

原子衝突若手の会 秋の学校 2005

放射光を用いた軟 X 線分子分光

足立 純一

2005 年 9 月 23 日

ここでは、私が行ってきたシンクロトロン放射による光 (略して放射光と呼ばれている) を利用した分子の軟 X 線分子分光研究について紹介する。そして、それらの研究を理解するための基礎および関連した研究・実験技術について解説する。

これまで行ってきた研究は、放射光 (Synchrotron Radiation: SR) を利用し、分子の光励起・光電離過程を観測することにより、その電子状態・ダイナミクスを調べることである。特に、分子の電子的構造・振電状態について興味を持っており、それらをできるだけ単純な描像で記述することを目指している。分子を第一原理から記述する理論は、すでに存在している。しかし、単純な分子であっても多体系であり、多様な分子の電子的構造・ダイナミクスの本質をより理解しやすい記述法で語るためには、今なお実験と知識の蓄積が必要である。

研究の詳細については 2 つの総説論文、足立・小杉・柳下, *J. Phys.* **B 38**, R127-R152 (2005).¹ と柳下・穂坂・足立, *J. Electron Spectrosc.* **142**, 295-312 (2005).² を参考にしたい。ここでは、分子の励起振電状態を理解するための基礎事項を復習し、内殻特有の問題についても解説する。そして、ARPIS 法の基礎・総説では触れていない ARPIS 法を用いた研究を紹介する。さらに、光電離過程の記述法について簡単に復習する。最後に MFPAD 測定の原理と内殻において振動状態を分離して MFPAD 測定を行った研究について紹介する。

目次

1	はじめに	2
1.1	これまでの軟 X 線分子分光研究	2
1.2	内殻光吸収スペクトル: N ₂ 分子を例に	4
2	分子の内殻励起状態の基礎	6
2.1	分子軌道法の簡単な復習	6
2.2	Rydberg 性励起と原子価性励起	9
2.3	振電相互作用	11
2.4	内殻励起分子に関する研究の背景	13

2.5	内殻励起分子の脱励起過程	18
3	基本分子の内殻励起振電状態の研究	20
3.1	角度分解光イオン収量法の原理と実験法	20
3.2	非直線分子への適用	23
4	分子の光電離ダイナミクスの基礎	28
4.1	電気双極子近似	29
4.2	光電離ダイナミクスの記述	31
4.3	MFPAD による内殻光電離ダイナミクス研究	34
4.4	内殻光電離における形状共鳴	37
5	分子の内殻光電離ダイナミクスの研究	40
5.1	MFPAD 測定	40
5.2	2 原子分子の内殻 MFPAD	41
5.3	直線分子の C1s 電子の MFPAD	42
5.4	高分解能 MFPAD 測定	43
5.5	振動分離 MFPAD 測定	47
5.6	形状共鳴の再考察	50
6	現在と将来	52
6.1	解離チャンネル選択した MFPAD 測定	52
6.2	強レーザー場中分子の軟 X 線分光	52
	おわりに	53
	参考文献	54

1 はじめに

1.1 これまでの軟 X 線分子分光研究

軟 X 線領域の光を用いて分子を励起すると、軽元素の内殻電子を励起することができる。分子内の特定原子に局在した励起状態が生成され、そして後続の脱励起過程では内殻の局在性を反映した状態に選択的に遷移する可能性がある。このため、軟 X 線を利用した分子分光学および解離動力学に興味が持たれている。しかし、シンクロトロン放射が実用に供されるまで軟 X 線と呼ばれている 100 eV から 3 keV の全領域にわたる光を発生させることができる適切な光源がなかったため、軟 X 線を用いた研究の分野では明らかにされていない多くの問題を抱えていた。

1960 年代の後期に、INS-SOR グループの中村らは、東京大学原子核研究所の 1.3 GeV 電子シン

クロトロンからの放射光を用いて N_2 分子の K 殻吸収スペクトルの測定を行った³。中村らのこの研究は、軟 X 線分子分光の分野における開拓的な仕事である。その後、第 2 世代と呼ばれるシンクロトロン放射専用加速器 (電子蓄積リング) の稼動が始まり、軟 X 線を利用した分子分光学も飛躍的に進歩した。

一方でこの時期は、電子分光法の技術的な進歩により、高エネルギー電子線 (1 ~ 5 keV) を用いた電子エネルギー損失法 (electron energy loss spectroscopy; EELS) による高分解能分光⁴⁻⁹ が成果を挙げ出した頃でもある。電子線衝撃による内殻スペクトルの測定は、単純な光吸収の測定と比べ技術的に複雑な検出系が必要である。しかし、得られたスペクトルのエネルギー分解能・データの質の両者ともに当時のシンクロトロン放射によるスペクトルを遥かに凌ぐものであった。このため、内殻の吸収スペクトルを測定するには電子線を用いたエネルギー損失法の方が有利であるとさえ思われていた。

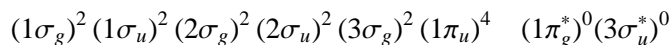
80 年代後半に National Synchrotron Light Source において、新しい概念に基づいた Dragon 型と呼ばれる斜入射分光器が Chen らにより開発された。そして 1989 年にこの分光器を用いた N_2 分子の高分解能の内殻吸収スペクトルが発表された^{10,11}。従来の分解能を凌駕するこの軟 X 線吸収スペクトルの出現は、放射光では分解能が上がらないと思っていた多くの研究者を勇気づけることになった。このスペクトルでは、すでに良く知られていた窒素 1s 軌道から π^* 原子価性軌道への励起以外に、イオン化しきいのごく近傍に多くの Rydberg 状態や 2 電子励起状態が新たに見つかり、さらに分子振動による微細構造も明らかになった。ほぼ同時期に、Photon Factory では 10-m 斜入射分光器¹² が、ベルリンシンクロトロン放射施設では SX-700 型分光器¹³ が実用に供され¹⁴、振動構造が分離された内殻励起スペクトルが 2 原子分子だけでなく多原子分子に関しても次々と得られるようになった¹⁵⁻²²。振動構造が分離されたスペクトルにより、分子の内殻励起状態の安定構造の議論^{20,20-23} が可能になり、Franck-Condon 領域のポテンシャルエネルギー曲面の詳細が明らかになりつつある。さらに、Domke と Kaindl のグループの研究により、振電相互作用および同位体置換効果の議論が内殻励起状態においても行われている¹⁹⁻²²。

また、アンジュレータと呼ばれるタイプの高輝度光源 (Undulator Radiation: UR)²⁴ が利用できるようになり、光量の面でも大きく改善されつつある。UR から得られる光は輝度が高く、光の発散角が小さい。この特色を活かして、最適化された分光器が実用化されている。広く用いられている分光器は、不等間隔刻線格子を用いた分光器である。第 3 世代 SR 光源施設では、新設されるほとんどの斜入射分光器に不等間隔刻線格子分光器が利用されている。

電子状態を分離して、単に吸収・光電子を測定するだけでなく、脱励起過程における発光過程の観測も数多く報告されている。また、特定の分子振動の準位を選択的に励起した上で脱励起過程を調べられている²⁵⁻²⁷。さらに、それらとコインシデンス手法を組合わせた実験も広く行われるようになってきた。

1.2 内殻光吸収スペクトル: N₂ 分子を例に

典型的な 2 原子分子である N₂ 分子の N1s 領域の光吸収スペクトル²⁸ を図 1 に示す。左図が光吸収スペクトルの全体像、右図が各構造の拡大図である。N₂ 分子は基底状態にてつぎのような電子配置を持つ。



最も低エネルギー側に 1s → π*(1π_g^{*}) 遷移に基づく強い吸収構造がある。それより高エネルギー側には、イオン化しきいに収斂する Rydberg 系列がある。イオン化しきいよりも高エネルギー側には、2 電子励起に起因する複雑な微細構造が現れる。さらに、高エネルギー側に、形状共鳴 (shape resonance) による幅広い吸収増大が現れる。

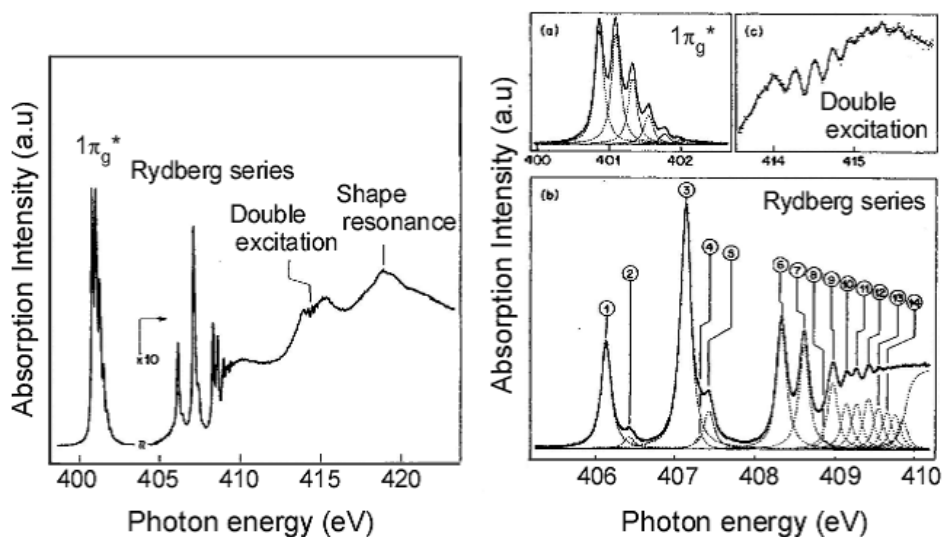


図 1 C. T. Chen et al. による N₂ 分子の高分解能 N K 殻吸収スペクトル²⁸。

1.2.1 π* 励起状態

N₂ 分子の最低非占有軌道 (LUMO) は 1π_g^{*} 分子軌道である。1π_g^{*} 分子軌道は、2p_{x,y} 原子軌道から構成され、分子軸と直交方向にできる節によって弱い反結合性を持つ。1π_g^{*} 軌道の反結合性により励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は影響を受け、基底状態よりも結合距離が伸長している。このため、π* 励起状態ではいくつかの振動準位が観測されている。幾つかの分子に関して、振動構造が分離されたスペクトルから分子の内殻励起状態の安定構造の議論が可能になり、Franck-Condon 領域のポテンシャルエネルギー曲面の詳細が明らかになりつつある^{29,30}。

1.2.2 Rydberg 系列

Rydberg 励起状態は、励起電子が核の正電荷を +1 価として感じ、水素原子のように 1 中心ポテンシャルに近似される状態である。

$$\text{Term value} = \frac{\text{Ry}}{(n - \delta)^2} \quad (1)$$

このような近似が成立するのは、軌道半径が大きいために、核の電荷はその他の電子によって遮蔽されるためである。水素原子からのズレが量子欠損 δ として表されている。Rydberg 励起状態は、主量子数 n が大きい極限では、1 価イオンに収斂する。Rydberg 電子は分子イオンコアに影響を与えないため、Rydberg 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は、収斂先のイオン化状態のものと同じと近似できる。 N_2 分子では $1s(1\sigma_g, 1\sigma_u) \rightarrow n\sigma_g, n\sigma_u, n\pi_u, n\pi_g$ 系列が観測されている。 $n\sigma_g$ 系列は確認できるほどの強度を持っていない³¹。

1.2.3 形状共鳴

電離しきい値より上 2 ~ 20 eV の領域に、幅広い吸収強度の増大として観測される構造を形状共鳴と呼んでいる。束縛状態と比べて、連続状態に現れる共鳴構造の研究は遅れており、1970 年代から放射光専用光源の出現までの間、Wight および Brion により行われた電子エネルギー損失分光 (Electron energy loss spectroscopy: EELS) による内殻スペクトルの測定が唯一のものであった⁵⁻⁷。当時は、イオン化しきい以上に現れる構造はすべて多電子励起によるものと考えられていた。現在では、実験による吸収スペクトルに見かけ上数 eV の幅を持つ構造として現れるため、次に述べる多電子励起とは識別が容易であることが多い。

N_2 分子で観測されている形状共鳴は、分子軌道法の観点からは $1s \rightarrow 3\sigma_u^*$ 遷移に基づく擬束縛励起状態であると解釈される。 $3\sigma_u^*$ 軌道は強い反結合性を持ち、そのポテンシャルエネルギー曲線の形状は解離的である。形状共鳴は擬束縛状態であるために、連続状態に幅広い構造として観測される。散乱理論に基づくと、光電子の軌道角運動量 $\ell = 3$ の成分に対して、有効ポテンシャルにより一時的に捕捉される現象として理解されている。

1.2.4 2 電子励起状態

N_2 分子に観測されている 2 電子励起状態は、 $1s^{-1} \text{val.}^{-1} 1\pi_g^{*1} \text{Ryd.}^1$ (val. は原子価性の $1\pi_u$ あるいは $3\sigma_g$ 軌道、Ryd. は Rydberg 軌道を表す) と表される³²。つまり、 $1s^{-1} \text{val.}^{-1} 1\pi_g^{*1}$ で表される shake-up イオン化状態に収斂する Rydberg 系列がこの領域に観測されている。このような shake-up イオン化状態は、 $1\pi_g^*$ 電子の影響により振動励起をとまなう可能性が高い。さらに、Rydberg 系列のメンバーが重なり合う可能性もあり、複雑な構造を示している。shake-up イオン化状態に収斂する Rydberg 系列の一部は Coulomb 相互作用によって $1s^{-1} \text{val.}^1$ 状態に自動イオン化する。この 2 電子励起状態からの自動イオン化過程は散乱過程における Feshbach 共鳴に相当する。

1.2.5 3 電子励起状態

最近、3 電子励起状態と帰属されるピークが確認されている³³。これは、定量的に直接比較し得る理論計算の結果が得られたことと実験技術・精度の向上とによるものである。通常の吸収スペクトルには 3 電子励起に基づくピークは不明確である。けれども、後述する角度分解イオン収量スペクトルを測定することにより、スペクトル構造が明確になり、その状態は ${}^1\Pi_u$ の対称性を持つことが確認されている。その励起状態の電子配置は $1\sigma_u^{-1} 3\sigma_g^{-2} 1\pi_g^3$ および $1\sigma_u^{-1} 1\pi_u^{-2} 1\pi_g^3$ の可能性が高い。

2 分子の内殻励起状態の基礎

ここでは、分子の電子状態を議論する上で重要な 2 つの問題についてこれまでに理解されていることを示し、これらの問題が内殻励起電子状態を研究する際どのように関係してくるのかを示す。次に内殻励起分子を研究する上で、価電子励起状態と異なる特徴的な問題について述べる。

分子の励起電子状態の理解を困難にしている理由の 1 つは、多電子系であるというだけでなく核の自由度を持つことが挙げられる。つまり、励起電子状態を理解するためには、その状態におけるポテンシャルエネルギー曲面の理解が必要であり、さらにポテンシャルエネルギー曲面間の相互作用も考慮しなければならない。ここでは、分子の電子励起スペクトルから励起状態の電子構造を考察する上で、重要である 2 つの問題について述べる。1 つは、電子構造を分類するとき重要となる、励起状態が Rydberg 性であるか原子価性であるかという問題である。もう 1 つは、電子状態と振動状態が結合する振電相互作用の問題である。別な重要な問題として、電子相関の問題がある。ここでは、取り扱わないことにする。

2.1 分子軌道法の簡単な復習

分子の電子的構造を考察する上で、分子軌道法は必要不可欠である。そこで、簡単に分子軌道法について復習しておく。分子軌道法に関する良い参考書は数多く存在するので、ここでは内殻励起状態の計算に関連する内容についてまとめておく。

2.1.1 基底関数

電子系に関する近似計算のほとんどは、軌道 (orbital) と呼ばれる 1 電子関数を活用している。現在の *ab initio* MO 計算では、Gauss 型軌道を基底関数系として用いている。ここでは、Gauss 型軌道を含め 3 種の軌道について紹介・比較する³⁴。

水素様軌道

水素様軌道は、1 電子原子、つまり名前のように水素の非相対論的な厳密解として現れる。 n, ℓ, m を 1 電子の量子数とすると、次の一般形を持つ。

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N_{n,\ell} \rho^\ell L_{n-1}^{2\ell+1}(\rho) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

ここで、 $\rho = 2Zr/n$ である。また、 $N_{n,\ell}$ は規格化因子、 $L_{n-1}^{2\ell+1}(\rho)$ は Laguerre 陪多項式、 $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数である。これらの関数は 2 つの重大な欠点を持つ。直交しているけれども、連続状態関数を含めない限り完全系をなさないこと、複雑な形のためごちゃごちゃした計算を行う必要があることである。

Slater 型軌道

Slater 型軌道 (以降では STO と呼ぶことにする) は水素様軌道と形の上で似ているけれども、それと比べて計算を行うのに非常に単純である。STO は一般形として次のような形である。

$$u_{\alpha,n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = [(2n)!]^{-1/2} (2\alpha)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

ここで、 n と α は変分パラメータであり、 ℓ と m は量子数である。パラメータ n は、「有効主量子数」と考えることができる。もし、 $\alpha = Z/n$ そして $n = 1$ と置いたとき、得られる STO は水素様 1s 軌道そのものである。一般には、STO は 2 つの点で水素様軌道と異なる。つまり、STO は完全系であるが、相互に直交していない。また、STO と水素様軌道は異なる節の数を持つ。STO は動径方向には節がないけれど、水素様軌道は $(n - \ell - 1)$ 個の節を持つ。また、 ℓ が異なる値の関数は、球面調和関数の部分のため、直交する。

Gauss 型軌道

Gauss 型軌道 (以降では GTO と呼ぶ) は次の形で表現される。

$$g(\alpha, n, \ell, m) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

ここで規格化定数は、

$$N = \left[\frac{2^{2n+3/2}}{(2n-1)! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \alpha^{(2n+1)/4}$$

である。 n と α は変分パラメータである。GTO は完備であるが、相互に直交していない。一般的に GTO は、水素原子に関する計算での使用にて示される、次のような基本的な欠陥を持つ。核近傍および核から遠く離れた位置での電子の存在確率を表現することがうまくいかない。しかし、多数の GTO を用いることにより、この欠点を克服することができる。例えば、1 つの STO をいくつかの GTO の線形結合により置き換える³⁵ 方法がある。

多様な MO 計算のため、指数係数を最適化した GTO の組が基底関数として公表されている。そのような基底関数を適切に用いることにより、精度の高い MO 計算が可能となる。より精緻な計

算を行うためには、基底状態の原子についてよい記述ができる GTO だけでは足りない。基底状態の分子の計算においても、分極の効果を表現するための関数が必要である。これは、より角運動量の大きい基底関数を用いる。例えば、基底状態にて 1s, 2s, 2p が占有される原子に対して、d 型 (あるいは f 型まで) の GTO を用いる。また、負イオン状態や Rydberg 電子状態の記述には、広がった基底関数、つまり、より指数係数の小さい基底関数が必要である。これらについても、追加する基底関数系がいくつか提案されている。

2.1.2 軌道の物理的意味

T. C. Koopmans³⁶ が最初に証明した定理により、Hartree-Fock 演算子 \hat{F} の固有値の物理的意味が明確にされている。Koopmans は、原子 X とその原子イオン 2 種 X^+ と X^- を記述する単行列式の波動関数を構成する正準 (canonical) 最適化軌道は、1 次の範囲で同じであることを示した。こうして、イオンのエネルギーは中性原子のエネルギーと次の関係で結ばれている。

$$\begin{aligned} E(X^+) &= E(X) - \epsilon_k & k = 1, 2, \dots, N \\ E(X^-) &= E(X) + \epsilon_m & m = N+1, N+2, \dots \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 k は中性原子の基底状態を記述するのに用いられている軌道についての番号であり、 m は非占有あるいは仮想 (virtual) 軌道と呼ばれている軌道についての番号である。式 (5) により与えられた表式は、占有軌道のエネルギーは中性原子の様々なイオン化エネルギーの負値に近似できるはずであることを意味している。

2.1.3 仮想軌道改良法

変分法による得られる N 電子系の波動関数は、占有軌道空間 ($\Omega_{kk'}$) そのものが多電子系波動関数としての意味を持ち、1 電子軌道には任意性がある。一方で、Koopmans が示したように、Hartree-Fock (HF) 解の正準軌道の軌道エネルギーは物理的意味を持つ。つまり、それぞれの軌道空間内でのユニタリー変換で 1 電子軌道を変化させたとしても、 N 電子系波動関数の意味は変わらないことを利用し、近似的に 1 電子軌道に物理的意味を持たせることができる。このことを、積極的に活用することが提案されており、その 1 つに仮想軌道改良 (Improved Virtual Orbital; IVO) 法と呼ばれている方法がある。IVO 法では、対象とするホール状態 (イオン化状態) の HF 解を得た後に、仮想軌道の軌道エネルギーが項値に対応するよう IVO 演算子を作用させ、励起された電子の軌道とその項値を近似的に得ることができる³⁷。

2.1.4 内殻励起状態の計算

標準的な *ab initio* MO 計算用のプログラムパッケージを利用し、内殻励起状態の近似計算を行うことは困難である。内殻励起状態の近似計算を行う際、考慮しなければならない点を簡単にまとめておく。

通常の自己無撞着 (self-consistent field; SCF) の繰返し計算を行うと、指定した対称性における最安定解に落ち着いてしまう。つまり、高いエネルギー状態にある内殻イオン化状態について SCF

解を得ることができない。そこで、基底状態に関する SCF 解を得た後、内殻ホール状態に対応するよう内殻軌道の電子占有数を減らし、かつ内殻軌道を凍結させ、凍結軌道を除いた軌道空間での SCF 計算を行う。次に、凍結を解除して SCF 計算を行うことにより、内殻ホール状態に対する停留解が得られる。それでも、安定な状態へと解が落ち込んでいく場合には、SCF 計算での繰返し計算のそれぞれの回に軌道が混ざり合う量を制限することが必要となるかもしれない。

通常用いられる基底関数は、内殻ホール生成により動径方向の大きな軌道変形が起こることは考慮されていない。したがって、GTO の指数係数 ζ を最適化、あるいは動径方向の節の位置が再現できるように変更する必要がある。N₂O 分子の窒素 K 殻励起状態の計算で用いた基底関数を、例として示しておく³⁸。原始基底関数として藤永らの (73/7) 縮約 GTO を用いた。(73/7) の意味は、1s 軌道と 2s 軌道にそれぞれ 7 つと 3 つの s 型 GTO を、そして 2p 軌道に 7 つの p 型 GTO を用いていることを意味している。それぞれの ζ が最適化されて公表されている。原始基底関数の係数をすべて変分パラメータとして変化させるのではなく、GTO をいくつかグループとし、その係数を変分パラメータとする。その仕分け方を縮約と呼んでいる。空孔を持たない原子について縮約を (721/511) とした。これは、s 型の GTO を内側から 7, 2, 1 個のグループとしたことを示している。p 型についても同様に 5, 1, 1 個である。これは、2p 軌道について 3 つの GTO を用いていることに対応しており、動径方向の自由度が高く、精度の高い計算になる。一方、内殻空孔を持たせる原子に対しては、縮約を (4111111/31111) とし、2s 軌道を記述する最も内側の原始基底関数の指数係数を変更した。これにより、内殻ホール生成による動径方向の節の位置の変化に対応できるようになる。さらに上述したような、分極を表現する d 軌道、広がった Rydberg 軌道を表現する基底関数を加えている。内殻イオン化状態の SCF 解を得た後、適切な IVO 計算を行うことにより、数多くの励起状態についての情報を得ることができている。

