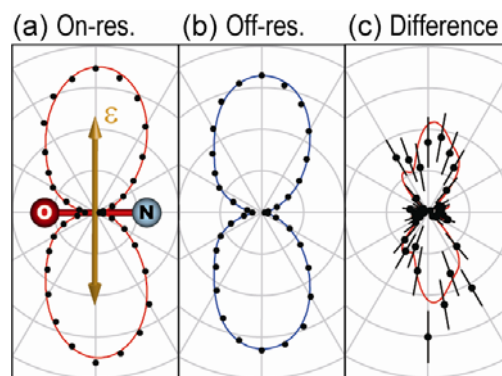


図 1 (a) $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴光および(b)非共鳴光による NO の N 1s MF-PAD。(c)は(a)と(b)の差分。曲線はフィッティングカーブ。

双極子遷移の選択則により平行遷移では $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 遷移が起こらないため、平行遷移の $N\ 1s$ MF-PAD が一致するように図 1(a)および(b)の強度を規格化してある。図 1 を見ると、わずかではあるが、共鳴 (図 1(a)) と非共鳴 (図 1(b)) の場合とで $N\ 1s$ 電子の MF-PAD 形状が異なることが分かり、図 1(c)に有意な差として現れている。共鳴光および非共鳴光による $N\ 1s$ 光電子強度をそれぞれ $I^R(N\ 1s)$ および $I^D(N\ 1s)$ とすると、 $I^R(N\ 1s) \propto |D_{N\ 1s} + VD_{O\ 1s}|^2$ および $I^D(N\ 1s) \propto |D_{N\ 1s}|^2$ となる。ここで、 $D_{N\ 1s}$ 、 $D_{O\ 1s}$ および V はそれぞれ $N\ 1s$ 直接電離、 $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ に対する遷移双極子行列要素、および原子間 Auger に対するクーロン行列要素である。したがって、原子間クーロン相互作用が無視できる程小さいとする ($|V|^2 \approx 0$) と、差分 $I^R(N\ 1s) - I^D(N\ 1s)$ は、直接電離と原子間共鳴 Auger チャンネルの干渉 ($2\text{Re}(D_{N\ 1s} \cdot VD_{O\ 1s})$) を反映していると考えることができる。なお、この効果は、分子軸と偏光ベクトルのなす面内における積分強度として最大で約 5% 程度の変化と非常に小さいことが分かった。

【Ne ダイマーの内殻光電離と解離過程】
 原子の集合体であるクラスターの内殻電離においては、原子間でのエネルギー移動チャンネルが開けてくるため、内殻電離後の崩壊過程は原子の場合に比べて多様性を増す。本研究では、van der Waals クラスターの内殻電離と解離過程の基本的な理解を得るため、Ne ダイマーの $Ne\ 1s$ 光電子と解離イオンの運動量ベクトル相関を CO-VIS により系統的に調べた。図 2 は $Ne\ 1s$ 光電子の角度分布を、同時計測された Ne^+ および Ne^{2+} イオンの放出方向に対してプロットしたものである。平行遷移 (図 2(a)) と垂直遷移 (図 2(b)) とで明らかに異な

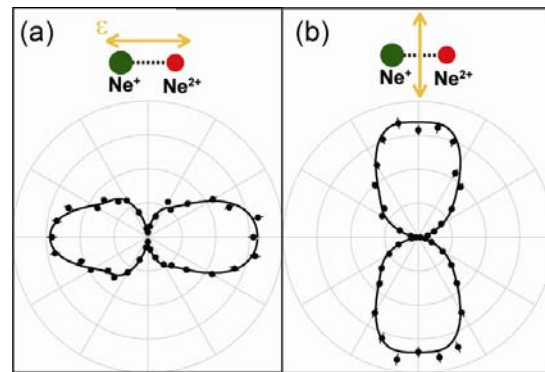


図 2 Ne_2 の $Ne\ 1s$ MF-PAD。(a)平行遷移と (b)垂直遷移。 $Ne\ 1s$ 光電子と同時計測された Ne^{2+} および Ne^+ の放出方向を分子軸方向としている。

る PAD が得られており、 $Ne\ 1s$ 光電子と解離イオン ($Ne^+ + Ne^{2+}$) のベクトル相関が MF-PAD を反映していることが分かる。さらには、観測された $Ne\ 1s$ MF-PAD は反転対称性が破れており、片方の Ne 原子に局在した内殻ホールの影響が見てとれる。これは、 Ne_2 の内殻電離後に Ne^{2+} と Ne^+ を生成する解離チャンネルにおいて ICD が関与しているためであることが分かった。 Ne_2 の二つの Ne 原子のうち、内殻電離を起こした Ne は Auger 崩壊を経て Ne^{2+} となり、その後、回転運動を無視できるほど高速な ($\sim 100\ \text{fs}$ [6]) ICD によるエネルギー移動が起こって片方の中性 Ne を電離する。以上のメカニズムのため、 $Ne\ 1s$ 光電子、 Ne^+ および Ne^{2+} のベクトル相関を調べることで、局在内殻ホールの影響を反映した MF-PAD が得られることが分かった。

References

- [1] A. Yagishita *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 295 (2005).
- [2] K. Hosaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1841 (2006).
- [3] A. Kay *et al.*, *Science* **281**, 679 (1998). A. W. Kay *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 115119 (2001).
- [4] L. S. Cederbaum *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997).
- [5] <http://www.roentdek.com/>
- [6] R. Santra and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153401 (2003).