2.2 Rydberg 性励起と原子価性励起

分子の励起電子状態を考えると、Rydberg 性状態に対して原子価性状態という区別をすることがある。分子軌道法に基づくと、分子を構成する原子の原子軌道の線形結合により分子における 1 電子軌道 (linear combination of atomic orbitals - molecular orbital: LCAO-MO) が記述される。安定に存在するほとんどの分子では、このように考えた分子軌道には完全に電子が満たされていない。そこで、仮想的に電子の入っていない空の軌道が存在すると考えることができる。この仮想的な空の分子軌道へ電子が遷移したと記述できる励起状態が、原子価性励起状態である。例えば N₂ 分子では、分子軸に対して垂直方向に広がった窒素 2p 軌道が逆位相で結合することにより、空軌道の π^* 軌道が構成される。この π^* 軌道へ電子が励起された状態が、典型的な原子価性励起状態である。一方 Rydberg 性励起状態は、電子は水素原子の電子のように分子のイオン化状態を +1 価のイオン核として感じて運動していると近似される。Rydberg 電子の束縛エネルギーは水素原子の電子と同じく $13.6n^{*-2}$ eV である。ただし、多電子系では有効主量子数 n^* は整数からずれ、そのずれの大きさは量子欠損と呼ばれる。分子の励起電子状態を Rydberg 性状態と原子価性状態とに分類することが困難な場合もあるけれども、励起状態の特徴 (スペクトル強度、エネルギー位置など)

を理解することに役立っている。

直線分子や平面分子の π^* 軌道への励起 (イオン化しきい値より 5 ~ 10 eV 程度低エネルギー側に現れる) のように Rydberg 領域から離れたところに出現する原子価性の励起状態以外にも、イオン化しきいのごく近傍に原子価性の励起状態が存在すると予想されることがある。その場合、いろいろな分子の価電子励起について古くから議論されている問題がある³⁹⁻⁴⁴。Rydberg 性励起と原子価性励起の 2 つの状態が相互作用しながらそれぞれ存在しているのか、原子価性の励起状態が何らかの原因で広がった性格を帯びて Rydberg 的になり 1 つの状態として存在しているのかという問題である。後者の考えでは、分子軌道法により Rydberg 領域に存在が予想される原子価性状態は存在せず Rydberg 系列により説明される状態だけが存在することになる⁴¹。

分子軌道法による電子状態解析の開拓的研究を行った R. S. Mulliken により、この問題が取り上げられている^{41,45,46}。Mulliken は、核間距離が変化するにつれて原子価性から Rydberg 性状態へと変化し得ること⁴⁵を示しており、"Rydbergization" という術語により説明している⁴¹。彼は "Rydbergization" を 2 つの型、MO Rydbergization 型と MO-or-state Rydbergization 型に分類することにより多くの分子に関して統一的理解が得られることを示している。MO Rydbergization 型は、ある励起先の軌道が大きな核間距離で反結合的な LCAO-MO で表現され、小さな核間距離および融合原子種 (UA) では大きな主量子数を持った Rydberg 軌道で記述され、平衡核間距離近傍ではこれらの軌道関数の線形結合で表現される場合である。つまり、この場合には Rydberg 性状態と原子価性状態は独立して存在していない。Mulliken は、原子価性と Rydberg 性とに分類して考えることは恣意的な部分があり、Rydberg 系列から予想される励起状態と分子軌道法から予想される原子価性状態は必ずしも共存するものではないという考えを述べている。例えば、CH₄ 分子のような水素化物の価電子励起領域の吸収スペクトルでは、原子価性励起状態は Rydberg 性励起状態と区別がつかなくなっていることを示している⁴¹。一方、MO-or-state Rydbergization 型は、2 つの透熱 (diabatic) ポテンシャルエネルギー曲面が存在し、ポテンシャルエネルギー曲線の非交差を通じて、小さい核間距離で Rydberg (原子価) 性を示し、大きな核間距離で原子価 (Rydberg) 性状態になる場合である。つまり、この場合には独立した 2 つの状態が存在することになる。これらのことは Franck-Condon 領域だけに注目して議論していたのでは、この問題を統一的に理解することは困難であることを示唆している。

分子の内殻励起状態の研究においても、Schwarz によりこの問題が議論されている³⁹。18 電子系分子 (HCl, H₂S, PH₃, SiH₄) と 18 電子を持つアルゴン原子の 2p 励起領域の吸収スペクトルを比較・議論している。これらの 2p 励起領域に現れる最低励起状態の性質をいくつかの基準 (軌道の形状および節の数 $\cdot \langle r^2 \rangle \cdot d\varepsilon/dR \cdot$ 量子欠損 δ など) により解析し、アルゴン原子では Rydberg 性、SiH₄ および PH₃ 分子では Rydberg-原子価混合性、H₂S および HCl 分子では原子価性であることを報告している。そして、Rydberg 性であるか原子価性であるかを分類することは実験結果を解釈するときや半定量的な予測を行うときに役立つ方法であるが、単純に分類できるものではないと述べられている。

H. Lefebvre-Brion らは、 σ 性空軌道のエネルギー準位により、Rydberg-原子価混合を 3 つに分類できることを提案している。彼女らは、原子価性状態が現れるエネルギー位置に注目している。

私たちのグループも、このような分類が有効であることを再提案している¹。

実験により得られる吸収スペクトル構造において、Rydberg 性の状態と原子価性の状態が共存しているか、Rydberg 性の状態だけが観測されるのかという問題に対する答えを導き出すことは困難である。おそらく、これまでには重要視されていないイオン化しきい値もより高エネルギー側のスペクトル構造も考慮すれば、共存していると言ってよいのであろう。過去の研究では、イオン化しきい以上に現れる構造は、すべて多電子励起状態に帰属されていた。これは、イオン化しきいを越えて存在する原子価性軌道に励起された準安定状態という概念が存在しなかったためである。現在では、このような準安定状態は形状共鳴として知られている⁴⁷。Rydberg-原子価性混合について詳細を議論するためには、イオン化しきい値以上に観測される原子価性励起に基づく構造も考慮する必要がある。

共存型ではないとされている CH_4 分子の $3s_{a_1}$ Rydberg および $3a_1^*$ 原子価性励起を例に取り上げると、最近の高分解能の内殻吸収スペクトルの測定結果⁴⁸ ではイオン化しきいのすぐ上に弱い構造が観測されており、理論的な計算⁴⁹ に基づくと $3a_1^*$ 原子価軌道はイオン化しきい値より上に存在すると予測されている。また、他のアルカン分子の場合にも Rydberg 性励起と原子価性励起状態とが共存していることが報告されている⁵⁰。Rydberg 性状態と原子価性励起状態が共存しているとしても、その共存のあり方は複雑である。等しい対称性に属する原子価性励起状態と Rydberg 性励起状態のポテンシャル曲面は互いに avoided crossing をくり返し⁵¹、系列を成している無数の Rydberg 状態の「海」からある原子価性状態は浮き上がるようにしてしきい値以上に現れ⁵²、ある原子価性状態は Rydberg 状態の間に沈んでいる⁵³ と比喻できる。したがって、原子価性の状態と Rydberg 性の状態が相互作用し合うとき、どのようなスペクトル構造として観測されるのか、またスペクトルの解析によりどのような相互作用が存在するのかという問題を解決することが必要である。

2.3 振電相互作用

分子の励起電子状態の完全な理解を困難にしている理由の 1 つは、多電子系であるというだけでなく核の自由度を持つことが挙げられる。つまり、電子状態と分子振動が結合した状態を考える必要がある。その結合は振電相互作用と呼ばれる。Born-Oppenheimer 近似 (BO 近似) によれば電子状態の波動関数と核振動の波動関数は分離して考えることができる。さらに、遷移双極子モーメントは核の座標に依存しないとする近似 (Condon 近似) を加えると、振動準位を分離した吸収スペクトルを測定したとき、許容な電子遷移の中に全対称な振動準位が見えてくることになる。しかし、電子遷移的には禁制であっても非全対称な分子振動と結合することによって許容になる遷移 (振電誘起遷移; vibronically induced transition) もある。また縮重した電子状態を持つ分子は対称性を低下させ縮重を壊した方が安定になるという Jahn-Teller 効果や Renner-Teller 効果も振電相互作用の一種である。振動を分離したスペクトルを解析することにより、このような振電相互作用の詳細を初めて明らかにすることができる。

2.3.1 振電誘起遷移

分子の電子状態を取り扱うとき、通常分子内の原子核は平衡位置にあると仮定する。そして、BO 近似と Condon 近似により振動準位を考えたときには、振動構造はスペクトル線が Franck-Condon 因子により分裂したとして考慮されているにすぎない。しかし、実際の分子においては、原子核は絶えず平衡点付近で振動しており、平衡核配置では対称性によって禁じられるはずの電子遷移が振動によって許容となりうるし、また許容であるが遷移確率の小さい電子遷移に対しては、振動の影響が無視できなくなる。このような、電子状態と振動状態との相互作用である振電相互作用により振電誘起遷移が観測される機構は intensity borrowing 機構と呼ばれている。

この intensity borrowing 機構として 2 つのモデルが提唱されている⁵⁴。Herzberg-Teller (HT) 機構と Born-Oppenheimer (BO) 機構である。HT 機構は、BO 近似が成立しているとしても、Condon 近似の破れにより双極子禁制の状態がスペクトルに現れると考える機構である。具体的には、波動関数を平衡点の周囲において各基準座標に関して展開 (Herzberg-Teller 展開) することにより記述される。BO 機構では、振動状態と電子状態の結合を BO 近似の破れとして考慮している。内殻励起領域における intensity borrowing 機構を通じて観測されるスペクトル構造の例として、CH₄ 分子の C 1s → 3s_{a1} Rydberg 遷移がよく知られている。Remmers らは CH₄ 分子と CD₄ 分子のスペクトルを比較したとき、C 1s → 3s_{a1} Rydberg ピークのシフトの大きさは HT 機構により予想される値とよく一致することを報告している⁵⁵。

スペクトルに観測される双極子禁制の状態を解釈するとき、どのような振動モードが結合し、どの状態が強度を貸している (intensity lending 状態) のかを明らかにすることが重要である。結合している振動モードおよび intensity lending 状態を調べるための実験的手法として 2 つの方法が候補となる。1 つは同位体置換効果によるピークのシフトの観測、もう 1 つは偏光特性の測定である。CH₄ 分子の C 1s → 3s_{a1} Rydberg 励起状態の研究で用いられているように、炭化水素分子では重水素置換による振動間隔の変化が比較的大きいため、対象としたピークのシフトが観測される可能性がある。しかし、他の元素の同位体置換では振動間隔の変化が相対的に小さいため、シフトの判別が困難である。したがって、偏光特性の観測がより一般的な方法となる。つまり、intensity borrowing 機構により強度を得ているピークは intensity lending 状態の偏光特性を反映するので、これを実験的に測定すればよい。自由分子の偏光特性の測定は通常の測定では不可能であるけれども、内殻励起では後述する角度分解イオン収量法により偏光特性を調べることができる。

2.3.2 Jahn-Teller 効果・Renner-Teller 効果

ある対称性を持った核配置に対して BO 近似のもとで電子状態の波動関数を決めたとき、電子状態が軌道的に縮重している場合がある。このような場合には、初めに仮定した対称性を持った核配置は不安定であって、これよりも低い対称性を持つ核配置へと変形することにより電子準位の分裂が起こり、縮重が取り除かれた状態の方がエネルギー的に安定であることを、H. A. Jahn と E. Teller が一般的に示した⁵⁶。このような効果は Jahn-Teller 効果と呼ばれている。

直線分子の空間対称性は、結合軸に関する電子的角運動量 Λ の量子数により特徴付けることがで

きる。 $\Lambda > 0$ の場合には電子状態は 2 重に縮重していることが G. Herzberg と E. Teller により示され⁵⁷、R. Renner⁵⁸ により詳細が検討され、ある Π 対称性の状態は分子の屈曲による動的効果により 2 つの状態に分裂することが示された。このような効果は Renner-Teller 効果 (あるいは Renner 効果) と呼ばれている。Herzberg は⁵⁹、分子が屈曲することにより縮重した状態が 2 つの状態に分裂する様子を検討し、3 つの型があることを示している。T. J. Lee らは Renner-Teller 分裂した状態を Herzberg-Teller 展開した波動関数により解析するときには、分類を拡張してポテンシャルの曲率を考慮に入れ 5 つの型に分類することを提案している⁶⁰。

2.4 内殻励起分子に関する研究の背景

ここでは、分子の内殻励起に特有の問題を考える。内殻電子はある原子上に強く局在している。そして、内殻励起状態の寿命が非常に短いことが挙げられる。軽元素の K 殻空孔状態の寿命幅は電子的脱励起過程である Auger 過程により支配されている。さらに、分子が軟 X 線を吸収して内殻空孔状態が形成されると、引き続いて起こる Auger 過程によって結合性価電子が失われ、その結果分子は断片化した種々の化学種に解離する。内殻励起分子の解離ダイナミクスが価電子励起領域のそれと大きく異なるところは、このような Auger 過程により 1 価あるいは 2 価、それ以上の多価イオン化状態に遷移した後に起こる解離が、支配的である点である⁶¹。大部分の Auger 終状態は、強い解離性を示し解離種に大きな運動エネルギーを与え、それぞれの状態において解離ダイナミクスを決定するポテンシャルエネルギー曲面の個性はほとんど失われている可能性がある。

内殻光電離ダイナミクス研究の基本パラメータである代表的な分子のイオン化ポテンシャルを表 1 に示す。また、内殻ホールの寿命と核間距離を表 2 に示す。

2.4.1 内殻空孔の局在性

直感的には、内殻電子はある原子上に局在していると捉えることができる。例えば等核 2 原子分子において、内殻励起状態は左右の原子の反転対称性を壊した描像と対応する。言い換えると、等核 2 原子分子 $A_L A_R$ の A_L 1s 軌道あるいは A_R 1s 軌道に空孔が「局在」して存在すると考える。このような捉え方は、局在化した内殻空孔と呼ばれている。

一方で、電子状態理論は局在化した内殻空孔の描像と直感的には異なる考え方が必要である。つまり、基底状態の N_2 や O_2 分子は $D_{\infty h}$ 点群に属し、内殻 1s 軌道は対称軌道の $1\sigma_g$ と反対称軌道の $1\sigma_u$ の 2 つの分子軌道を構成し、内殻励起の固有状態はこれらの軌道に空孔が形成された状態である。このように、分子構造の対称性を満たしている分子軌道に空孔が存在する場合^{74,75} を非局在化した空孔と呼ばれている。

最近、小杉は上述した局在化軌道と非局在化軌道の関係を、定量的に記述するための考察を報告している^{76,77}。原子に局在した分子軌道 ϕ_L, ϕ_R を原子軌道 χ_L, χ_R とその重なり積分 $S^{AO} = \langle \chi_L | \chi_R \rangle$ を用いて以下のように表現できる。

$$\phi_L = \chi_L - S^{AO} \chi_R / 2, \quad \phi_R = \chi_R - S^{AO} \chi_L / 2 \quad (6)$$

表 1 代表的な分子のイオン化ポテンシャル^{62,63}

Sample	hole	IP(eV)	Sample	hole	IP(eV)
N ₂	N1s	409.9	H ₂ O	O1s	539.7
CO	C1s	295.9	CO ₂ ⁶⁴	C1s	297.63
	O1s	542.1		O1s	541.25
O ₂	O1s(⁴ Σ)	543.1	N ₂ O	N _r 1s ⁶⁴	408.47
	O1s(² Σ)	544.2		N _c 1s	412.5
NO	N1s(³ Π)	410.3	C ₂ H ₂ ⁶⁵	O1s ⁶⁴	541.40
	N1s(¹ Π)	411.8		C1s	291.2
	O1s(³ Π)	543.3		C ₂ H ₄ ⁶⁵	C1s
CF ₄	O1s(¹ Π)	544.0	OCS ⁶⁶	C1s	295.25
	C1s	301.8		O1s	540.3
	F1s	695.2		S1s	2478.7
SF ₆	S2s	244.7	CH ₃ OH	C1s	292.3
	F1s	694.6		O1s	538.9

この分子軌道 ϕ_L, ϕ_R を用いると、内殻ホールの局在した等核 2 原子分子の波動関数は以下のようにになる。

$$\Psi_L = \|\phi_L^1 \phi_R^2\|, \quad \Psi_R = \|\phi_L^2 \phi_R^1\| \quad (7)$$

反転対称性を持つ空軌道 $1\sigma_g^{-1}, 1\sigma_u^{-1}$ 状態は、 Ψ_L, Ψ_R により以下のように記述される。

$$\Psi_g = \frac{\Psi_L + \Psi_R}{\sqrt{2 + 2 \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle}}, \quad \Psi_u = \frac{\Psi_L - \Psi_R}{\sqrt{2 - 2 \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle}} \quad (8)$$

また、Hartree-Fock の一電子軌道理論に基づいた分子軌道 (MO) は以下のように反転対称性を持っている。

$$\phi_g = \frac{\chi_L + \chi_R}{\sqrt{2 + 2 \langle \chi_L | \chi_R \rangle}}, \quad \phi_u = \frac{\chi_L - \chi_R}{\sqrt{2 - 2 \langle \chi_L | \chi_R \rangle}} \quad (9)$$

このように対称性に対応した分子軌道 ϕ_g, ϕ_u を用いると、内殻ホール状態の波動関数は以下のように記述される。

$$\Psi_g^{MO} = \|\phi_g^1 \phi_u^2\|, \quad \Psi_u^{MO} = \|\phi_g^2 \phi_u^1\| \quad (10)$$

Ψ_g^{MO}, Ψ_u^{MO} は価電子がない場合には Ψ_g, Ψ_u と完全に一致する。しかし、 Ψ_g^{MO}, Ψ_u^{MO} を用いた固有エネルギーの計算は、内殻ホール生成に伴う価電子再配列の効果をうまく取り込むことができない。そのため、Hartree-Fock 解では内殻ホールの局在した波動関数 $\|\phi_L^1 \phi_R^2\|, \|\phi_L^2 \phi_R^1\|$ を用いた方がより低い全エネルギーを持つ解が得られる。

小杉は、反転対称性を持つ幾つかの分子で $1\sigma_g^{-1}, 1\sigma_u^{-1}$ 状態のエネルギー差 ΔE の大きさを計算している⁷⁷。そこでは、内殻軌道同士の重なり積分が無視できるため、内殻軌道と価電子軌道の重

表 2 代表的な内殻ホールの寿命と核間距離

Sample	hole	寿命幅 (meV)	寿命 (fs)	振動間隔 (meV)	核間距離 (Å)
N ₂	N1s ⁶⁷	102	6.4	295	1.098
	基底状態			292 ⁶⁸	
CO	C1s	78 ⁶⁹	8.4	300 ⁷⁰	1.079
	O1s			226 ⁷⁰	1.176
	基底状態			269 ⁶⁸	1.128
O ₂	O1s(⁴ Σ) ⁷¹	149	4.4	186	1.208
	O1s(² Σ) ⁷¹	149	4.4	154	
	基底状態			196 ⁶⁸	
CO ₂	C1s ⁷²	78	8.4	161(対称伸縮 ν ₁)	±0.055
	O1s ⁷²	165	3.9	307(反対称伸縮 ν ₃)	
	基底状態 ⁶⁸			167(対称伸縮 ν ₁)	
	基底状態			291(反対称伸縮 ν ₃)	
C ₂ H ₂	C1s ⁷⁹	90	7.3	270(CC ν ₂)	1.158
				415(CH ν ₁)	
	基底状態 ⁶⁸			248(CC ν ₂)	1.203
				418(CH ν ₁)	1.060
C ₂ H ₄	C1s ⁷³	98	6.7	201(CC ν ₂)	1.337
				409(CH ν ₁)	
				165(CH bend ν ₃)	
	基底状態 ⁶⁸			201(CC ν ₂)	1.0836
				375(CH ν ₁)	
				166(CH bend ν ₃)	117.5°

なり積分の寄与が大きい。その計算では、三重結合で結合距離が短い N₂ 分子と C₂H₂ 分子のみが実測可能な 100 meV 程度の ΔE を持ち、光電子スペクトルで実測された ΔE をよく再現している。代表的な分子の ΔE の計算値と実験値を表 3 に示す。

最近 Nordgren らのグループは、簡単な分子に関して異なる内殻励起状態からの軟 X 線発光スペクトルを測定している⁸¹。例えば、基底状態にある O₂ 分子からの許容な内殻励起状態は *ungerade*(*u*) 対称なので、内殻励起状態を経る共鳴発光では *gerade*(*g*) 状態だけが観測されるはずである。そこで、彼らは 2 原子分子に関して反転対称が壊れ空孔が局在化した内殻励起状態を経て共鳴発光が起きるのなら *g* 状態に加えて *u* 状態も観測されるはずであると考えた。実験の結果、彼らは *g* 状態への共鳴発光だけが観測されているとして、そのことから内殻励起状態では反転対称が

表 3 反転対称性を持つ代表的な分子の $1\sigma_g^{-1}$ 、 $1\sigma_u^{-1}$ 状態のエネルギー差 ΔE の計算値と実験値。酸素分子の HF 解の値は基底状態 $^3\Sigma$ の HF 解より、 $^4\Sigma$ 、 $^2\Sigma$ の値は CI 計算によるイオン化状態より評価している。

Sample	hole	計算 ⁷⁷ (meV)	$h/\Delta E$ (fs)	実験 (meV)
N ₂	N1s	96.3	43	97 ⁶⁷
O ₂	O1s(HF)	25.6	160	
	O1s($^4\Sigma$)	29.6	140	
	O1s($^2\Sigma$)	4.4	940	
F ₂	F1s	6.5	630	
CO ₂	O1s	1.5 ⁷⁸	2800	
C ₂ H ₂	C1s	104.6	40	105 ^{79,80}
C ₂ H ₄	C1s	45.1	94	
C ₂ H ₆	C1s	15.8	260	

保たれていると結論した。最近 Cederbaum のグループは共鳴軟 X 線吸収後の蛍光過程に関する理論的な研究を報告しており、等核 2 原子分子の内殻励起後の共鳴蛍光に関して光学的な遷移則が成立することを述べている⁸²。また、多原子分子の共鳴 X 線発光過程においては、振電相互作用により光学的な選択則の破れを生じる可能性を理論的に示している^{82,83}。つまり注意すべきことは、この共鳴蛍光過程において光学的な遷移則の破れを引き起こすのは本質的には振電相互作用であり、内殻空孔の局在化はその 1 つの解釈にすぎないことである。

King らにより、1s 軌道の $g-u$ 分裂幅と寿命幅の比 $\tau_{\text{lifetime}}/\tau_{\text{hopping}}$ から局在の程度に関する情報が得られることが提案されている⁹。ここで、 $\tau_{\text{hopping}} \equiv -h/\Delta E$ は $1\sigma_g$ 軌道空孔と $1\sigma_u$ 軌道空孔の状態間に関する hopping time を特徴付ける量であり、1s 軌道が構成する 2 つの分子軌道のエネルギー差が ΔE である。また、 τ_{lifetime} は空孔状態の寿命を表している。 ΔE を実験的に観測することは困難な場合が多く、理論計算の値^{84,85} が参考にされることが多い。最近では、比較的分裂幅が大きい分子 (C₂H₂, N₂) については、高分解能の光電子スペクトルによりその分裂幅が実験的に得られている。この評価法からは、寿命の間に内殻空孔の飛び移りはほとんど起こらないといえる。

これまで、局在化 (localize) しているのか非局在化 (delocalize) しているのかという議論がなされてきた。内殻ホールが空間的に局在していることは間違いない。したがって、明確な議論のためには、symmetry-adapted 表現と localized 表現のどちらがより適した記述になるのかという言い方に変えたほうがよいであろう。吸収分光測定では symmetry-adapted 表現 + 振電相互作用がより明確な記述となり、コインシデンス計測では localized 表現に基づく時間依存記述が適切であると考えられる。

2.4.2 内殻励起分子に対する等価内殻近似 (ECM, $Z + 1$ 近似)

内殻励起・イオン化状態における価電子の状態を近似する方法として等価内殻モデル (equivalent core model: ECM) と呼ばれている方法がある^{3,86-88}。ECM は、ある原子番号 Z を持つ原子の内殻に局在した空孔が存在するとき、価電子は $Z + 1$ の原子核が存在する場を感じるに近似する考えである。つまり、内殻軌道はその原子核近傍に局在しているため、それより外側の電子は $[Z^+ + (1se^-)^2] \cong (Z - 2)q$ の作る場を感じている。内殻に空孔ができれば $[Z^+ + (1se^-)^1] \cong (Z - 1)q$ の場を感じることになるので、この場を $[(Z + 1)^+ + (1se^-)^2] \cong (Z - 1)q$ と近似してしまうのである。このため $Z + 1$ 近似とも呼ばれる。例えば、CO 分子の C 1s イオン化状態の価電子分布は NO^+ 分子イオンと近似する方法である。そして、CO 分子の炭素 K 殻励起状態の電子準位は NO^+ 分子イオンの空軌道準位で近似される。この近似によると、 N_2 分子の N 1s イオン化状態も NO^+ 分子イオンに近似できることになる。実際、CO および N_2 分子の基底状態の結合距離の違いに基づく効果 (スペクトルには振動構造となって現れる) を除いて、これらの内殻スペクトルは基本的に似ている。対応する $Z + 1$ 近似種の電子状態がよく調べられているときには、 $Z + 1$ 近似は実験結果を解釈するとき有効な近似として用いることができる。

しかし、最近の高分解能の内殻励起スペクトルの研究により、単純に ECM の考えが成立しない場合がいくつか報告されている⁸⁹⁻⁹¹。ECM 近似の適用限界は 1976 年に Schwarz により指摘されており⁹⁸、大きく 3 つの効果、幾何構造の効果・交換相互作用の効果・Rydberg-原子価性混合の効果に分類できる。

幾何構造の違いのため、実験的に得られる内殻励起に関する項値を $Z + 1$ 近似種に関するイオン化エネルギー・項値に直接対応させることができないことがある。これを幾何構造の効果と呼ぶ。例えば、 CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態は ECM に基づくと NO_2 分子に近似できる。しかし、基底状態の NO_2 分子は屈曲構造を持つため、 NO_2 分子の最外殻電子のイオン化エネルギーは CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態における最安定構造から π^* 電子を取り除くのに必要なエネルギーと対応している。つまり、実験的に決定される CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起に関する項値は、 NO_2 分子の最外殻電子のイオン化エネルギーに直接対応させることができなくなる。

ECM では内殻電子をあらわに考慮していない。つまり、内殻電子と励起された電子との間のスピンに基づく交換相互作用が無視されている。しかし、実際にはこの交換相互作用が存在し、無視できない場合も報告されている⁹¹。これを交換相互作用の効果と呼ぶ。例として、再び CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起について考える。直線構造を持つ NO_2 分子の最外殻電子のイオン化エネルギーと CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起に関する項値は、量子化学的な表記法により近似的に次のように表すことができる。

$$\text{NO}_2(\text{直線構造})^2\Pi_u \langle \pi^* | -7/r | \pi^* \rangle + 2\mathbf{J}_{\pi^*,1s} - \mathbf{K}_{\pi^*,1s} + \sum_{n \neq \pi^*}^{\text{occ.}} (2\mathbf{J}_{\pi^*,n} - \mathbf{K}_{\pi^*,n}) \quad (11)$$

$$\text{CO}_2\text{C}1s \rightarrow \pi^* {}^1\Pi_u \langle \pi^* | -6/r | \pi^* \rangle + \mathbf{J}_{\pi^*,1s} - \mathbf{K}_{\pi^*,1s} + \sum_{n \neq \pi^*}^{\text{occ.}} (2\mathbf{J}_{\pi^*,n} - \mathbf{K}_{\pi^*,n}) \quad (12)$$

ここで、 \mathbf{J} と \mathbf{K} はそれぞれ Coulomb 積分と交換積分を表している。直線構造を持つ基底状態の NO_2 分子の分子軌道と π^* 励起状態の CO_2 分子の分子軌道が完全に等しいと仮定したとしても、項値は $\langle \pi^* | 1/r | \pi^* \rangle - \mathbf{J}_{\pi^*,1s} + \mathbf{K}_{\pi^*,1s}$ だけの差が生じる。一般的に $\langle \pi^* | 1/r | \pi^* \rangle - \mathbf{J}_{\pi^*,1s}$ は小さな値となるが、なお交換相互作用による $2\mathbf{K}_{\pi^*,1s}$ だけの差が存在していることになる。

ある内殻励起状態において Rydberg-原子価性混合が起こることにより、ECM が適用できなくなることがある。これを Rydberg-原子価性混合の効果と呼ぶ。Rydberg-原子価性混合は分子の個性を強く反映するため、統一的に ECM の妥当性を考察することはできない。

2.5 内殻励起分子の脱励起過程

内殻光電離で生成した内殻ホールは価電子によって埋められ、余分なエネルギーで他の価電子が電離される。この Auger 崩壊の寿命は $\sim 10\text{fs}$ 程度である。したがって、光吸収スペクトル・光電子スペクトルはその寿命によるスペクトルの広がりを持つ。内殻ホールの寿命は表 2 に示した。

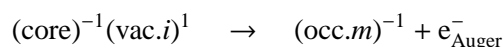
内殻空孔が形成された状態は不安定であり、 10 fs 程度の寿命しか持たない。内殻励起後の脱励起過程は輻射過程である X 線放出過程と電子的緩和過程である Auger 過程とに分類できる。一般的にこれら 2 つの過程は競合し、Auger 過程の速さは原子番号 (Z) 依存性が小さいのに対して、X 線放出の速さは Z^4 に比例する。 $Z \leq 20$ の元素の内殻 (K 殻) 空孔状態からの X 線放出過程の分岐比は 0.2 以下であり、Auger 過程が支配的である。

2.5.1 Auger 過程の分類

内殻空孔状態から起こる Auger 過程を 1 電子軌道の考え方で捉えると、外殻の電子が空孔に落ち、そのエネルギーを受けた他の電子が放出される過程であると説明できる。内殻空孔が形成される光吸収過程と Auger 過程を分離して 2 段階の過程により説明される場合が多いが、本質的には 1 つながりの過程であることは注意が必要である。

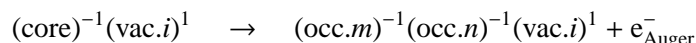
内殻空孔状態がイオン化状態であるか中性励起状態であるか、Auger 過程に関与する軌道がどの軌道であるか、また放出される電子が 1 つであるか 2 つであるかなどにより Auger 過程は分類される⁹²。このような分類は、終状態であるイオン化状態の違いを議論するとき有用である。内殻イオン化状態から Auger 過程が起こることを normal Auger 過程、中性の共鳴内殻励起状態から Auger 過程が起こることを共鳴 Auger 過程と呼び、区別している。単純には normal Auger 過程により 2 価のイオン化状態が、共鳴 Auger 過程により 1 価のイオン化状態が形成される。以下では、共鳴 Auger 過程のより細かな分類について記述する。

内殻励起による励起先の軌道が Auger 過程に参加する過程は参与型 Auger 過程 (participant Auger) と呼ばれる。電子配置の変化により表現すると次のように表すことができる。



ここでは、内殻軌道を core、励起先となる空軌道を vac. i 、基底状態における占有軌道を occ. m と表している。参与型 Auger 過程の終状態は、occ. m 軌道の電子を直接イオン化したときの終状態

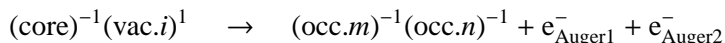
と同じである。一方、励起先の軌道 $\text{vac. } i$ が直接 Auger 過程に参加しない場合は傍観型 Auger 過程 (spectator Auger) と呼ばれる。この過程を参与型 Auger 過程の場合と同様に表すと次のようになる。



終状態は 2 空孔 1 電子型の電子配置を持つ 1 価イオン化状態である。傍観型 Auger 過程の終状態は、光イオン化過程において外殻電子も同時に励起される過程の終状態 (shake-up イオン化状態) と同じになる。また、光イオン化における shake-up および shake-down 現象と類似した共鳴 Auger 過程も起こり得る。vac. i 軌道より軌道エネルギーが高い軌道を vac. j 、低い軌道を vac. k と表すと、shake-up Auger および shake-down Auger 過程はそれぞれ次のように表すことができる。



さらに、shake-off Auger 過程と呼ぶこともできる 2 重 Auger (double Auger) 過程も起こる。



この場合、中性の内殻励起状態を経由して 2 価のイオン化状態が形成される。実際には、3 重以上の Auger 過程の寄与も無視できず、3 価以上のイオン化状態を経て解離したと考えられる解離イオンが観測されている。

以降の議論と関係している重要なことは、共鳴内殻励起後に安定な 1 価イオン化状態だけでなく、励起された 1 価イオン化状態および 2 価、それ以上の多価イオン化状態が形成されることである。Auger 崩壊後の終状態では結合に関与する 2 つの電子が失われ、2 空孔 1 電子型のイオン化状態ではさらに反結合的あるいは結合に関与しない軌道の電子が 1 つ増えることになる。したがって、Auger 過程後のほとんどの終状態では解離性が強く、クーロン爆発的な解離が起こることになる。

2.5.2 内殻励起後の解離ダイナミクス

Auger 崩壊で生成する二価イオン状態はクーロン反発によって解離性のポテンシャルを持つ。したがって、内殻光電離から解離までの時間 ($\sim 10\text{fs}$) は、分子回転周期 ($\sim 10\text{ps}$) と比べ十分に速い。その結果、解離イオンの放出方向は光電離時の分子配向を保持している。この特徴を利用して、角度分解解離イオン収量スペクトル (ARPIS) から、電子状態の対称性を分離した光吸収スペクトルを得ることができる^{38,93-97}。また、光電子の角度分布を、特定の方向に放出された解離イオンと同時に計測で測定することにより、分子座標系における光電子の角度分布 (MFPAD) を得ることができる²。

2.5.3 サイト選択的解離の可能性

内殻励起では局在化した励起状態が形成され、その後の解離過程では原子サイト選択的解離反応が起こる可能性がある。つまり、局在化した内殻空孔を持つ分子は Auger 崩壊の際にその空孔近傍

に広がった結合性の価電子を放出し、空孔のまわりの結合が切断される可能性がある。このような分子の原子サイト選択的解離は $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 分子の炭素 K 殻励起に関して 1983 年に Eberhardt らにより示された⁹⁹。その後、原子サイト選択的解離反応が起きたという報告がいくつかあるが、その ϕ 選択性 ϵ はそれ程高いものではない。最近、茅根らにより¹⁰⁰ ポリメチレンメタクリレート薄膜に関して比較的はっきりとした ϕ 選択的 ϵ な解離イオン放出が見出され、再び注目が集まっている¹⁰¹。

別の観点からの研究として、内殻励起から直接解離を引き起こすのか、Auger 崩壊後に解離するのかが注目されている。多くの分子では Auger 崩壊後に解離することがわかっている。しかし、 SiH_4 分子の内殻励起状態 $1t_2 \rightarrow \pi^*$ 後の緩和では、共鳴 Auger 過程が必ずしも速いわけではなく、内殻ホールを保持した状態で直接解離が起こり、続いて解離生成した内殻励起状態にある Si^+H_3 励起分子の自動イオン化が起こるといった緩和機構を de Souza らが提案している¹⁰²。Menzel らは HCl および DCl , Cl_2 分子の $2p \rightarrow \pi^*$ 励起後の Auger スペクトルを比較した研究を発表しており、換算質量が小さい分子ほど ϕ 原子的 ϵ Auger 遷移が起こる確率が高くなる結果を得ている¹⁰³。内殻励起状態のポテンシャル曲面上で解離しつつある構造において Auger 遷移が起きることを考慮する必要がある。そのような過程の研究が、理論的・実験的に進められている。

解離過程を研究する上で、放出される解離種の運動エネルギーに着目した研究がある。Morin とその共同研究者ら^{104,105} は、新たに開発された光電子-光イオン-光イオン同時計測法 (photoelectron-photoion-photoion coincidence; PEPICO) を用いて、 N_2O 分子に対して末端および中心の窒素 K 殻を選択的に励起した後の 3 体解離を観測している。そして、末端 $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起では Auger 崩壊前に強い屈曲する方向への力が分子に加えられ、Auger 崩壊後の 3 体解離過程において各原子に解離的な力がさらに加えられることを報告している。解離イオンの運動エネルギーは励起状態における分子軸直交方向に掛かる力だけでなく、Auger 崩壊後の解離性状態からのさらなる力にも支配されている。したがって、解離イオンの運動エネルギーの情報だけでは、解離ダイナミクスを議論するには不十分である。

直線分子の解離ダイナミクスの研究では、内殻励起後の解離過程において直線形を保ったまま解離が起きるのか、分子が屈曲してからあるいは屈曲しつつ解離が起こるのかが重要な問題¹⁰⁶ の 1 つである。このような、問題を解決するためには解離イオンの角度分布の情報を直接的に得る必要がある。次に述べる角度分解イオン収量法は、解離イオンの角度分布の情報を得ることができる 1 つの方法である。

3 基本分子の内殻励起振電状態の研究

3.1 角度分解光イオン収量法の原理と実験法

直線偏光性を有する放射光により分子を内殻励起した後に放出される解離イオンが異方的な角度分布を示すことに基づき、励起電子状態の対称性がいくつかの研究グループにより議論されている^{53,89,91,108-113}。これは、直線偏光した光で分子を励起した場合、光吸収の強度は励起光の電気ベクトルに対する分子軸の向きに依存する現象を利用している。原理は R. Zare¹¹⁴ および R. Bersohn

ら¹¹⁵、G. E. Busch と K. R. Wilson¹¹⁶ により示された、直線偏光により励起された分子が解離するとき解離種の角度分布を測定することにより対称性を識別できるとする方法と同じである。この考えはイオン化状態においても成立することが J. L. Dehmer と D. Dill により示されている¹¹⁷。

直線偏光性を有する光を 2 原子分子が吸収するとき、分子軸に対する光吸収の異方性が生じる。もし、解離までの時間 (解離軸方向に沿った分子振動の時間スケールと考えることができる) が分子の回転周期 $\tau_{\text{rot}} \sim 10^{-10}$ s より充分短かければ、光を吸収した分子から解離性ポテンシャル曲線に沿って放出される解離イオンの角度分布は、光吸収時の励起分子の配向、つまり光吸収の異方性を反映する。これは、axial recoil 機構と呼ばれている¹¹⁴。ここで、励起双極子モーメントを μ 、励起光の電気ベクトルを ϵ とする。電気ベクトルの方向に対して解離種が観測される角度を θ と表したとき、解離種収量の角度分布 $f(\theta)$ は光吸収の確率 $|\mu \cdot \epsilon|^2$ に比例するから、 μ が分子軸に平行のとき (平行遷移) は $f(\theta) \propto \cos^2 \theta$ 分布となり、一方 μ が分子軸に垂直のとき (垂直遷移) は $f(\theta) \propto \sin^2 \theta$ 分布となる。

axial recoil 機構は、内殻光吸収後の解離過程に対しても適用できる。解離性の状態へと Auger 崩壊するまでの時間は非常に短く ($\tau_{\text{Auger}} \approx 10^{-14}$ s)、解離に要する時間と同程度 ($\tau_{\text{diss}} \approx 10^{-14}$ s) だからである。このような原理に基づき、2 原子分子に関して axial recoil 機構に基づく新しい分光学的手法である角度分解イオン収量スペクトルが開発された^{112,113}。 $\Delta\Lambda = 0$ (例えば $\Sigma \leftarrow \Sigma$, $\Pi \leftarrow \Pi$) の遷移に関して解離イオンは励起光の電気ベクトルに対して平行方向 (0° 方向) に観測され、 $\Delta\Lambda = \pm 1$ (例えば $\Pi \leftarrow \Sigma$, $\Sigma \leftarrow \Pi$, $\Delta \leftarrow \Pi$) の遷移に関して解離イオンは垂直方向 (90° 方向) に観測される。このため、角度分解イオン収量スペクトルを ϕ 対称性分離 ϵ 分光と呼んでいる。

x, y, z 軸の単位ベクトルを $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ とすれば、 μ と ϵ は次の式で表される。ここで直線偏光性を持つ励起光は x 軸方向から入射しているものとする。

$$\begin{aligned}\mu &= \sin \chi \cdot \cos \phi \cdot \mathbf{i} + \sin \chi \cdot \sin \phi \cdot \mathbf{j} + \cos \chi \cdot \mathbf{k} \\ \epsilon &= -\sin \theta \cdot \mathbf{j} + \cos \theta \cdot \mathbf{k}\end{aligned}\quad (13)$$

z 軸上に検出器があるとして ϕ に関して積分すると、次の式ようになる。

$$\begin{aligned}f(\theta) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} |\mu \cdot \epsilon|^2 d\phi \\ &= \frac{1}{4\pi} [1 + 2 \cdot P_2(\cos \chi) \cdot P_2(\cos \theta)]\end{aligned}\quad (14)$$

ここで P_2 は 2 次の Legendre 関数を表しており、 $P_2(\cos \theta) = (3 \cdot \cos^2 \theta - 1)/2$ である。そして、 $P_2(\cos \theta)$ に関する係数項 $2 \cdot P_2(\cos \chi)$ を β と表すことにすると次の式ようになる。

$$\begin{aligned}f(\theta) &= \frac{1}{4\pi} [1 + \beta \cdot P_2(\cos \theta)] \\ \beta &= 2 \cdot P_2(\cos \chi)\end{aligned}\quad (15)$$

ここで、 β は解離イオン放出の異方性パラメータと呼ばれている。実験的に解離イオン放出の異方性パラメータを求めることができたとすれば、 β の値を算出することにより、励起電子状態の対称性の情報が得られる。ここで重要なことは、解離種の角度分布は異方性パラメータにより特徴付け

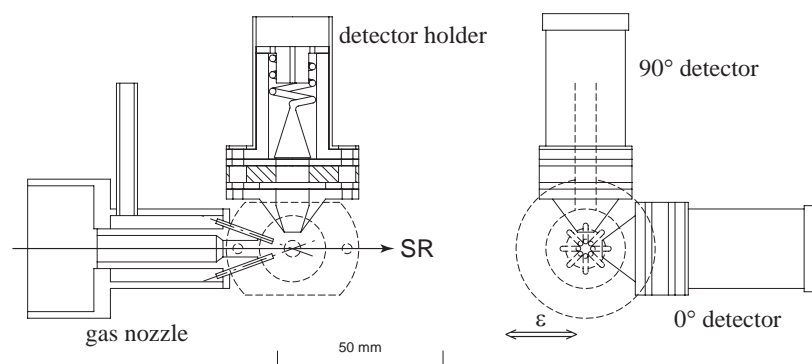


図2 実験に用いた検出器の模式図

られており、原理的にはあらわに全角度分布を測定しなくとも、励起光の偏光面に対して2つの角度、 0° 方向と 90° 方向での解離種の収量 ($f(0^\circ)$ および $f(90^\circ)$) を測定すれば $f(\theta)$ が決定されることになる(ただし、 0° 方向と 90° 方向での検出効率を一致させる必要がある)。したがって、 0° 方向と 90° 方向の解離種収量を波長掃引しながら記録することにより、多原子分子に対しても対称性の情報を含んだスペクトルが得られる可能性がある。

内殻励起後に放出される解離イオン放出の異方性に関する初期の研究¹⁰⁸⁻¹¹⁰では、飛行時間型質量分析器が実験に用いられ、観測された飛行時間 (TOF) スペクトルの形状から異方性が解析されている。この方法は、解離イオン種の選別および解離ダイナミクスの検討に適しているが、それぞれのエネルギー位置で TOF スペクトルを測定する必要があるため分光学的情報を得る方法としては手間がかかる。そこで、電気ベクトルに対してある特定の角度に検出器を置き、内殻励起後に生成される解離イオンの強度を波長掃引しながら測定する方法が提案された^{53,89,91,111-113}。この方法により、2原子分子に関して内殻励起電子状態の対称性を分離したスペクトルを得ることができる。

図2に示したように、ARPIS スペクトルの測定には2台のチャンネルトロン検出器を用いて測定した。単色化された放射光と試料ガスの衝突領域から放出される解離イオンの収量を、波長掃引しながら記録することにより ARPIS スペクトルを得た。

内殻励起領域において角度分解した解離種収量測定法を適用したとき、価電子励起領域に適用したとき¹¹⁴⁻¹¹⁶と大きく異なる点がある。価電子励起領域では、励起された状態が解離性の状態(直接解離だけでなく前期解離状態も含む)であるとき角度分解した解離種収量測定法は有効であるが、非解離性の状態には直接適用できない。これに対して、内殻励起状態に適用したときには、励起・イオン化状態が直接解離性でないとしても、非常に速い電子的緩和過程である Auger 過程により解離性の1価あるいは2価、それ以上の多価イオン化状態へと崩壊する。このため、分光手法として適用範囲が広い^{118,119}。

分子の価電子励起状態では、この手法は前期解離状態の寿命を測定する方法として拡張されている¹¹⁵。これは、前期解離の寿命が分子の回転周期と競合し得る時間領域にあることを利用した研究である。一方、内殻励起状態にこの手法を適用したとき、分子振動の速度はイオン解離や Auger 崩壊の速度と競合し得る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のかが議論できる可能性がある。さらに、強調した言い方にすれば、「振動モード分離分光」が可能である。

3.2 非直線分子への適用

直線形以外の対称性の高い分子に ARPIS 法を適用した研究例を紹介する。ここでは、硫黄を含む分子についての結果を対象とする。ここでは、角度分解イオン収量法の対象を硫黄 K 殻励起状態に拡張するとともに、解離イオンの角度分布から非直線形の多原子分子の内殻励起状態の電子構造に関する知見を得る方法を探る。

3.2.1 実験法

高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 BL-2A^{120,121} において SO₂ 分子の S 1s 励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを測定した。角度分解イオン収量スペクトルは上述した方法により測定した。偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角のため、2 原子分子に関して報告してきたような対称性を分離したスペクトルを直接得ることはできない。そこで、SO₂ 分子の S 1s → 3b₁^{*}(π^{*}) ピークに関して完全に対称性が分離されたスペクトルとなるように分離度が低下する割合を決定し、それぞれのスペクトルに対して補正を行った。これは、解離パターン (2 体解離か 3 体解離か) によらず SO₂ 分子の S 1s → 3b₁^{*} 励起後の解離イオンは 90° 方向には観測されるが 0° 方向には観測されないことを利用している。励起エネルギーの更正是、SF₆ 分子に関するスペクトルを同様にして測定し、S 1s → 6t_{1u}^{*} 励起に基づくピークを基準にして行った¹²²。さらに、2475 ~ 2481 eV の領域については、阻止電場を 0 ~ +12 V の範囲で変えた条件で角度分解イオン収量スペクトルを測定し、それぞれのスペクトルから見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を求めた。

3.2.2 C_{2v} 点群分子: SO₂ 分子の例

SO₂ 分子の硫黄 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを測定し、励起電子状態の対称性を実験的に決定できることを示す。そして、SO₂ 分子の内殻励起後の解離過程では、3 体解離の寄与が解離イオン放出の異方性パラメータに大きく反映されることを議論する。SO₂ 分子の内殻励起後に主に SO⁺ および S⁺, O⁺ イオンが放出されると予想され、これらの質量の差は運動エネルギー分配に反映される。このため、Kim らが H₂O 分子の内殻励起後に放出される H⁺ イオンの選別を行った¹¹³ ように、阻止電場により検出する解離イオンの運動エネルギーを制限することにより、比較的容易に解離イオン種の選別ができる可能性がある。

SO₂ 分子の基底状態における電子配置は次のように表すことができる。分子軌道には硫黄原子の 3d 軌道が関与するので、拡張された空軌道を考慮する必要がある。

SO₂ : 1a₁(S1s)² [1b₂, 2a₁](O1s)⁴ 3a₁(S2s)² [2b₂, 1b₁, 4a₁](S2p)⁶ 内殻軌道
5a₁²3b₂²6a₁²7a₁²4b₂²2b₁²5b₂²1a₂²8a₁² 価電子軌道
3b₁^{*0}6b₂^{*0}9a₁^{*0} 最小基底を考慮した空軌道

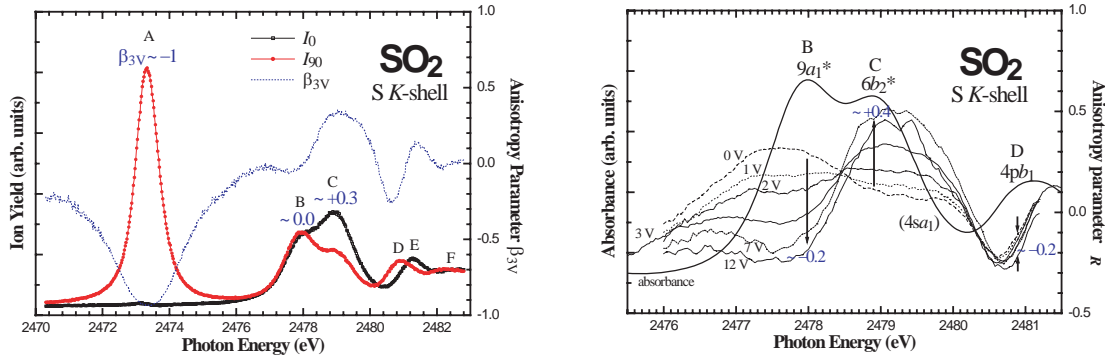


図3 SO₂分子の硫黄K殻ARPISスペクトル。左にチャンネルトロンの前段に+3Vの阻止電場を掛けた条件で測定したイオン化しきい値以下の領域の角度分解イオン収量スペクトルを示している。一方、右にS1s → 9a₁^{*}および6b₂^{*}原子価性励起状態領域の見かけの異方性パラメータの阻止電場依存性を示している。9a₁^{*}および6b₂^{*}原子価性励起に基づくピークに関する異方性パラメータβ_{obsd}は阻止電場を大きくしていくと矢印の方向に大きく変化する。4pa₁Rydberg励起に基づくピークに関しては阻止電場を変化させてもβ_{obsd}はほぼ一定である。

4b₁⁰10a₁⁰7b₂⁰11a₁⁰12a₁⁰S 3d軌道を考慮した空軌道

基底状態におけるO-S-Oの結合角は119.33°である。内殻励起後に基底状態の安定構造が保たれたまま2体解離が起きると近似すると、3つの原子価性励起状態の解離イオンの異方性パラメータβはそれぞれβ=1(3b₁^{*}), 0.24(9a₁^{*}), +1.24(6b₂^{*})となる。しかしながら、直線3原子分子の場合と異なり、3体解離の影響が強く異方性パラメータに反映されるため問題が複雑になる。つまり、安定構造が保たれたまま3体解離が起きるとすると、S⁺イオンだけに注目した異方性パラメータはβ(S⁺)=−1(3b₁^{*}), +2(9a₁^{*}), −1(6b₂^{*})となる。一方、O⁺イオンだけに注目した異方性パラメータはβ(O⁺)=1(3b₁^{*}), 0.24(9a₁^{*}), +1.24(6b₂^{*})であり、内殻励起後の解離イオンを選別しなければ電子状態の対称性の情報が得られない可能性がある。今回の実験では比較的容易に行うことができる阻止電場法によりO⁺解離イオンを選別することを試みた。

#1 SF₆分子のS 1s → 6t_{1u}ピークを基準に補正した#2 阻止電場+3Vの条件により得られた値#3 S. Bodeur and J. M. Esteve¹²³より

ピークAより高エネルギー側には、2477.99 eV(ピークB)と2478.87 eV(ピークC)に極大が存在する。ピークBとCの解離イオンの角度分布は大きく異なり、阻止電場+3Vの条件におけるそれぞれの見かけの異方性パラメータβ_{3V}は−0.02と+0.28となっている。これらの値は、2体解離から予想される異方性パラメータの値と大きく異なっている。このことは、阻止電場+3Vの条件では3体解離を通じて放出された解離イオンの寄与を無視できないことを意味している。そこで、阻止電場の大きさを0, +1, +2, +3, +7, +12Vとした条件においてそれぞれ角度分解イオン収量スペクトル測定し、ピークBとCにおける見かけの異方性パラメータは阻止電場に強く依存することを明らかにした。

基底状態の構造を反映して解離が起きることを仮定すると、2体解離が起きたときO⁺イオンお

表 4 SO₂ 分子の硫黄 K 殻励起スペクトルに対する帰属

ラベル	エネルギー位置#1	obsd#2	項値	(n*)	帰属	Bodeur, Esteva	Sze et al.
A	2473.33	0.86	10.4	(1.1)	3b ₁ [*]	3b1	3b1
B	2477.99	+0.32	5.8	(1.5)	9a ₁ [*]	9a1	9a1
C	2478.87	+0.16	4.8	(1.7)	6b ₂ [*] (4sa1)	6b2 + 4s, 4pa1	6b2 + 4sa1
D	2480.89	0.24	2.8	(2.2)	4pb1		
E	2481.28	+0.14	2.4	(2.4)	4pb2	Ryd.	4pb2
F	2482.21	+0.07	1.5	(3.0)	5p, 3d	Ryd.	3da1
I.P.	2483.7#3						

表 5 見かけの異方性パラメータの阻止電場依存性

	位置 [eV]	0 V	1 V	2 V	3 V	7 V	12 V	帰属	予想値
peak B	2477.99	+0.30	+0.19	+0.11	-0.01	-0.10	-0.19	9a ₁ [*]	-0.24
peak C	2478.87	+0.12	+0.14	+0.21	+0.32	+0.46	+0.39	6b ₂ [*]	+1.24
peak D	2490.89	-0.11	-0.11	-0.13	-0.15	-0.16	-0.21	4pb ₁	-1.00

よび SO⁺ イオンの持つ運動エネルギーの比は $KE(O^+) : KE(SO^+) \approx 3 : 1$ 、また 3 体解離が起きたとき O⁺ イオンおよび S⁺ イオンの持つ運動エネルギーの比は $KE(O^+) : KE(S^+) \approx 2 : 1$ となる。運動エネルギーの大きさを直接評価することはできないけれども、O⁺ イオンは相対的に大きな運動エネルギーを持って放出されると予想される。したがって、大きな阻止電場を掛けて測定したとき、検出される解離イオンは主に O⁺ イオンであり、S⁺ および SO⁺ イオンの寄与は小さい。O⁺ イオンに注目した見かけの異方性パラメータは、解離パターンに依存しない。したがって、+12 V の条件で測定した見かけの異方性パラメータから、励起電子状態の対称性が決定できる可能性がある。

ピーク B と C に関する阻止電場 +12 V の条件で求めた見かけの異方性パラメータ β_{12V} は、それぞれ -0.19 と +0.39 である。この結果を予測値と比較することにより、ピーク B は 9a₁^{*} 励起状態、ピーク C は 6b₂^{*} 励起状態に帰属できる。

ピーク C に関する異方性パラメータ β_{12V} の値 +0.39 は O⁺ イオンに関して予想される +1.24 の値と大きなずれを示している。そして、ピーク C に関する半値全幅は約 1.36 eV であり、ピーク B に関する半値全幅 (約 1.11 eV) より大きい。この要因として 2 つの可能性が考えられる。1 つはピーク C に異なる対称性を持つ他の電子状態が重なっていることである。ピーク C の項値が 1.7 eV であることから、4sa₁ Rydberg 励起状態が高エネルギー側に重なっている可能性が高い。もう 1 つの可能性は、6b₂^{*} 励起状態の安定結合角は基底状態から大きく変化するため、変角振動の影響

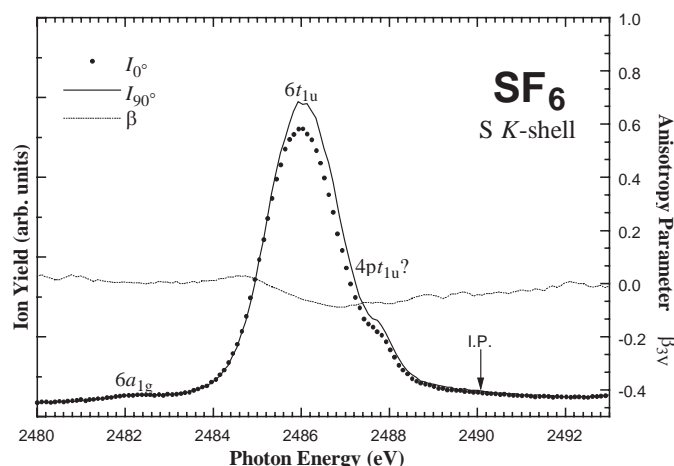


図4 SF₆分子の硫黄K殻ARPISスペクトル。

が解離イオンの角度分布に現れていることである。

より高エネルギー側に2つの構造DとEが存在することが確認できる。これらの構造は従来の吸収スペクトル[6,10]では識別することが困難な構造である。構造Dは90°方向に強く観測されており、ピーク極大位置で評価した見かけの異方性パラメータ β_{3V} の値は約-0.11である。また、2つの原子価性励起状態(構造BとC)と異なり、阻止電場の大きさを変えた測定においても β_{obsd} の値はほぼ一定である。これらの結果から、構造Dは主に $4p_{b_1}$ Rydberg 励起状態の寄与に基づくといえる。つまり、阻止電場に依らず β_{obsd} の値が一定であることは、面外遷移である b_1 対称性を持つ励起に基づくことを示している。 β_{obsd} が予想値-1から大きくずれているのは、周囲の構造(BおよびC, E, F)の寄与があるためである。

SO₂分子の硫黄K殻領域の吸収スペクトルとARPISスペクトルを測定した。屈曲3原子分子の内殻励起状態の対称性を実験的に決定するためには、解離イオン種を選別した上でARPISスペクトルを測定することが必要であることが明らかになった。SO₂分子のように放出される解離イオン種の質量が互いに大きく異なる時、阻止電場により解離イオン種をある程度選別することができる可能性を示すことができた。そして、この手法により $S\ 1s \rightarrow 9a_1^*$ および $6b_2^*$ 原子価性励起状態を実験的に識別することができた。

3.2.3 O_h 点群分子: SF₆分子の例

ここでは、球対称分子にARPIS法を適用したとき、どのような情報が得られるのかを紹介する。

図4にSF₆分子の硫黄K殻領域におけるARPISスペクトルを示している。もしイオン化しきい値以下においても等方的に光吸収が起きるのであれば、SF₆の硫黄K殻励起後に放出される解離イオンは等方的になるはずである。しかし今回のスペクトルでは、異方性を示すスペクトル構造がある。

最も低エネルギー側2482.1 eVに弱いピークAが観測されている。光学的禁制の $S\ 1s \rightarrow 6a_{1g}^*$ 遷移が振電的に誘起された状態に帰属できる。これまでの研究においてもこの構造は観測されてお

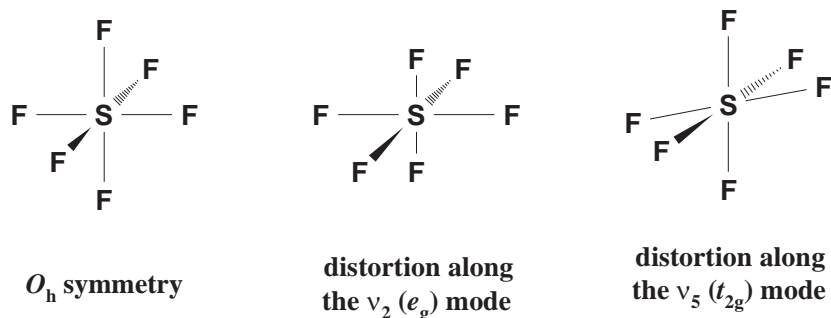


図5 SF₆分子のJahn-Teller歪と振動モード。

り、その帰属に関しても一致している。

ピーク A に強度を与えている状態は近接する強い $6t_{1u}^*$ 状態である可能性が非常に高い。強度を貸している状態が $S1s \rightarrow 6t_{1u}^*$ ($1T_{1u}$) 励起状態であるならば、対称性を考慮することにより t_{1u} モードを通じて $6a_{1g}^*$ ($1A_{1g}$) 励起状態に結合しているはずである ($1A_{1g} \times t_{1u} \times 1T_{1u} \supset 1A_{1g}$)。

振電結合によりある方向に励起双極子モーメントが誘起されるため、光吸収の異方性が生じているはずである。今回の実験精度の範囲で $S1s \rightarrow 6a_{1g}^*$ 励起後の解離イオンの角度分布は等方的である。この結果は、励起後の S-F 軸結合している振動モードが ν_3 (3重縮重伸縮) モードである可能性が高いことを示している。もし ν_3 モードが $6a_{1g}^*$ 励起状態に結合しているのであれば、結合長が変化した S-F 軸方向に遷移強度を持つことになる。これ以外の 2 つの軸方向は強度を持たない。つまり、歪みを起こす軸方向だけが強度を持つため、光吸収の異方性を生じているはずである。しかし、解離過程における 6 つの S-F 結合の切断される確率が等しいのであれば、解離イオン放出は等方的になる。このことは、実験結果と一致している。 ν_4 モード (3重縮重変角モード) も t_{1u} モードに属している。 ν_4 モードが $6a_{1g}^*$ 励起状態に結合しているのであれば、同様に光吸収の異方性を生じているはずである。この場合、遷移強度を持った軸方向に対する 4 つの S-F 軸のなす角度は変化する。もし 6 つの S-F 軸が等しい確率で切断されるのであれば、解離イオン放出は異方的に起こることになり、このことは実験結果と一致しない。

硫黄 K 殻領域のスペクトルに最も強く観測されているピーク B は $S1s \rightarrow 6t_{1u}^*$ 励起に帰属される。最も強く観測されていることは、このエネルギー領域で唯一の光学的許容な原子価性励起であることと矛盾していない。

2486.0 eV に観測される $S1s \rightarrow 6t_{1u}^*$ 励起における解離イオン放出は異方性を示しており、励起光の電気ベクトルに対して 0° 方向に観測されたイオン収量は 90° 方向のイオン収量より少ない。これは、光吸収の異方性があることを意味している。光吸収の異方性は、励起状態において Jahn-Teller 効果により安定分子構造が歪んでいることにより説明できる。対称性の議論から、 $6t_{1u}^*$ 励起における Jahn-Teller 歪みは 2重縮重伸縮モード (e_g 対称性) かあるいは 3重縮重変角モード (t_{2g} 対称性) を通じて起こる可能性があることがわかる。 e_g モードおよび t_{2g} モードに沿った歪み

は、 O_h 対称性からそれぞれ D_{4h} および D_{2h} (あるいは D_{3d}) への対称性の低下を引き起こす。このような歪みを通じて $6t_{1u}^*$ 軌道に d 軌道成分が混合し、歪みを起こした状態における遷移双極子モーメントは小さくなる。したがって、光吸収の異方性が生じていると考えられる。

解離イオンの角度分布の異方性が生じる機構は、光吸収の異方性を示すだけでは不十分である。もし t_{2g} モードが Jahn-Teller 歪みに関係しているのであれば、解離イオンの角度分布は異方的になる可能性がある。なぜなら、減少した遷移双極子モーメントの方向に対して S-F 結合は曲がるためである。一方、もし e_g モードが歪みに関係しているのであれば、S-F 結合間の角度あるいは S-F 結合と減少した遷移双極子モーメントの方向の間の角度はともに変化しない。もし、 e_g モードに沿った Jahn-Teller 歪みが支配的であるのなら、解離イオン放出の異方性は他のメカニズムにより説明されなくてはならない。例えば、結合が切断される確率は励起状態における S-F 結合距離に依存し、長くなった結合が切断され易いというメカニズムが考えられる。フラグメントイオンの質量分析の結果を援用すると、 e_g モードと結合しているよりもむしろ t_{2g} モードと結合している可能性が高いと結論できる。

Jahn-Teller 歪みを通じて $S1s \rightarrow 6t_{1u}^*$ 励起の遷移強度を奪っている状態が存在するはずである。言い換えると、光学的禁制あるいは遷移強度をほとんど持たない状態が振電相互作用を通じて結合している。intensity borrowing 機構と同様な機構であるが、この場合は逆に強度を失わせる振電相互作用であると言える。 t_{2g} モードを通じて強度に影響を与える状態は t_{2g} 対称性の状態である。 $S1s \rightarrow t_{2g}^*$ 遷移は光学的禁制であるため、硫黄 K 殻領域の吸収スペクトルではほとんど観測されない。S2p スペクトルとの比較から、 $2t_{2g}^*$ 励起および $4e_g^*$ 励起状態が S1s イオン化しきい値の 3 eV および 15 eV 上周辺に存在している可能性がある。つまり、 $6t_{1u}^*$ 励起状態は近接する (7 eV 程度離れていることになる) 原子価性の $2t_{2g}^*$ 励起状態と振電相互作用を通じて強度を失っている。一方、 $4e_g^*$ 原子価性状態は $6t_{1u}^*$ 励起状態からエネルギー的に離れているため、 e_g モードを通じて相対的に弱くしか相互作用しないと予想される。これらのことは、今回の角度分解イオン収量スペクトルの解釈と矛盾していない。

4 分子の光電離ダイナミクスの基礎

分子の光電離ダイナミクスの研究では、光電離過程そのものに興味を持たれ、光電離部分断面積の励起エネルギー依存性とその機構が研究対象となっている。分子の光電離ダイナミクスに関する研究の多くは、原子に関する光電離ダイナミクスの研究の考え方を基にしている^{124,125}。原子の光電離ダイナミクスの研究において、チャンネル間相互作用・量子欠損解析・ポテンシャル障壁現象などの多くの鍵となる考えが発達してきている¹²⁶。しかし、分子の光電離過程を解明するためには、さらに基本となる考えや技術が必要となる。特に、多中心分子場の異方性および回転振電モード間の相互作用は、分子独自の重要な概念である。分子の光電離ダイナミクスに関して、1983年の時点では、J. Dehmer らによって以下の3段階に分類されている¹²⁴。

1. VUV から X 線領域までの幅広いエネルギー領域における光電離全断面積の測定。このア

プローチにより、分子の振動子強度分布に現れる現象の多様性についての考察がなされてきた。

2. 基本的な分子の光電離断面積スペクトルに現れる構造の詳細についての研究。具体的には、形状共鳴および Cooper 極小・自動イオン化共鳴状態がある。
3. シンクロトロン放射光源の技術的進展により可能となった、分子の 3 重微分断面積の測定。これは、励起波長・光電子エネルギー・光電子放出角を変数とした光電子の測定である。励起エネルギーを変え、電離チャンネルを分離し、角度分布測定をするような動的な情報を得ることが可能になる。

現在では光電離ダイナミクスの研究は、Dehmer らの分類を超えた段階に進展している。Dehmer および Dill が理論的な研究をおこなった空間配向分子からの光電子角度分布¹²⁸ (分子座標系における光電子の角度分布 MFPAD) がそれである^{2,66,129-137}。第 3 の段階における光電子の角度分布は、実験室系での光電子の角度分布 (LFPAD) であった。ランダムに配向した分子のアンサンブルである LFPAD は、非対称パラメータ β 1 つで表現され、光電離ダイナミクスに関する多くの情報はその中に畳み込まれている。一方、MFPAD を解析することによって、光電離のダイナミカルパラメータ (電気双極子遷移行列要素と位相差) を実験的に決定できる可能性がある。現在では MFPAD 測定は、分子の光電離ダイナミクスの研究に欠くことのできない研究手法となっている。

多様な分子の光電離ダイナミクスを統一的に理解することは、現在もなおその途上にある。最近になり発表されている総説的論文を紹介しておく。

1. SR + コインシデンス計測: 柳下明, 穂坂綱一, 足立純一, *J. Electron Spectrosc.* **142**, 295 (2005); T. Jahnke *et al.*, *J. Electron Spectrosc.* **141**, 229 (2004); D. Dowek *et al.*, *J. Electron Spectrosc.* **141**, 211 (2004); 上田潔 *J. Phys.* **B 36**, R1 (2003).
2. 形状共鳴: M. N. Piancastelli, *J. Electron. Spectrosc.* **100**, 167 (1999). [2].
3. レーザー: K. L. Reid, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **54**, 397 (2003).
4. 日本語: 伊藤健二, 放射光 **14**, 35 (2001); 繁政英治, 柳下明, 日本物理学会誌 **50**, 27 (1995).

4.1 電気双極子近似

電磁場のベクトルポテンシャル \mathbf{A} 、スカラーポテンシャル ϕ があるとき、水素原子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は以下の Schrödinger 方程式を満たす解で表される。

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\phi + V \right] \Psi \\
 &= \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}^2 - 2 \frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e}{c} \operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{c^2} \mathbf{p}^2 \right) + e\phi + V \right] \Psi \\
 &= \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}^2 - 2 \frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) + V \right] \Psi \quad (\operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \phi = 0, \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{c^2} \ll 1 \text{ とした。})
 \end{aligned} \tag{16}$$

ここで、 m は電子の質量、 \mathbf{p} は運動量演算子、 V はクーロンポテンシャルである。場に電荷や電流がなければ $\text{div } \mathbf{A} = 0, \phi = 0$ としても一般性を失わない。このハミルトニアンを非摂動部分 H_0 と摂動部分 H_1 に分離する。

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V \\ H_1 &= -\frac{e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{mc} \\ &= -\frac{eA_0\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}}{mc} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \frac{eA_0\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \mathbf{p}}{mc} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (17)$$

電磁場のベクトルポテンシャル \mathbf{A} を偏光ベクトル $\boldsymbol{\epsilon}$ と振幅 A_0 、位相項 $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ に分離した。 \mathbf{r} は電子の位置ベクトル、 \mathbf{k} は光子の運動量ベクトルである。この非摂動ハミルトニアン H_0 の固有値 ϵ_n 、固有関数 ϕ_n を用いて、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は以下のように表せる。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum a_n(t) e^{-i\frac{\epsilon_n t}{\hbar}} \phi_n(\mathbf{r}) \quad (18)$$

摂動ハミルトニアン H_1 による始状態 ϕ_i から終状態 ϕ_f への光学遷移の遷移行列要素は velocity form で、

$$D_{if} = \langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (19)$$

と書ける。式 (17) の第 1 項は光吸収に相当し、第 2 項は誘導放出に対応する。式 (19) の演算子中の位相項 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ を

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - 1/2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (20)$$

とマクローリン展開し、式 (20) の第一項で打ち切る近似が電気双極子近似である。つまり、 \mathbf{r} 依存性のない相互作用であり、ある時刻で電場中の電子は等しい影響を受けていると近似していることになる。したがって、光の進行方向に対する順方向・逆方向で対称である。

4.1.1 電気双極子近似の適用範囲

光電子の角度分布が電気双極子近似で表わせない現象は、古くは Wuileumier と Krause によって Kr の 3d 軌道¹³⁸、Ne の 2p 軌道¹³⁹ の光電子の角度分布で観測されている。近年、電気四重極子 (E2) や磁気双極子 (M1) の効果を考慮にいた光電子の角度分布に関する理論計算が行なわれるようになってきた¹⁴⁰⁻¹⁴⁴。E2 と M1 を考慮した光電子の角度分布は、電気双極子近似の非対称パラメータ β と非双極子パラメータ γ, δ で表現される。そして、Ar 1s、Kr 2s, 2p、Ne 2s, 2p、Kr 1s などの多くの原子で電気双極子近似の破れが精度良く測定されている¹⁴⁵⁻¹⁴⁸。電気双極子近似の破れの程度は波動関数の広がりや光の波長で決まるため、軽元素からなる分子の 1s イオン化閾値近傍では従来、電気双極子からのズレは小さく、非双極子パラメータ γ, δ が 0.1 よりも小さいとされてきた。最近、分子の光電離では、原子の光電離よりも光電子の角度分布に現れる電気双極子近似の破れが大きくなるという報告がなされた^{149, 150}。しかし、その実験結果には疑義が持たれている。

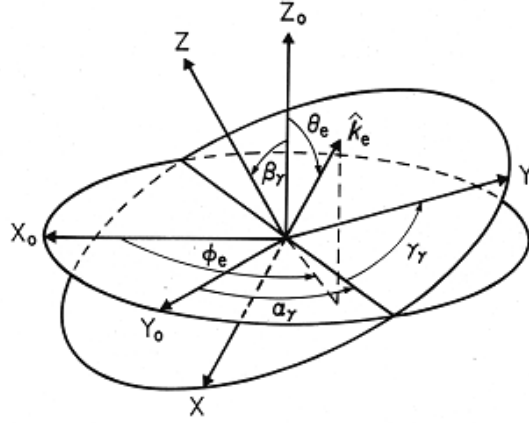


図6 分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ と光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の関係。回転 $\hat{R}_\gamma = \{\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma\}$ によって分子座標系から光座標系へ移される。

4.2 光電離ダイナミクスの記述

\mathbf{k} 方向の微小立体角 $d\Omega$ あたり出てくる光電子に対する断面積 (微分断面積という) は、

$$\sigma(\vec{k}) d\Omega = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega}{c} \left| \int \Psi_f^* z \Psi_i d\vec{r} \right|^2 d\Omega \quad (21)$$

と表せる。ここでは、双極子近似を使い、光の偏りの方向を z 軸にとった。より一般的に適用するため、次節で双極子演算子を別の形で導入する。そうすることにより、分子の幾何構造と励起光の偏光ベクトルとの関係から光電離過程について考察できる。ここでは、光電離ダイナミクスを記述する幾何的因子について解説する。

4.2.1 一般式

分子の光電離過程を記述するためには、実験室系よりも分子座標系で考えた方が都合がよい。つまり、分子に対してある方向から光が入射し、ある方向へと光電子が放出されると考える。したがって、分子座標系で光電子の強度を記述するため、光電子の放出方向の単位ベクトル \hat{k}_e と光座標系の方向を表す単位ベクトル \hat{R}_γ を定義する。分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ に対する、単位ベクトル \hat{R}_γ の方向は、図6に示すように Euler 角 $(\alpha_\gamma, \beta_\gamma, \gamma_\gamma)$ で定義する。また、図6は、運動エネルギー $k_e^2/2$ の光電子が分子座標系で、 $\hat{k}_e \equiv (\theta_e, \phi_e)$ の方向に沿って放出されることも表している。

図6の座標系のもとでは、電気双極子オペレータ $\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1m_p}(\hat{R}_\gamma)$ は次のように書くことができる。

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1m_p}(\hat{R}_\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_\gamma} r Y_{1m_\gamma}(\hat{r}) D_{m_\gamma m_p}^1(\hat{R}_\gamma) \quad (22)$$

ここで $Y_{1m_\gamma}(\hat{r})$ は分子座標系における電気双極子オペレータ、そして $D_{m_\gamma m_p}^1$ は Wigner の回転行列

である。偏光の量子数 m_p は、入射光の電気ベクトルが光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の Z 軸に沿った直線偏光に対しては 0 で、電気ベクトルがその XY 面で回転している円偏光に対しては $+1$ または -1 である。式 (22) による電気双極子近似のもとで、配向分子からの光電子放出の微分断面積 $d\sigma/d\hat{R}_\gamma d\hat{k}_e$ は、球面調和関数 $Y_{1m_\gamma}(\hat{k}_e)$ と回転行列 $D_{m_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{R}_\gamma)$ の幾何学的な部分と光電離を記述するダイナミカルな部分 $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$ の積の展開式で表すことができる¹²⁸。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{R}_\gamma d\hat{k}_e} = 4\pi^2 \alpha h\nu (-1)^{-m_p} \sum_{L_e}^{2\ell_{\max}} \sum_{L_\gamma}^2 (1 - m_p, 1m_p | L_\gamma 0) \times A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} Y_{1m_\gamma}(\hat{k}_e) D_{m_\gamma 0}^{L_\gamma}(\hat{R}_\gamma) \quad (23)$$

ここで、量子数に付けた下添字の e および γ は、それぞれ電子および光に関係している量であることを表している。また、 ℓ_{\max} は連続状態 $\Psi^{(-)}(r)$ を、下の式 (24) のように角度部分を球面調和関数で部分波展開した際に含まれる最大の軌道角運動量である。

$$\Psi^{(-)}(r) = \sum_{\ell\lambda} i^\ell \exp(-i\eta_\ell) Y_{\ell\lambda}^*(\hat{k}_e) R_{\ell\lambda}(r) \quad (24)$$

ただし

$$R_{\ell\lambda}(r) = \sum_{\ell'} Y_{\ell'\lambda}(\hat{r}) F_{\ell\ell'}(r) \quad (25)$$

光電離のダイナミカル・パラメータ $A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma}$ は、電気双極子遷移行列要素；

$$d_{\ell\lambda m_\gamma} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle R_{\ell\lambda}(r) | r Y_{\ell m_\gamma}(\hat{r}) | i \rangle \quad (26)$$

と ℓ 部分波に対する位相 η_ℓ によって以下のように表すことができる¹²⁸。

$$A_{L_e M_e}^{L_\gamma M_\gamma} = \sum_{\ell m_\gamma \ell' m_\gamma'} (-)^{\ell' + m_\gamma'} \sqrt{\frac{(2\ell' + 1)(2\ell + 1)}{4\pi(2L_e + 1)}} i^{(\ell' - \ell)} \exp[i(\eta_\ell - \eta_{\ell'})] d_{\ell' \lambda' m_\gamma'}^* d_{\ell \lambda m_\gamma} \times (\ell' - \lambda', \ell \lambda | L_e M_e) (\ell' 0, \ell 0 | L_e M_e) (1 - m_\gamma', 1m_\gamma | L_\gamma M_\gamma) \quad (27)$$

4.2.2 光の進行方向に垂直な平面内に分子軸がある場合 (図 7)

完全直線偏光の場合、分子軸と偏光ベクトルのなす角を θ_M とすると、分子座標系における光電子の角度分布は以下の式で表わされる (直線分子の場合は、 $M_y = M_e$ となる。)^{2,128}。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M)}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \left\{ \sqrt{2L+1} \left(A_{L0}^0 - \frac{1}{2\sqrt{2}} (1 + 3 \cos 2\theta_M) A_{L0}^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \sin^2 \theta_M (A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{L0}^2) \cos 2\phi_e \right) P_L(\cos \theta_e) \right. \\ \left. + \sin 2\theta_M A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi_e P_L^1(\cos \theta_e) \right\} \quad (28) \end{aligned}$$

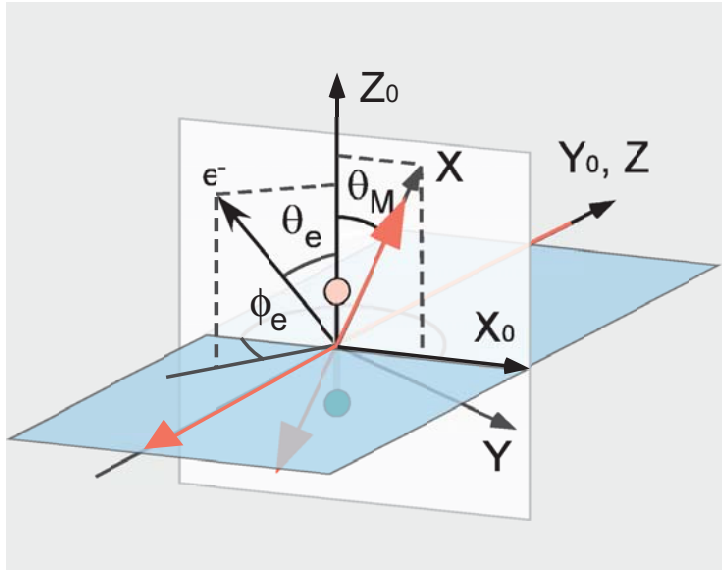


図 7 光の進行方向に垂直な平面内に分子軸がある場合の分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ と光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の関係。光の偏光ベクトルが X 軸、光の運動量ベクトルが Z 軸になる。回転 $R_y = \{\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \pi + \theta_M\}$ によって分子座標系から光座標系へ移される。

ここで $P_L(\cos \theta_e)$ は Legendre 関数、 $P_L^1(\cos \theta_e)$ は Legendre 陪関数、 σ は全断面積である。偏光ベクトルと分子軸が平行な場合には $\theta_M = 0$ となり、式 (28) は以下のように単純な形で表現される。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 - \sqrt{2}A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \quad (29)$$

偏光ベクトルと分子軸が垂直な場合には $\theta_M = \frac{\pi}{2}$ となり、式 (28) は以下のように単純な形で表現される。

$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} 2\sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \cos^2 \phi_e \quad (30)$$

4.2.3 光の進行方向と偏光ベクトルを含む面内に分子軸がある場合 (図 8)

完全直線偏光の場合、分子軸と光の運動量ベクトルのなす角を θ_M とすると、分子座標系における光電子の角度分布は以下の式で表わされる^{2,128}。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M)}{d\hat{k}_e} = & \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \left\{ \sqrt{2L+1} \left(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2 \right) - 3\frac{\sqrt{2}}{2} \sin^2 \theta_M A_{L0}^2 \right. \\ & + \cos^2 \theta_M \left(A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2 \right) \cos 2\phi_e \left. \right\} P_L(\cos \theta_e) \\ & + \sin 2\theta_M A_{L1}^2 \sqrt{\frac{3(2L+1)(L-1)!}{(L+1)!}} \cos \phi_e P_L^1(\cos \theta_e) \left. \right\} \quad (31) \end{aligned}$$

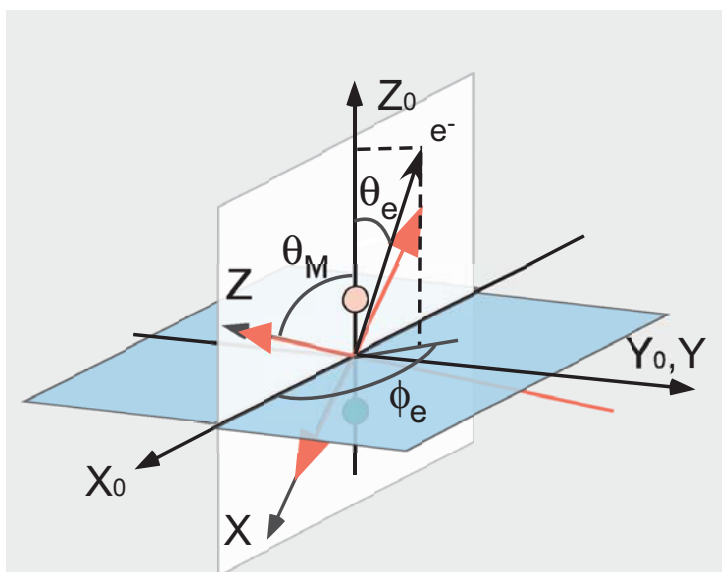


図 8 光の進行方向と偏光ベクトルを含む面内に分子軸がある場合の分子座標系 $\{X_0, Y_0, Z_0\}$ と光座標系 $\{X, Y, Z\}$ の関係。光の偏光ベクトルが X 軸、光の運動量ベクトルが Z 軸になる。回転 $\hat{R}_y = \{0, \theta_M, 0\}$ によって分子座標系から光座標系へ移される。

ここで $P_L(\cos \theta_e)$ は Legendre 関数、 $P_L^1(\cos \theta_e)$ は Legendre 陪関数、 σ は全断面積である。偏光ベクトルと分子軸が平行な場合には $\theta_M = \frac{\pi}{2}$ となり式 (31) は以下のように単純な形で表現される。

$$\frac{d\sigma(\theta_M = \frac{\pi}{2})}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 - \sqrt{2}A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \quad (32)$$

偏光ベクトルと分子軸が垂直な場合には $\theta_M = 0$ となり式 (31) は以下のように単純な形で表現される。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta_M = 0)}{d\hat{k}_e} &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} \sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2] (1 + \cos 2\phi_e) P_L(\cos \theta_e) \\ &= \frac{\sigma}{4\pi} \sum_L^{2\ell_{\max}} 2\sqrt{2L+1} [A_{L0}^0 + \frac{1}{\sqrt{2}}A_{L0}^2] P_L(\cos \theta_e) \cos^2 \phi_e \end{aligned} \quad (33)$$

4.3 MFPAD による内殻光電離ダイナミクス研究

MO 理論・散乱理論による予測と比較しうる実験が行われ、形状共鳴ダイナミクスの研究が進展した^{2,151}。1989 年には、 N_2 分子の N1s 対称性分離光吸収スペクトル測定によって、形状共鳴状態が Σ 対称性をもつことが確認された^{152,153}。1995 年には、光電子と解離イオンの同時計測により、分子座標系における光電子の角度分布 (MFPAD) が測定されている^{135,136}。繁政らが発表した N_2 分子 N1s 光電離の MFPAD を図 9c に示す。 N_2 分子の形状共鳴は Rescigno と Langhoff により ST-MO(Stieltjes-Tchebycheff 分子軌道計算) が行われ $3\sigma_u^*$ 非占有分子軌道への遷移に帰属さ

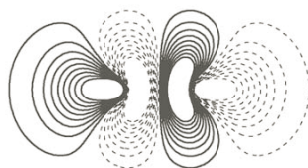
れている¹⁵⁴。図 9a に Kosugi の計算した $3\sigma_u^*$ 非占有分子軌道を示す²。また、Dehmer と Dill は MS-X α (Multiple Scattering X α) 計算から σ_u^* チャンネルの $\ell = 3$ Eigenchannel wave function が共鳴を起こすことを示した¹⁵⁵。図 9b に MS-X α 計算により導かれた形状共鳴位置での σ_u^* チャンネルの $\ell = 3$ Eigenchannel wave function を示す¹⁵⁶。この波動関数は軌道角運動量の量子数 ℓ で表される関数を、分子内部から遠方まで保存される量 α で表される関数 (Eigenchannel wave function) に変換している。 $\ell = 3$ Eigenchannel wave function とは軌道角運動量 $\ell = 3$ の部分波が支配的な関数を意味する。これらの N_2 分子の σ_u^* 形状共鳴に関する実験、分子軌道計算 および MS-X α 計算の結果は以下の 2 点で定性的に一致している。

- 形状共鳴が σ 対称性であること。
- 3 つの節を持つ構造であること。

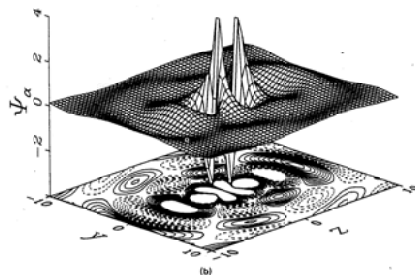
この N_2 分子の σ_u^* 形状共鳴では、散乱理論、分子軌道論のどちらの解釈でも実験結果を再現できている。

現在では分子の光電離ダイナミクスの研究には、MFPAD の測定は欠くことのできない研究手法となっている^{2,129,130}。MFPAD 測定による分子の光電離ダイナミクスの研究状況を表 A.1 に示す。第一著者のみ示す。

(a) N_2 $3\sigma_u^*$ Antibonding orbital



(b) N_2 Resonant σ_u^* $\ell=3$ Eigenchannel wavefunction



(c) N_2 N1s PAD at σ_u^* shape resonance

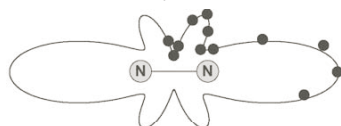


図 9 N_2 分子の (a) $3\sigma_u^*$ 分子軌道²、(b) 軌道角運動量 $\ell = 3$ を持つ光電子の波動関数¹⁵⁶、及び (c) 配向 N_2 分子からの光電子角度分布²。

表 MFPAD 測定による分子の光電離ダイナミクスの研究状況

sample	state	exp	calc
H ₂	1s	伊藤健二 ¹⁵⁷	
H ₂	2 電子励起 (Q ₁ , Q ₂)	Lafosse ¹⁵⁸	
D ₂	2 重光電離	Dörner(1 電子) ¹⁵⁹ Weber(2 電子) ¹⁶⁰	
N ₂	1s	繁政英治 ¹³⁶ N. Cherepkov ¹⁶¹	Pavlychev ¹⁶²
N ₂		Weber ¹⁶³ Janke(CP) ¹⁶⁴	Muiño ¹⁶⁵
N ₂	2s	元木創平 (LP+CP) ¹⁶⁶	
N ₂	F	高橋正彦 ¹⁶⁷	
CO	C1s	P. Hatherly ¹⁶⁸ 繁政英治 ¹³⁵ 元木創平 ¹³³	N.A.Cherepkov ¹³⁴
		Heiser ¹⁶⁹ Gessner ¹⁷⁰	Golovin ¹⁷¹
		Weber ¹⁶³ Landers ¹⁷² Janke(CP) ¹⁶⁴	Muiño ¹⁶⁵
CO	C1s VR	足立純一 ¹³¹ Janke(CP) ¹⁷³	
CO	C1s Auger	Weber ¹⁷⁴	
CO	O1s	Ito ¹⁷⁵	Golovin ¹⁷¹
		N.A.Cherepkov ¹⁷⁶	N.A.Cherepkov ¹⁷⁶
O ₂	1s	穂坂綱一 ¹⁷⁷	
O ₂	B	Golovin ¹⁷⁸	
O ₂	3P+[² P]3d	Guyon ¹⁷⁹ Golovin ¹⁸⁰	
O ₂	B 3 c	Lafosse ^{181,182}	
NO	N1s	穂坂綱一 ¹⁸³	
NO	O1s	穂坂綱一 ¹⁷⁷	
NO	4σ	Gessner ¹⁸⁴ Lebech(CP) ¹⁸⁵	
NO	c	Lafosse ¹⁸⁶ 高橋正彦 ¹⁶⁷	
NO	c	Lebech ¹⁸⁷ Lucchese ¹⁸⁸	
CO ₂	C1s	足立純一 ¹³² Fanis(サテライト) ¹⁸⁹ 斎藤則生 ¹⁹⁰	
CO ₂	O1s	渡部直樹 ¹⁹¹ 穂坂綱一 ¹⁹²	Pavlychev ¹⁶²
OCS	C1s	元木創平 ⁶⁶	
OCS	C1s,O1s,S2p	A.V.Golovin ¹⁹³	
C ₂ H ₂	C1s	Osipov ¹⁹⁴ 穂坂綱一 ¹⁹²	
SiF ₄	Si2p	繁政英治 ¹⁹⁵	
CF ₃ I	5a ₁	Downie ¹⁹⁶	
CH ₃ F(Cl)	A	彦坂泰正 ¹⁹⁷	
CH ₃ I	I 5p ⁻¹		Powis ¹⁹⁸
C _{3v}			Reid ¹⁹⁹

sample	state	exp	calc
Ar ₂	2p	Fanis ²⁰⁰	
Ne ₂	2s	Janke ²⁰¹	

- VR vibrationally resolved
- CP circularly polarized
- LP linearly polarized

4.4 内殻光電離における形状共鳴

光電離過程に現れる形状共鳴について、多くの研究がなされ、様々な角度から解釈がなされてきた。ここでは、形状共鳴の解釈について紹介する。多電子励起状態と本質的に1電子過程である形状共鳴を識別して観測する試みは、内殻共鳴光電子分光の手法を用いて Bradshaw とその共同研究者により系統的に研究された。その基本となるアイデアは、1s 光電子とサテライトの部分断面積測定、および2電子励起状態から傍観型 Auger 過程により放出される電子の観測によって、2電子励起状態の電子配置を決定するという考えである (N₂^{32,202,203}、CO^{204,205}、O₂²⁰⁶、CH₄²⁰⁷、CO₂^{205,208,209}、C₂H_{2n}²¹⁰⁻²¹³)。それらの研究により、いくつかの分子に関して2電子励起に起因する構造に帰属が与えられている。

4.4.1 分子軌道理論に基づく形状共鳴の説明²¹⁴

基底状態において N 電子で満たされた分子軌道の波動関数とエネルギーは、Hartree-Fock 法によって得ることができる。励起状態に関する波動関数を得るためには、対象とする励起電子配置に関する個別の計算を行なう必要がある。しかし実際には、それぞれの終状態についての個別の計算は手間がかかる作業であり、Hunt と Goddard²¹⁵ により提案された近似法を用いることが一般的である。この方法では、外側の励起された電子が分子イオンに与える影響を無視している。つまり、軌道 ϕ_i から電子が取り除かれた ($N - 1$) 電子系の静電交換ポテンシャルが存在し、その静電交換ポテンシャルの影響により励起電子の振る舞いが決定されると考える。このように近似して求めた空軌道は、一般的には改良仮想軌道 (Improved Virtual Orbital; IVO) と呼ばれており、その軌道エネルギーは、励起状態の項値に対応している。軌道エネルギーが負の値を示す軌道は、束縛励起状態に関する近似的な軌道である。一方、最小基底の範囲においても、軌道エネルギーが正の値を示す軌道が現れることがある。その場合、この軌道は連続状態にある擬束縛的な軌道を近似している。

IVO 法は本質的に束縛状態について成立する考え方であり、連続状態に現れるスペクトル構造を定量的に解析できる手法ではない。そこで、Langhoff らにより、分子軌道理論の観点から出発し、連続状態のスペクトル構造を説明するための方法が提案されている²¹⁶⁻²¹⁹。その方法では、Stieltjes-Tchebycheff モーメント理論の手法を用いることにより、基底および励起状態における有限数の MO を用いて計算された離散断面積を滑らかにつなぐことができ、連続状態の断面積が得

られる。IVO 軌道の使用と平滑化の手順により、適切な連続関数の構成 (規格直交化・束縛条件) に伴う困難を避けている。この方法では量子化学的な手順を用い、散乱理論に基づいた $X\alpha$ -MS 法よりも、高い精度の静電交換ポテンシャルを構成することができる。この方法により得られる軌道を Stieltjes-Tchebycheff 分子軌道 (ST-MO) と呼んでいる。連続状態中の吸収の増大を引き起こす ST-MO の形状・エネルギーは IVO の形状・軌道エネルギーとよく一致することが示されている。したがって、IVO は粗い近似の基で連続状態に埋もれた共鳴での波動関数を表しているといえる。

σ^* 軌道への励起状態は N_2 , CO, NO 分子などの 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、 O_2 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 σ 結合が弱いことに対応して、 σ^* 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。分子軌道法の観点からは、NO,²²⁰ N_2 ,²²¹ CO ²²⁰ 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 σ^* 軌道への遷移も同じものである。単純に σ 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れば、確かに O_2 の解離エネルギーは 5.12 eV であり、他の 2 原子分子の解離エネルギー 6.50 eV (NO), 9.76 eV (N_2), 11.09 eV (CO) より小さい。解離エネルギーと σ^* 軌道準位の相関関係²²²あるいは原子間距離と σ^* 共鳴位置の相関関係²²³が調べられているが、これらの関係は定性的な議論に留めておくべきであろう²²⁴。

4.4.2 散乱理論に基づく形状共鳴の解釈¹²⁴

分子ポテンシャル場において、特定の軌道角運動量 ℓ を持つ光電子は遠心力ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの競合によって“遠心力障壁”を持つ。その障壁は自由に振舞おうとする電子をある特定の方向で遮り、分子の大きさ程度の空間内に電子を捕捉する。このポテンシャル障壁による光電子の一時的な擬束縛状態が形状共鳴であり、光電子は最終的には、その障壁を通り抜けて放出される。

分子の形状共鳴は一電子のポテンシャル障壁による多重散乱として理解されている。光電離で放出される光電子が感じる有効ポテンシャルは、分子領域の内部および外部にあるポテンシャルの井戸からなる二極小ポテンシャルを形づくる。図 10 に光電子が感じる有効ポテンシャルを概略的に示す²²⁵。横軸は中心 (質量中心) からの距離 r を表す。有効ポテンシャルが、小さい r でポテンシャルの井戸を作り、中間領域に障壁を作る。そして、さらに大きい r で再びポテンシャルの井戸を作る。内側の井戸は外殻電子による遮蔽を受けた核のクーロン引力により作られる。つまり、この領域に内殻軌道の電子密度が高い領域がある。障壁を作る正のポテンシャルは主に遠心力ポテンシャルにより作られる。ポテンシャル障壁は遠心力による斥力と静電力による引力の兼ね合いにより作られ、一般には静電力よりも遠心力が支配的な分子周縁部に作られる。似た障壁は原子場における f 部分波や d 部分波に見られる。しかし、分子における共鳴の特徴は、分子のクーロン力が及ぶ領域が空間的に広いので、原子よりも高い軌道角運動量が寄与する可能性が指摘される。外部の井戸は分子領域の外に作られる。この領域では分子イオンによるクーロンポテンシャル ($\sim r^{-1}$) が、遠心力ポテンシャル ($\sim r^{-2}$) よりも再び優位になる。

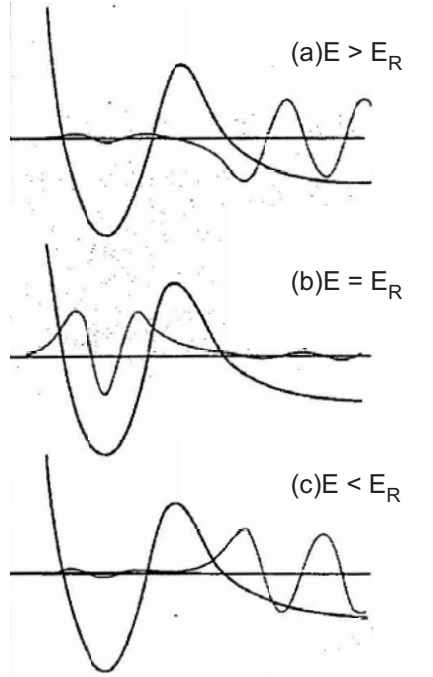


図 10 1 電子有効ポテンシャル上での、1 中心部分波展開した波動関数²²⁵。

図 10 の波動関数に注目すると、光電子の波動関数にポテンシャル障壁の効果を見ることができ。形状共鳴よりも低いエネルギー $E \leq E_R$ (図 10 c) では、内部の井戸は準安定状態を保持していない。波動関数は障壁のところで振幅を正に転じて、内部の井戸領域よりも大きな振幅をもって外部の井戸に出てくる。この波動関数は本質的には外部の井戸に作られているといえる。そして、 $E = E_R$ (図 10 b) で内部の井戸が準安定状態を保持する。波動関数は障壁のところで指数関数的に減少する。障壁の外部において弱い振幅しかもたない。つまり、仮に障壁が $r \rightarrow \infty$ 広げられたら、このエネルギー位置には束縛状態が存在することになる。このポテンシャル障壁は位相差を π ラジアン急激に変化させ、 E_R 近辺のエネルギーで振幅を増大させる。共鳴のエネルギー幅は準安定状態の寿命と関係し、また、位相差の上昇に關係する。 $E \geq E_R$ (図 10 a) では、もはや束縛状態の特性がなくなり、再び外部井戸での固有関数になる。

これらから光吸収スペクトルの構造を説明することができる。つまり、 $E \sim E_R$ での内部井戸での波動関数の振幅の増大は、主に内部井戸の領域に密度をもつ始状態との重なりが大きくなる。逆に障壁のトップよりも低いエネルギーでは、内部の振幅は障壁がない場合と比べて振幅が減少する。これが光吸収スペクトルの振動子強度の大きな変調を引き起こしている。また、形状共鳴における位相差の急激な増加は光電子の角度分布に影響を及ぼすと考えられる。

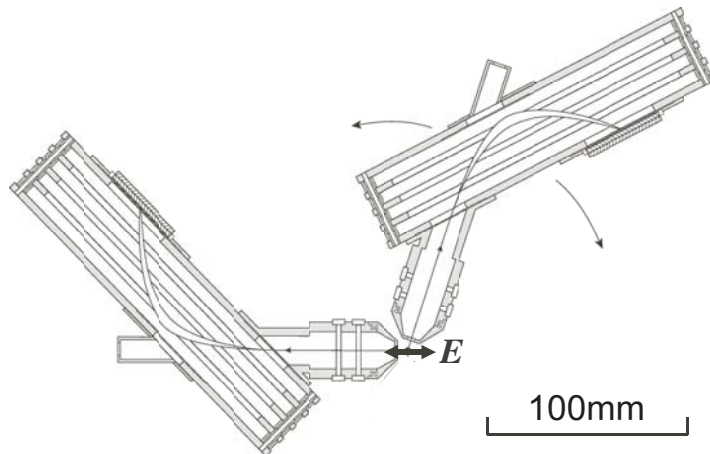


図 11 角度分解光電子・解離イオン同時計測装置

5 分子の内殻光電離ダイナミクスの研究

5.1 MFPAD 測定

空間配向分子からの光電子角度分布の測定により、光電子の動的挙動の情報が詳細に得られるようになってきている。我々のグループは、1993年にコインシデンス法を用い、空間配向分子からの内殻光電子角度分布の測定に成功した。その手法を角度分解光電子-光イオン同時計測 (Angle-resolved photoelectron-photoion coincidence; ARPEPICO) 法と呼んでいる。この手法は、内殻励起・電離後には分子の回転周期よりも早い時間スケールでイオン性解離が起こるため、光解離イオンを検出することにより分子軸方向が決定できることを利用している。

気相分子の光電子分光実験に放射光が利用され、部分断面積測定・実験室座標系における角度分布測定が行われるようになり、分子の光電離ダイナミクスに関する研究が進展するようになってきた。光電子の角度分布の励起エネルギー依存性を測定することにより、自動イオン化共鳴・形状共鳴・Cooper 極小などの存在について重要な知見が得られる。しかし、通常的光電子角度分布の測定で得られる情報は、分子の回転運動に関して積分された分布であるため、光電離ダイナミクスの限定された情報しか得ることができない。そこで我々は、直線分子の光電離に関する完全実験、つまり光電子を記述する部分波に関する双極子遷移行列要素と位相差の実験による決定を目指し、ARPEPICO 法を開発し、改良を続けてきている。

実験には図 11 に示すように 2 台の 45° 入射平行平板型アナライザーを用いた。1 台は、光電子用であり、上述したように高いエネルギー分解能にて測定できるよう改良したものである。これは、光軸を中心として dipole 平面で回転できるようにしてある。もう 1 台は、光イオン用であり、従来から用いてきたアナライザーである。その検出軸は、偏光面に対して 0° 方向に配置した。こ

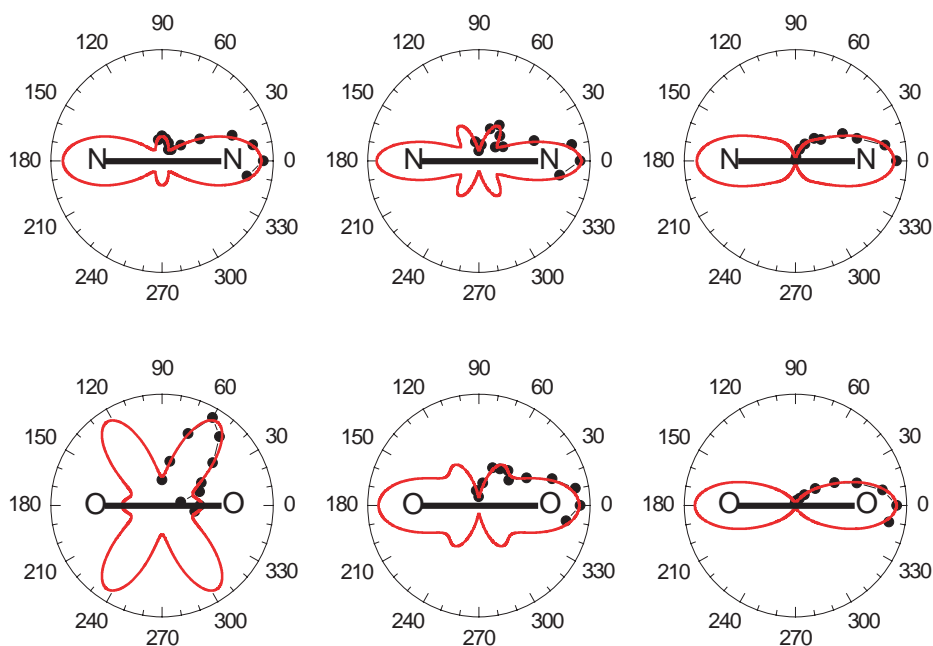


図 12 配向分子からの光電子角度分布. 上段は N_2 分子, 下段は O_2 分子の $1s \rightarrow \epsilon l \sigma$ 光電離チャンネルの結果を示している. 印は実験値, 実線は Legendre 多項式によるフィッティングの結果である. 左から順に, 光電子の運動エネルギーが約 2 および 9, 40 eV の結果を示している.

のような配置により、平行遷移 ($\Delta = 0$) チャンネルの MFPAD を測定することができる。つまり、 0° 方向の光イオン検出により平行遷移であることが特定され、光電子用のアナライザーの検出方向によりその分子軸に対して放出される光電子の角度が特定される。

5.2 2 原子分子の内殻 MFPAD

ここでは、分子の内殻光電離ダイナミクスに強い影響を及ぼす形状共鳴に注目する。 N_2 および NO 分子の内殻吸収スペクトルを測定すると、イオン化しきいより上に形状共鳴と呼ばれる吸収の増大が現れる。分子軌道 (MO) 理論の立場からは、形状共鳴は $1s \rightarrow \sigma^*$ 空軌道遷移として解釈できる。一方、 O_2 分子の内殻吸収スペクトルは、形状共鳴構造は現れない。 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移がエネルギー的にイオン化しきいより下に位置するためである [4]。形状共鳴の出現とエネルギー位置に関しては、定性的に MO 法により説明可能である。しかし、通常の MO 法は連続状態との結合がない近似であり、光電離過程を記述しているとはいえない。一方、散乱理論の立場からは、分子ポテンシャルによる光電子の散乱により形状共鳴が現れると説明される。光電子に影響を及ぼすポテンシャルは多中心的であり、散乱理論で用いられる 1 中心場による記述は非常に複雑になる。このため、現段階では多様な分子に関する統一的な説明は困難である。

我々のグループは、まず光電子の角度分布に関する詳細を実験により調べることが重要であるとする立場である。ARPEPICO 法により測定した配向分子からの光電子角度分布 (PAD) を図に示

している。上段中図は N_2 分子の形状共鳴で測定した PAD である。分子軸に対して 60° 方向に極大が現れることが特徴である。解析により形状共鳴においては $1s \rightarrow \epsilon f\sigma_u$ 部分波が強調されることがわかった。多重散乱 X 法による Dehmer と Dill の先駆的な理論計算では、 $\epsilon f\sigma_u$ 部分波の単一チャンネルの強調が起きることが示されている。しかし、実際には他の $\epsilon l\sigma_u$ および $\epsilon l\sigma_g$ 部分波の寄与も強調されることがわかった。一方、 O_2 分子では、イオン化しきいごく近傍で測定した PAD (下段左図) に 60° 方向の極大が現れる。解析により、 $\epsilon f\sigma_u$ 部分波に関する双極子行列要素の値は小さいけれども、無視できないことがわかった。また、光電子の運動エネルギーが大きくなっても、 $\epsilon f\sigma_u$ 部分波に関する行列要素の値はほぼ一定である。光電子の運動エネルギーの変化に伴い観測された PAD が大きく変化することは、行列要素の値の変化ではなくその位相差が大きく変化するためであると推測している。現段階では、実験結果から分子ポテンシャルの情報を直接引き出すことはできていない。さらに実験からの情報を積み重ね、理論的な検討を深め、分子の光電離ダイナミクスを研究する必要がある。

5.3 直線分子の C1s 電子の MFPAD

元木らによって CO 分子^{133,134}、 CO_2 分子¹³²、OCS 分子⁶⁶の形状共鳴における空間配向分子からの内殻光電子の角度分布測定が行われている。これらの分子に関しても、特定の角運動量 l を持つ部分波が共鳴を起こすと予測されていたが、その予測に反した実験結果が得られた。CO 分子の C1s 形状共鳴では形状共鳴をおこす角運動量 $l = 3$ の部分波以外に、 $l = 2$ 部分波の寄与も増大もしている¹³³。また、O1s 形状共鳴では形状共鳴をおこす角運動量 $l = 3$ の部分波以外の、 $l = 0, 1, 2$ 部分波の寄与が $l = 3$ 部分波と同程度に大きい¹³³。これらの実験結果は、1 中心ではない分子ポテンシャルによる部分波間のカップリングで理解されている。反転対称性を持たない CO 分子で

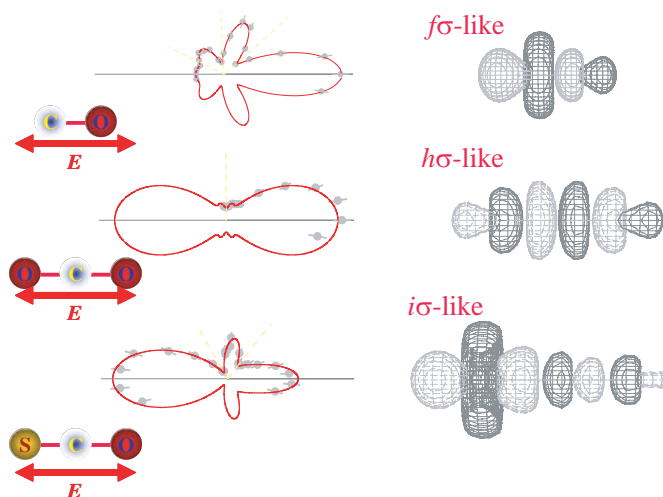


図 13 配向分子からの C1s 光電子角度分布

は、パリティの選択則が破れるため、 $l=3$ のチャンネルと $l=2$ のチャンネルとのカップリングが可能となっている。3 原子分子である CO_2 分子では、分子領域が大きくなるために形状共鳴で増大される部分波の角運動量は、 $l=5$ となる。しかし観測された角度分布では $l=3$ 部分波が増大している¹³²。また、OCS 分子では角運動量 $l=6$ の部分波の共鳴が予測されるが、観測された部分波は主に $l=2$ の部分波であった⁶⁶。これらの結果は、分子領域で特定の部分波が共鳴しても、遠方の観測領域では直接観測できないことを意味している。

5.4 高分解能 MFPAD 測定

分子の光電離ダイナミクスに現れる形状共鳴を詳細に調べるためには、振動準位を分離した測定が重要である。光電子に影響を与える分子ポテンシャルは、分子の幾何構造に依存するからである。従来の装置を用いて振動準位を分離した MFPAD 測定を行うことは、データの積算に時間が長くかかり、現実的ではなかった。そこで、2000 年より、高分解能にて MFPAD 測定を行うことができるよう、測定システムの改良に着手した。

分子座標系での内殻光電子角度分布を測定するための手法として、角度分解光電子光イオン同時計測法 (Angle-resolved photoelectron photoion coincidence; ARPEPICO) が用いてきた。ARPEPICO 法はある立体角に放出された荷電粒子を検出しているため、測定効率に関しては全立体角型の CO-VIS 測定に及ばない。しかし、荷電粒子の検出のための分析器は既存の技術を利用することができるため、効率を考慮しなければ、高いエネルギー分解能を達成できる。

光電子の運動エネルギー分解能を高めるだけでなく、分離された振動バンド全体を一度に観測できるようにエリア検出器を採用し、効率よくデータを積算できるよう装置の改良を行った。分解能改善のためには、電子レンズ系を適切なものに変える必要があった。そこで、afocal-zoom レンズと呼ばれる電子レンズを採用した。2 次元位置敏感型のエリア検出器には、和歌山工専の溝川教授らにより開発されたバックギャモン型検出器を採用した。データ収集システムには”面プラス”プロジェクトにて開発された、MENplus システムを採用した。このように、新しい装置の構成要素

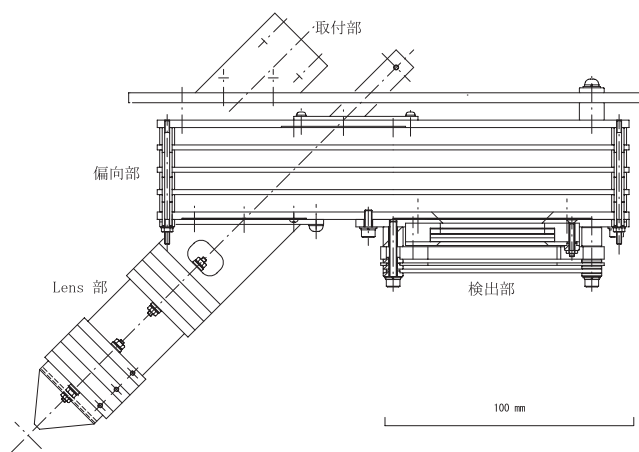


図 14 改造後の 45° 入射平行平板型分析器の図面

の重要な部分は、私が開発したものではない。これらの装置の優れた性能のおかげで、高効率の ARPEPICO 計測装置をシステムとして完成させることができた。

この新しい計測システムにより、分子の内殻電子について振動準位を分離し、MFPAD を測定することができた。風呂敷を広げた言い方をすれば、分子の配向だけでなく、近似的に空間にピン止めした分子（配向 + 核間距離）を固定の意）からの光電離過程を観測できる可能性を示したということが出来る。また、得られたデータを解析することにより、形状共鳴における非 Franck-Condon 挙動の要因を解明することができつつある。

ここでは、実験に用いた光電子分析器およびデータ収集システム・データ解析について記述しておく。それらの装置を用いて、内殻光電離において振動準位を分離した MFPAD (Vibrationaly-resolved MFPAD; VR-MFPAD) を実現した¹³¹。

従来用いてきた 45° 入射平行平板型分析器の改良を行った。改良は、afocal zoom 静電レンズと 2次元位置敏感型検出器の採用である。改造後の 45° 入射平行平板型分析器の形状を、図 14 に示す。

5.4.1 Afocal zoom 静電レンズ

分析器の性能を発揮するためには、荷電粒子を分析器へと導く静電レンズが重要である。平行平板型分析器の分解能は、偏向部の分散距離と入射・射出スリット幅により決まる。分析器の大きさに制約があるとき、分解能の絶対値を上げるためには、スリットの幅を狭め・パスエネルギーを下げる必要がある。静電レンズを用いて、荷電粒子をある初期運動エネルギーから設定したパスエネルギーへと減速させ、要求されるスポットサイズ・発散角に集光させる。従来用いてきた 3素子の円筒レンズでは、大きな減速比を作用させたとき、要求されるスポットサイズ・発散角を満たすことができなかった。そこで、Heddle の提案した afocal zoom 静電レンズ²²⁶を採用し、従来より高いエネルギー分解能での測定を実現させた。図 15 に、実装したレンズの図面を示している。

採用した afocal zoom 静電レンズは、5 素子にて構成され、対称なレンズ作用を持つことに特徴

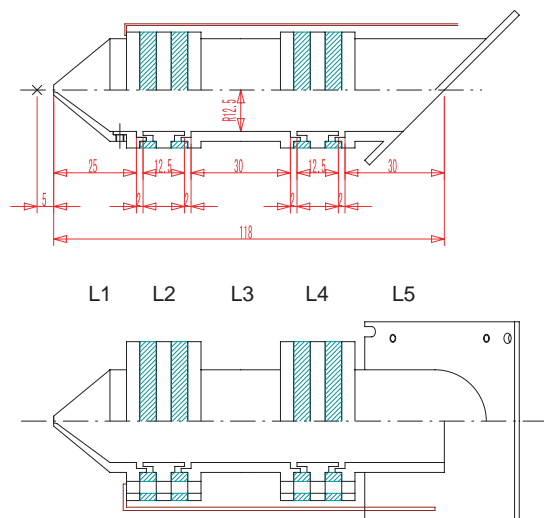


図 15 製作した afocal zoom 静電レンズの図面

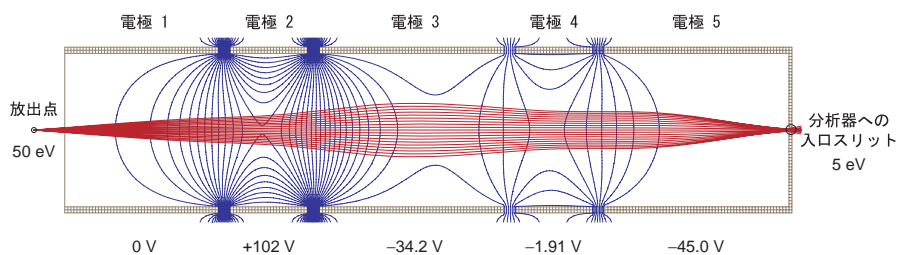


図 16 製作した afocal zoom 静電レンズのシミュレーション。±5° に放出された運動エネルギー 50eV の荷電粒子を 5 eV まで減速し、集光させた例を示している。各素子の下には電圧の値を示した。

がある。対象とする運動エネルギーとパスエネルギーを設定したとき、レンズ作用は 1 つのパラメータで記述され、多素子のレンズとしては扱いやすい。装置の大きさの制約により、レンズ形状は理想的な形状になっていない。その形状は、レンズ径 $D = 25\text{mm}$ であり、 $1.2D-0.08D-0.5D-0.08D-1.2D-0.08D-0.5D-0.08D-1.2D$ と記述される。Heddle の論文で示された zoom レンズ曲線には表現されていない形状のため、静電光学系のシミュレーション用コード SIMION を使い、レンズパラメータを決定した。シミュレーションの例を図 16 に示している。

5.4.2 2次元位置敏感型検出器

2次元位置敏感型検出器として、和歌山高専 溝川教授らにより開発されたキャパシタ結合バックギャモン型検出器²²⁷を採用した。検出器の概念図を図 17 に示している。

MCP により増幅された電子のなだれが検出器表面に到達する。検出器表面は、バックギャモンゲーム盤のような形状をしており、電子なだれの当たった Anode の面積に応じて、電荷が流れる。両端には絶縁体をはさみ、キャパシタで結合した電極があり、ここでもキャパシタに応じた電荷が流れていく。こうして 4 つの電極へ分割された電荷が流れることになる。それぞれの電極に流れた電荷を Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 と表すと、検出器表面上での電子なだれの重心が以下の式により得られる。

$$x = \frac{Q_3 + Q_4}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}, \quad y = \frac{Q_1 + Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4} \quad (34)$$

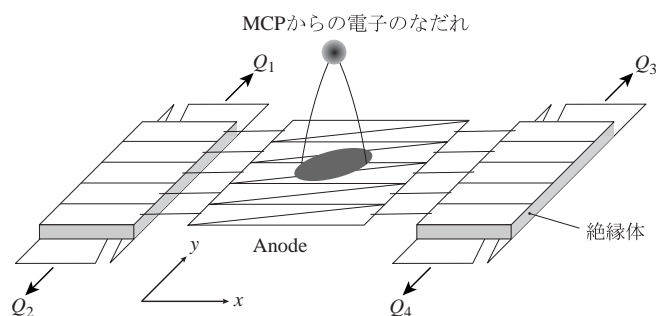


図 17 キャパシタ結合バックギャモン型検出器の概念図²²⁷

表 7 解析データの例

	位置 (X)	位置 (Y)	時刻
1	245	245	1321754882
2	305	305	1323291684
3	0	0	1323296657
4	398	398	1325512120
5	0	0	1325512282
6	276	276	1326749608
7	307	307	1327525047

式 (34) に基づき、アナログ演算回路により得られる x, y 出力が位置情報となる。実際の演算では、ORTEC 社製の Dual Sum & Inverter 回路を組み合わせることにより実現した。

5.4.3 データ収集システム

データ収集システムには、芝浦工大の吉野教授らにより開発された MENplus システム²²⁸を採用した。ハードウェアは、Coincidence PCI カードと ADC ブリッジにより構成されている。同時性判断の分解能 20 ns および許容イベント数 200k event/sec が実現されている。これらを Windows NT ベースの OS を載せた PC にインストールして用いる。ダイナミックモニターを備えたデータ収集のプログラムにより制御する。データはリスト形式により蓄えられる。

ARPEPICO 測定では、光電子に関して「2次元情報 + 時刻」の情報を、光イオンについて「時刻」の情報を MENplus システムにより記録した。ダイナミックモニターは、すべての情報を実時間で完全には処理できない。このため、次節で述べるように、リスト形式で蓄えられたデータを解析した。

表 7 のような構造のリストデータに対し、以下の手順を用いて、特定のイオンと同時計測された光電子画像を作成する。まずは、電子の検出時刻を timeA、イオンの検出時刻を timeB とし、その時間差 (TOF) を計算する。この場合は 2 番目に検出された電子と 3 番目に検出されたイオンの時間差が 4973、4 番目に検出された電子と 5 番目に検出されたイオンの時間差が 162 である。この値が設定した範囲 (ROI) を満たす場合、その位置情報 (X, Y) を 2 次元行列に記録する。

平行平板型の電子エネルギー分析器で分散させた光電子の運動量画像では、図 18(a) に示すように等エネルギー面は円弧状に検出される。横縞は平行平板型の電子エネルギー分析器によるメッシュの影である。この円弧の曲率と反応体積の大きさを評価して、等エネルギー面が縦にそろえるようにした画像が図 18(b) である。この画像から作成した光電子スペクトルを図 18(c) に示す。この光電子スペクトルをフィッティングすることにより、それぞれの状態の強度を算出する。

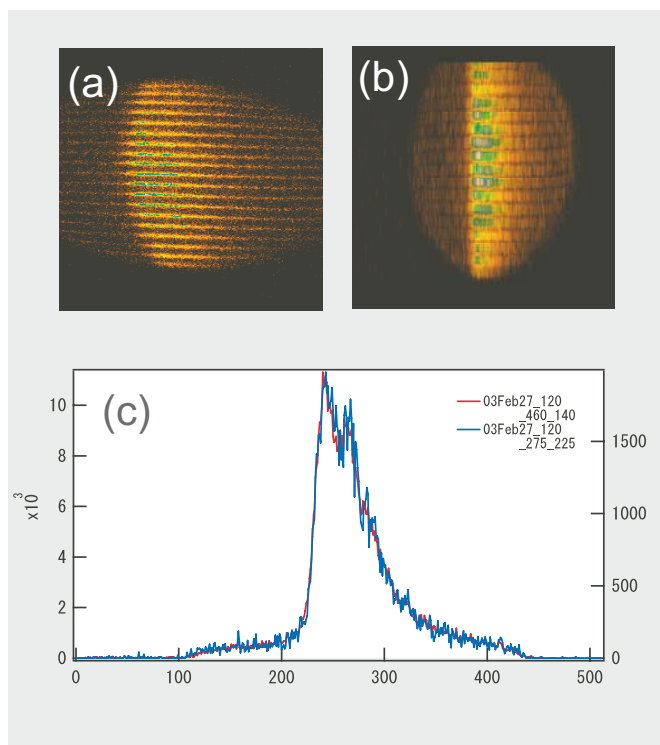


図 18 光電子の (a) 運動量画像と (b) 補正した画像 及び光電子スペクトル。

5.5 振動分離 MFPAD 測定

位置有感型の検出器を用いた AR-2dPEPICO 測定により、内殻電離状態の振動状態を分離した CO 分子の C1s 光電子の角度分布 (VR-MFPAD) を測定することができた¹³¹。振動量子数 $\nu_f (= 0, 1, 2)$ が大きくなるにつれて、形状共鳴のおこる光子エネルギーが低下が観測された。この実験結果は、形状共鳴エネルギーの核間距離依存性の直接的な証明となっている。

形状共鳴エネルギーの核間距離依存性は、'70 年代に J. Dehmer らにより理論計算の結果が示されている²²⁹。しかし、当時の考察は、散乱の観点からしか行われていなかった。形状共鳴の幅は、準束縛的であり共鳴の時間が短いためであると考えられていたようである。また、非 Franck-Condon 挙動に関しても、一時的に捕捉された電子が分子振動に影響を与えている可能性を指摘している。その後 '90 年代になり内殻光電離部分断面積で議論されている⁶⁹。しかし、興味が形状共鳴そのものに向けられていなかったようである。

5.5.1 実験

実験は Photon Factory の BL2C にて行った。測定装置は CO 分子の C1s 光電離過程を振動準位を分離して測定したデータの例を、図 19 に示す。(b) から (d) そして (c) から (d) を差し引くことにより、真のコインシデンス光電子スペクトルが得られる。そのようにして得られる光電子ス

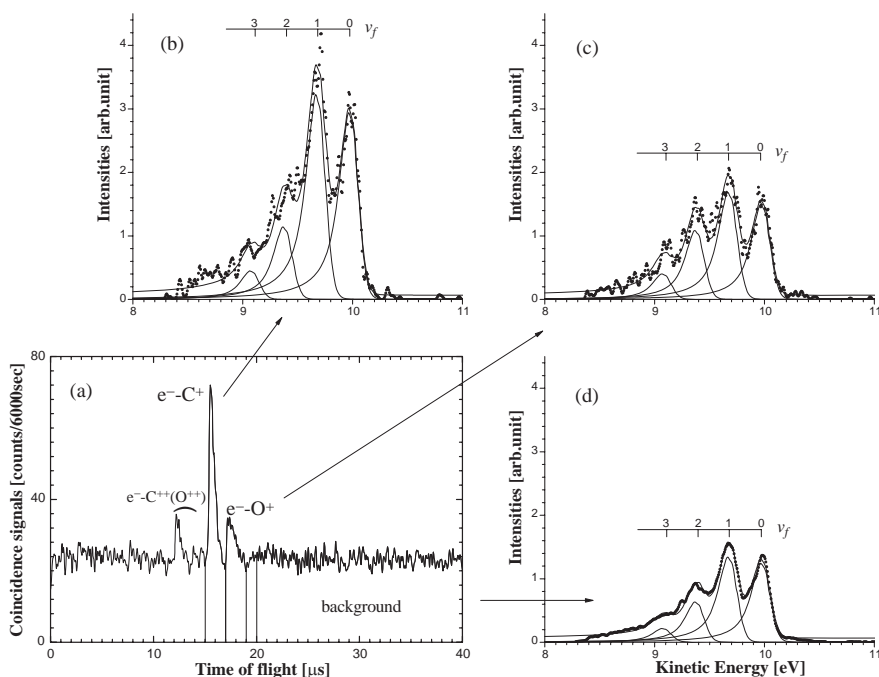


図 19 同時計測された高分解能光電子スペクトルの例¹³¹。CO 分子の C1s 光電離過程の結果。(a) TOF スペクトル。(b)-(d) C^+ の飛行時間領域および O^+ の飛行時間領域、バックグラウンド領域のコインシデンス光電子スペクトル。コインシデンス光電子スペクトルには、C1s イオン化状態における振動準位 (v_f) が観測されている。

ペクトルの振動微細構造のピーク強度を、フィッティングにより得る。光電子アナライザーの角度を変えた配置での測定を行い、それらの信号強度を規格化することにより MFPAD が得られる。フィッティングには、PCI 効果と振動励起を考慮した数値関数を用いた²³⁰。

得られた VR-MFPAD を図に示す。これらの結果を解析すると、振動準位 v が大きくなると、共鳴が低エネルギー側に現れていることがわかった。それにつれて、共鳴幅が狭くなっている。解析には、Legendre 多項式により、VR-MFPAD 形状をフィットさせることにより得られる係数を用いた。CO 分子の C1s 光電離の形状共鳴では、振動を分離しない条件による研究を通じて $f\sigma$ 波と $d\sigma$ 波の強調が起こることがわかってきた。このため、Legendre 多項式による解析において励起エネルギーに対する A_6 係数の変化が、形状共鳴構造に対応している。 A_6 のスペクトルから、上述したことを判断している。

基底状態の振動波動関数を $\chi_{v_i}(R)$ とし、C1s イオン化状態の振動準位 v_f の波動関数を $\chi_{v_f}(R)$ とする。 $\chi_{v_i}(R) \cdot \chi_{v_f}(R)$ が最大となる R_{\max} を考えると、垂直イオン化の起きる頻度が最も高い核間距離と考えることができる。そこで、 R_{\max} を代表点として、この挙動の解釈を試みた。ここでは、2 つの観点で説明を試みる。

第 1 の説明は、散乱描像による説明である。分子イオンの作る静電ポテンシャルが核間距離の変化でその性質を変えないとすれば、核間距離が縮むと遠心力障壁は高く・薄くなり、伸びると障壁は低く・厚くなると近似できる。CO 分子の C1s イオン化の場合、 $v_f = 0$ のとき $R_{\max} = 1.105$ か

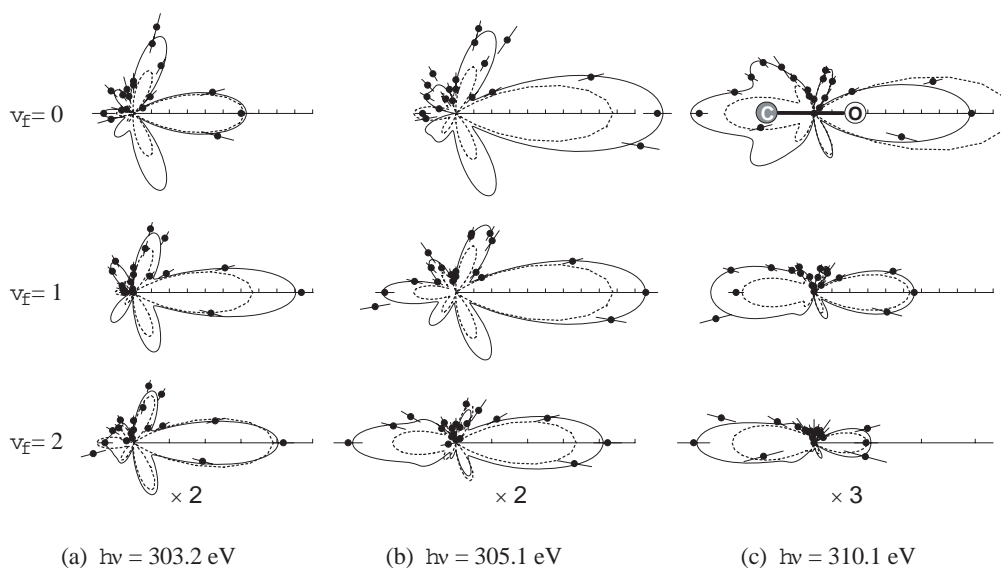


図 20 CO 分子の炭素 1s 光電子に関する振動を分離した MFPAD。

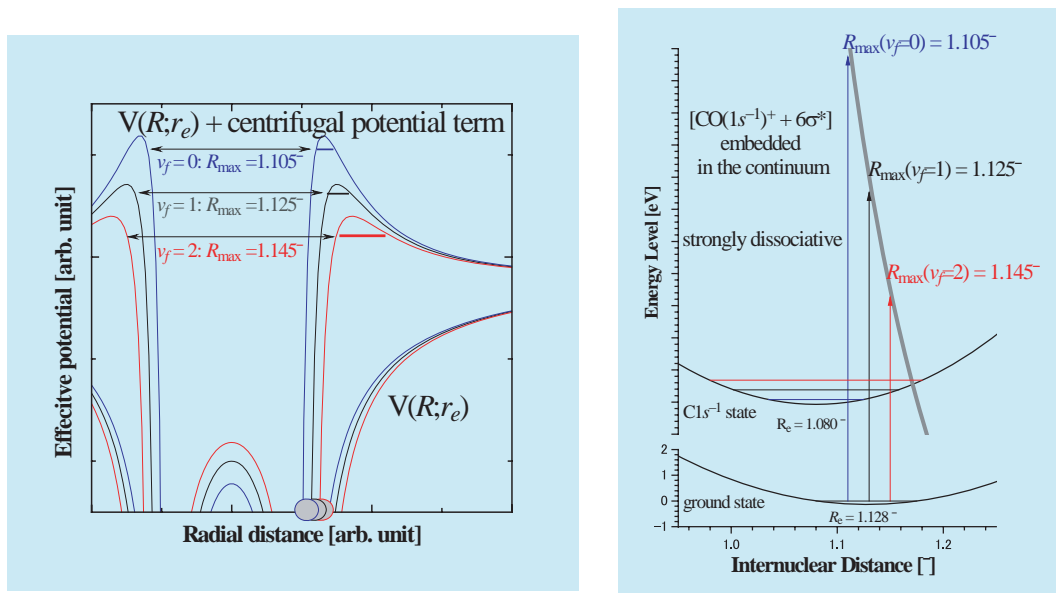


図 21 振動準位により形状共鳴位置が低エネルギー側へ移動する現象の説明図

ら $v_f = 1$ のとき $R_{\max} = 1.125$ 、 $v_f = 2$ のとき $R_{\max} = 1.145$ と伸びる。したがって、 v_f の増大は R_{\max} の伸長となり、形状共鳴は高エネルギー側で薄い壁で散乱されていたものが、だんだんと低エネルギー側で厚い壁で散乱されるようになる。これらのことは、実験の解析結果を矛盾なく説明できる。

第 2 の説明は、連続状態に埋もれた空軌道への遷移による説明である。分子軸方向に節構造を持つため、空軌道へ遷移した状態のポテンシャルエネルギー曲線は、強い解離性を持つ。したがって、核間距離が長い位置からの遷移は大きな励起エネルギーが必要となり、短い位置からの遷移は

それに対して小さい励起エネルギーで遷移が起こる。これらのことは、共鳴エネルギーの ν_f 依存性を説明できる。共鳴幅に関しては、説明は困難である。それらは共鳴幅ではないと考え、核の波動関数の分布が上のポテンシャル転写されると考える鏡像近似を用いると、高エネルギー側で急勾配であり、低エネルギー側でゆるやかであると説明できる。しかし、実験結果を再現するほどポテンシャルの勾配が変化するとは考えがたい。MO 法を基にした説明では、見かけの共鳴の幅についてもう少し考える必要がある。

5.6 形状共鳴の再考察

5.6.1 J. Dehmer の解析

ここでは、形状共鳴について開拓的な研究を行い、その後の研究に大きな影響を与えている J. Dehmer らの形状共鳴の解析¹⁵⁶を紹介する。

連続状態関数の部分波展開による表現は、規格化条件により異なる 3 種の表現が知られている。K 行列規格化関数 Ψ_L^K 、S 行列規格化関数 Ψ_L^S 、固有チャンネル関数 Ψ_a^E である。ここで $L = (\ell, m)$ は光電子の軌道角運動量とその分子軸に沿った射影成分であり、 a は固有チャンネルを表している。それらは次のような関係にある。

$$\Psi_L^S = \sum_{L'} \Psi_{L'}^K [(\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1}]_{LL'} \quad (35)$$

$$\Psi_a^E = \sum_L \Psi_L^K U_{La} \quad (36)$$

Dehmer らは、計算に適した連続状態関数 Ψ_L^K を固有チャンネル関数 Ψ_a^E に変換し、考察することを提案している。つまり、K 行列規格化された関数表示は、計算用境界条件と呼ばれるものを決めている。一方、S 行列規格化は物理的境界条件を決めており、物理的な観測量を表現するのに適している。そして、固有チャンネル境界条件は、連続波動関数それ自体を解析するのに適していると考えている。解析に必要となるものは、連続状態電子と分子との相互作用における「基準モード」であり、電子-分子複合体の固有チャンネルである。それらは K 行列を対角化することにより得られ、固有ベクトル Ψ_a と固有位相 μ_a が得られる。係数 U_{La} は、K 行列規格化関数 Ψ_L^K により記述される固有ベクトル Ψ_a^E の成分を示している。固有ベクトルを次のように書き表すことができる。

$$\Psi_a \sim (\pi k)^{-1/2} r^{-1} \sum_L [\sin \theta_\ell + \tan(\pi\mu_a) \cos \theta_\ell] Y_L(\hat{r}) U_{La} \quad (37)$$

分子は球対称ではないので、ある特定の角運動量を持った電子は、一般にある範囲の角運動量へと「再散乱 (rescatter)」される。この固有チャンネル関数 (37) は初期の角運動量のある特定の組合わせに対応している。その組合わせは、分子の非等方的ポテンシャルによって変化されない。つまり、電子-分子相互作用の基準モードである。

式 (37) と K 行列規格化関数との比較により、固有チャンネル表現 (37) が分子の連続状態電子の波動関数の解析により適している理由が分かる。第 1 に、異なる軌道角運動量の混合が非常に単純化される。第 2 に、異なる角運動量に関する動径波動関数は、すべて同じ混合の係数 $\tan(\pi\mu_a)$ を持

つ。第3に、ある固有チャンネルがある特定の軌道角運動量成分により支配されているなら、固有チャンネル波動関数(37)は、対応する球面調和関数に特徴的な角度分布を示す。最後に、おそらく最も重要であることとして、擬束縛されるとき、形状共鳴がある1つの固有チャンネル a にて共鳴するとき、固有チャンネル表現はそのような共鳴状態の最も直接的なイメージを与えてくれる。

5.6.2 W. Thiel の解析

つぎに、W. Thiel による解析²³¹ について紹介する。Thiel は、多重散乱 $X\alpha$ 計算の結果を MO 法により解析している。Thiel の考えはほとんど引用されていないようであるが、MO 的と形状共鳴を結びつける試みであり、有用な解析ができる可能性がある。

Thiel は標準的な多重散乱計算を行い、動径方向の存在密度を、 S 行列規格化関数の表現を用いて得ている。そして、その関数を直交する2つの成分に分離している。1つの成分 Ψ_{res} を、分子領域において共鳴を引き起こす成分にとり、中性分子の仮想軌道による展開で表現できるものとする。もう1つの成分 Ψ_{nr} は、連続状態関数であり、その振幅はエネルギーに対して緩やかに変化するものとしている。

$$\Psi_f = \Psi_{\text{res}} + \Psi_{\text{nr}} \quad (38)$$

そして、それぞれの ℓ 成分と仮想軌道との重なりが、形状共鳴領域で変化する様子を調べることを提案している。固有チャンネルの解析では、共鳴ピークの範囲内で、固有位相が変化するチャンネルが非交差により移り変わってしてしまうことを指摘している。一方、Thiel の解析では、 ℓ 毎の共鳴挙動が仮想軌道との重なりとして解析可能であり、MO 的な観点から形状共鳴を考察するのに適している。

5.6.3 私見

形状共鳴について、「分子の光電離形状共鳴は、最小基底で構成される MO の空軌道への遷移であり、その遷移エネルギーが対応するイオン化しきい値を超えた準安定状態への遷移である。」と説明することが、単純かつ本質を捉えていると考えている。その大きな理由の1つは、形状共鳴構造の出現の有無とその出現位置について、MO 理論を基にした IVO 法などにより説明が可能であることが挙げられる。一方、1中心ポテンシャルに基づく散乱の描像では、実際に計算を行わない限り、形状共鳴の出現の有無でさえ予測が困難である。そして、形状共鳴構造が非常に幅広く現れることは、空軌道への遷移であることにより定性的な説明が可能である。つまり、空軌道が結合軸上に節を持つことから、共鳴状態は強い解離性ポテンシャル曲線を持つことが予測でき、幅広い構造となる。また、形状共鳴における非 Franck-Condon 挙動も、核波動関数の重なりとそのポテンシャル曲線の形状から、形状共鳴位置の振動準位依存性が説明できる。

形状共鳴は空軌道への遷移により説明可能であるけれども、MFPAD 形状と空軌道の節構造との対応は一般的にはない。最初に測定した試料である N_2 分子では、対応関係があると判断できる結果が得られた。しかし、その後測定した試料では、明確ではなかった。これらの結果から、MO 法による考察だけでは MFPAD 形状の予測・説明は困難であることが示されている。

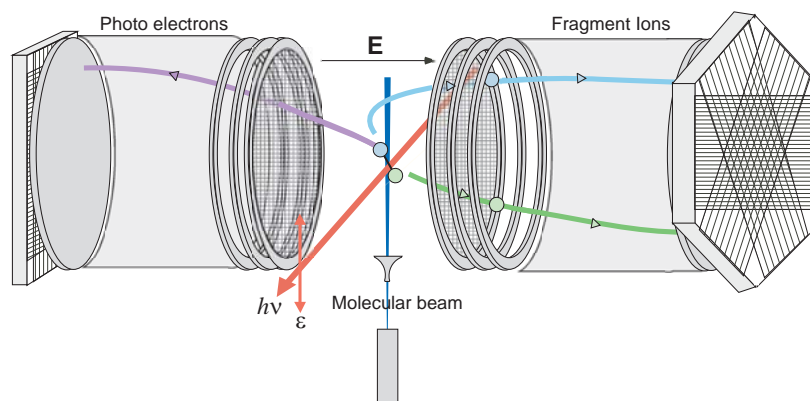


図 22 運動量画像多重同時計測装置

さらに、今後は実験だけにより共鳴挙動を記述できるよう、データの質を上げ、測定点数を増やすことも必要である。現段階では、実験だけから光電子ダイナミクスを記述する動的パラメータを一意的に決定できる状況は限られている。次に紹介する全立体角を検出できるコインシデンス装置が本格的に稼動するようになれば、可能となるかもしれない。

6 現在と将来

現在、Photon Factory の柳下グループでは、2つのテーマにて研究を進めている。これらの研究を進めるため、全立体角にて光電子と光イオンを多重同時計測できる装置を製作している。新しい情報を持ったデータが測定できるようになってきた。しかし、測定効率に関しては潜在能力を引き出すことができていない。このため、この夏に大幅な改造を行っているところである。

6.1 解離チャンネル選択した MFPAD 測定

多重コインシデンスが可能となり、 $e^- - ion_1^+ - ion_2^+$ の3重同時計測信号が得られている。これにより、動的な分子の向きあるいは解離チャンネルを選択した MFPAD 測定を行うことができた。

6.2 強レーザー場中分子の軟 X 線分光

強光子場中では分子が整列・変形することが明らかになってきている。今後、レーザー制御された分子を対象とした軟 X 線分光を進めていく予定である。現在、その第一歩として、YAG レーザー基本波により生成される $0.2 \sim 1 \text{ TW/cm}^2$ の強光子場中で、分子が整列・変形する様子を、SR をプローブ光として用いて調べる実験の実現に向けて準備を進めている。これまで、テスト実験を3回行っているが、有効なデータが得られていない。この実験は SR のシングルバンチモードを使用することにより実行できる実験であり、次の機会は '05/11 月末からの1週間である。今後の手がかりを掴みたい。

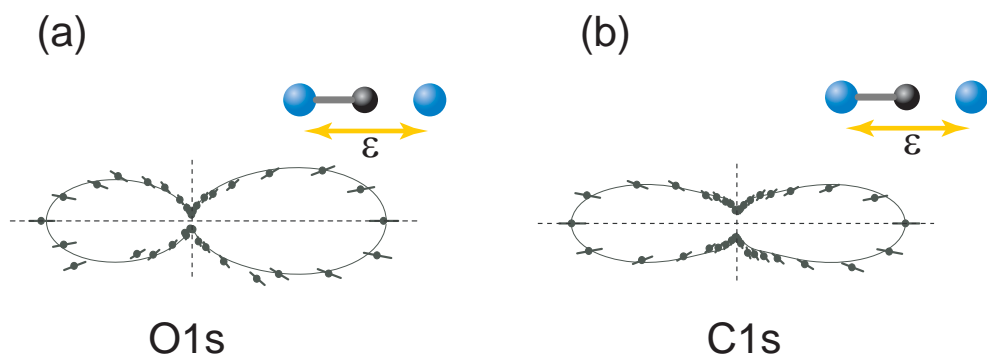


図 23 CO₂ 分子の酸素および炭素 1s 光電離過程をフラグメントにより向きが決まった MFPAD。運動エネルギーは 50 eV のとき、分子軸と偏光ベクトルが平行の条件にて測定した。

おわりに

今後は、レーザーと SR の特性を活かし、特に組み合わせることにより拓かれる軟 X 線分光を行って行きたいと考えている。

本文中では、敬称を略させていただきました。

最後に、ここで紹介した研究を進めるにあたり指導いただいた柳下教授 (PF)・小杉教授 (IMS) に感謝いたします。そして、データ収集システムの開発と導入を行っていただいた吉野教授 (芝浦工大)・遠藤氏 (遠藤コンピューティング)、検出器について指導いただいた伊藤陽助教授 (城西大)・城丸助教授 (東京都立大)、実験において様々な助言と協力をいただいた伊藤健二助教授 (PF)・繁政助教授 (IMS)・副島助教授 (新潟大)・彦坂助手 (IMS)・高田博士 (理研)・北島助手 (PF)・初井助手 (IMS)・下條助教授 (兵庫県立大)、新しい研究に協力していただいている高橋助教授 (多元研)・渡邊助手 (多元研)、実験と解析を行ってくれた元木博士 (現:日本電子)・穂坂博士 (現:IMS)・寺本君 (東大院)、PF での実験をサポートしていただいた早石教授 (筑波大)・豊島氏 (PF)、皆様にはこの場をお借りして感謝いたします。また、ここで紹介した研究は、奨励研究 (A) 12740328・松尾財団・特定領域 (2) 15035216・特定領域 (2) 16032214 の助成を受けて行ったものです。

参考文献

- [1] J. Adachi, N. Kosugi, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 38**, R127 (2005).
- [2] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, *J. Electron Spectrosc.* **142**, 295 (2005).
- [3] M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi, A. Ejiri, S. Nakai, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai and T. Oshio, *Phys. Rev.* **178**, 80 (1969).
- [4] C. E. Brion and A. Hamnett, *Adv. Chem. Phys.* **65**, 1 (1981).
- [5] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3**, 191 (1974).
- [6] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **4**, 313 (1974).
- [7] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **4**, 327 (1974).
- [8] T. D. Thomas and R. W. Shaw, *J. Electron Spectrosc.* **5**, 1081 (1974).
- [9] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys. B* **12**, 137 (1979).
- [10] C. T. Chen, Y. Ma and F. Sette, *Phys. Rev. A* **40**, 6737 (1989).
- [11] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).
- [12] A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa and E. Shigemasa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1351 (1992).
- [13] G. Kaindl, M. Domke, C. Laubschat, E. Weschke and C. Xue, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1234 (1992).
- [14] 中井俊一, 日本物理学会誌 **46**, 850 (1991).
- [15] Y. Ma, F. Sette, G. Meigs, S. Modesti and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2044 (1989).
- [16] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).
- [17] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen and F. Sette, *Phys. Rev. A* **47**, 1136 (1993).
- [18] B. Kempgens, B. S. Itchkawitz, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, H. Köppel, F. X. Gedeo, D. Nordfors, J. Schirmer and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 347 (1995).
- [19] G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl, E. Hudson and D. A. Shirley, *Phys. Rev. A* **46**, 3935 (1992).
- [20] G. Remmers, M. Domke and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **47**, 3085 (1993).
- [21] H. Hudson, D. A. Shirley, M. Domke, G. Remmers and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **49**, 161 (1994).
- [22] R. Püttner, M. Domke, D. Lentz and G. Kaindl, *J. Phys. B* **29**, L565 (1996).
- [23] M. P. de Miranda, J. A. Beswick, P. Parent, C. Laffon, G. Tourillon, A. Cassuto, G. Nicolas and F. X. Gadea, *J. Chem. Phys.* **101**, 5500 (1994).
- [24] A. S. Schlachter, "New Direction in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Source", p. 1, ed. by A. S. Schlachter and F. J. Wuilleumier (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994).
- [25] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261

- (1994).
- [26] S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, A. Kivimäki, O. -P. Sairanen, A. Naves de Brito, H. Aksela and S. Aksela, *J. Chem. Phys.* **102**, 7317 (1995).
- [27] N. Saito, F. Heiser, O. Hemmers, A. Hempelmann, K. Wieliczek, J. Viehhaus and U. Becker, *Phys. Rev. A* **51**, 4313 (1995).
- [28] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, *Phys. Rev. A* **40**, 6737 (1989).
- [29] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette, *Phys. Rev. A* **47**, 1136 (1997).
- [30] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall, and F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).
- [31] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 427 (1999).
- [32] B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, *J. Phys. B* **29**, 5389 (1996).
- [33] E. Shigemasa, T. Gejo, M. Nagasono, T. Hatsui, and N. Kosugi, *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (2002).
- [34] F. L. Pilar, "*Elementary Quantum Chemistry*" 2nd Ed. (Dover Pub., New York, 2001).
- [35] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
- [36] T. C. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [37] 足立純一, 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻修士論文 (1993).
- [38] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995).
- [39] W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys.* **9**, 157 (1975).
- [40] M. B. Robin, *Chem. Phys. Lett.* **31**, 140 (1975).
- [41] R. S. Mulliken, *Acc. Chem. Res.* **9**, 7 (1976); *Chem. Phys. Lett.* **46**, 197 (1977).
- [42] M. B. Robin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules" Vol. III, p. 34 (Academic, Orlando, 1985).
- [43] J. Stöhr, "NEXAFS Spectroscopy", p. 90 (Springer, Berlin, 1992).
- [44] C. Sandorfy and L. S. Lussier, "Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet", p. 819, ed. by S. P. McGlynn, G. L. Findley and R. H. Huebner (D. Reidel, Dordrecht, 1985).
- [45] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1849 (1966).
- [46] R. S. Mulliken, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 141 (1972).
- [47] U. Fano, *Comments At. Mol. Phys.* **3**, 75 (1972).
- [48] H. M. Köppe, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **53**, 4120 (1996).
- [49] K. Ueda, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, K. Ohmori, Y. Sato, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 311 (1995).
- [50] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Will, W. Braun, C. Hellwig and C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 129 (1996).
- [51] F. Keller and H. Lefebvre-Brion, *Z. Phys. D* **4**, 15 (1986).
- [52] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock and M. B. Robin, *J. Chem. Phys.* **87**, 4344 (1987).

- [53] A. Yagishita, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
- [54] G. Orlandi and W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 465 (1972).
- [55] G. Remmers, M. Domke and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **47**, 3085 (1993).
- [56] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).
- [57] G. Herzberg and E. Teller, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **21**, 410 (1933).
- [58] R. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
- [59] G. Herzberg, "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", (Van Nostrand Reinhold, New York, 1966).
- [60] T. J. Lee, D. J. Fox, H. F. Schaefer III and R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **81**, 356 (1984).
- [61] 佐藤幸紀, *日本物理学会誌* **42**, 896 (1987).
- [62] V. Schmidt, *Electron spectrometry of atoms using synchrotron radiation* (New York : Cambridge University Press , 1997).
- [63] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedin, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, O. L. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [64] K. C. Prince, L. Avaldi, M. Coreno, R. Camilloni and M. de Simone, *J. Phys. B*, **32**, 2551 (1999).
- [65] A. P. Hitchcock, S. Johnston, T. Tylliszczak, C. C. Turci, M. Barbatti, A. B. Rocha and C. E. Bielschowsky, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phonom.* **123**, 303 (2002).
- [66] 元木創平, *東京大学大学院理学系研究科博士論文* (2001).
- [67] U. Hergenhahn, O. Kugeler, A. Rudel, E. E. Rennie, and A. M. Bradshaw, *J Phys. Chem. A* **105**, 5704 (2001).
- [68] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York : Van Nostrand , c1979.
- [69] H. M. Köppe, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 97 (1995).
- [70] B. Kempgens, K. Maier, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, M. N. Piancastelli, U. Hergenhahn and A. M. Bradshaw, *J Phys. B* **30**, L741 (1997).
- [71] U. Hergenhahn, *J Phys. B* **37**, R89 (2004).
- [72] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 998 (1997).
- [73] J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, L. J. Sathre, J. True, and T. D. Thomas, *Phys. Rev. A* **57**, 157 (1998).
- [74] T. N. Rescigno and A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **70**, 3390 (1979).
- [75] M. P. de Miranda, C. E. Bielschowsky and M. A. C. Nascimento, *J. Phys. B* **28**, L15 (1995).
- [76] N. Kosugi, *Chem. Phys.* **289**, 117 (2003).
- [77] N. Kosugi, *J. Electron. Spectrosc.* **137-140**, 335 (2004).

- [78] W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Chem. Phys. **25**, 189 (1977).
- [79] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. **79**, 3617 (1997).
- [80] T. D. Thomas, N. Berrah, J. Bozek, T. X. Carroll, J. Hahne, T. Karlsen, E. Kukk, and L. J. Sæthre, Phys. Rev. Lett. **82**, 1120 (1999).
- [81] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J. -H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. ?gren, F. Kh. Gel'mukhanov, T. Warwick and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. **76**, 2448 (1996).
- [82] L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **103**, 562 (1995).
- [83] H. D. Schulte and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **103**, 698 (1995).
- [84] H. Basch and L. C. Snyder, Chem. Phys. Lett. **3**, 333 (1969).
- [85] P. E. Cade, K. D. Sales and A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **44**, 1973 (1966).
- [86] G. R. Wight, C. E. Brion and M. J. van der Wiel, J. Electron Spectrosc. **1**, 457 (1972/73).
- [87] W. H. E. Schwarz, Angew. Chem. Intern. Ed. **13**, 454 (1974).
- [88] G. R. Wight and C. E. Brion, Chem. Phys. Lett. **26**, 607 (1974).
- [89] K. Lee, D. Y. Kim, C. -I. Ma and D. M. Hanson, J. Chem. Phys. **100**, 8550 (1994).
- [90] N. Kosugi, "Atomic and Molecular Photoionization", p. 89, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy Press, Tokyo, 1996).
- [91] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, Chem. Phys. Letts. **190**, 481 (1992).
- [92] 佐藤幸紀, ϕ シンクロトロン放射光, p. 91, 市村禎二郎, 旗野嘉彦, 井口洋夫 編 (学会出版センター, 東京, 1991)
- [93] 足立純一, 小杉信博, 日本物理学会誌 **52**, 96 (1995).
- [94] 足立純一, 小杉信博, 放射光 **8**, 164 (1995).
- [95] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, J. Chem. Phys. **107**, 4919 (1997).
- [96] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, J. Phys. Chem. **100**, 19783 (1997).
- [97] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. **309**, 427 (1999).
- [98] W. H. E. Schwarz and R. J. Buenker, Chem. Phys. **13**, 153 (1976).
- [99] W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner, Phys. Rev. Lett. **50**, 1038 (1983).
- [100] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi, J. Chem. Phys. **100**, 5988 (1994).
- [101] 長岡伸一, 化学 **51**, 598 (1996).
- [102] G. G. B. de Souza, P. Morin and I. Nenner, Phys. Rev. A **34**, 4770 (1986).
- [103] A. Menzel, B. Langer, J. Viefhous, S. B. Whitfield and U. Becker, Chem. Phys. Lett. **258**, 265 (1996)
- [104] P. Morin, M. Lavoll?e and M. Simon, "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", p. 211, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
- [105] T. LeBrun, M. Lavolle?, M. Simon and P. Morin, J. Chem. Phys. **98**, 2534 (1993).

- [106] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* 98, 4562 (1993).
- [107] T. N. Rescigno and A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* 70, 3390 (1979). M. P. de Miranda, C. E. Bielschowsky and M. A. C. Nascimento, *J. Phys. B* 28, L15 (1995).
- [108] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* 62, 36 (1989). E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Hayaishi, H. Maezawa, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Scr.* 41, 63 (1990).
- [109] N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2740 (1988). N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Phys. B* 22, 3973 (1989). N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. A* 43, 3662 (1991). N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Phys. B* 22, L517 (1989).
- [110] K. Lee, D. Y. Kim, C. I. Ma, D. A. Lapiano-Smith and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* 93, 7936 (1990).
- [111] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* 97, 8842 (1992).
- [112] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* 45, 2915 (1992). A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", p. 201, ed. by F.J.Wuilleumier, Y.Petrof and I.Nenner (World Scientific, Singapore, 1993). E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* 47, 1824 (1993).
- [113] D. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingam, D. M. Hanson and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* 97, 5915 (1992).
- [114] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* 4, 1 (1972).
- [115] R. Bersohn and S. H. Lin, *Adv. Chem. Phys.* 16, 67 (1969). M. Dzvonič, S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 61, 4400 (1974); *ibid.* 61, 4408 (1974).
- [116] G. E. Busch and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 56, 3638 (1972).
- [117] J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev. A* 18, 164 (1978).
- [118] 繁政英治, 柳下明, *日本物理学会誌* 50, 27 (1995). 柳下明, *分光研究* 41, 120 (1992).
- [119] 足立純一, 小杉信博, *放射光* 8, 164 (1995).
- [120] Y. Kitajima, Y. Takata, A. Yoyoshima, and H. Maezawa, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 886 (1992).
- [121] Y. Kitajima, *J. Electron Spectrosc.*, 80, 405 (1996).
- [122] R. E. LaVilla and R. D. Deslattes, *J. Chem. Phys.* 44, 4399 (1966).
- [123] S. Bodeur and J. M. Esteve, *Chem. Phys.* 100, 415 (1985).
- [124] J. L. Dehmer, D. Dill, and A. C. Parr, "Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet" ed. by S. McGlynn, G. Findley, and R. Huebner (D. Reidel Publishing Company, Holland, 1983).
- [125] V. McKoy, T. A. Carlson, and R. R. Lucchese, *J. Phys. Chem.* 88, 3188 (1984).
- [126] U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* 40, 441 (1968).
- [127] E. E. Koch and B. F. Sonntag, in "Synchrotron Radiation: Techniques and Applications", ed. by C. Kunz: (Springer-Verlag, Heidelberg, 1979), p.269.

- [128] D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130 (1976).
- [129] 伊藤健二, *放射光* **14**, 35 (2001).
- [130] 繁政英治, 柳下明, *日本物理学会誌* **50**, 27 (1995).
- [131] J. Adachi, K. Hosaka, S. Furuya, K. Soejima, M. Takahashi, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001(2003); *J. Electron. Spectrosc.* **137**, 243 (2004).
- [132] J. Adachi, S. Motoki, N. A Cherepkov and A. Yagishita, *J. Phys. B* **35**, 5023(2002).
- [133] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B* **33**, 4193(2000).
- [134] N. A. Cherepkov, G. Raseev, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, M. Sano, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 4213(2000).
- [135] E. Shigemasa, J. Adachi, K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1622(1998).
- [136] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359(1995).
- [137] U. Becker, *J. Electron Spectrosc.* **112**, 47 (2000).
- [138] M. O. Krause, *Phys. Rev.* **177**, 151 (1969).
- [139] F. J. Wuilleumier, and M. O. Krause, *Phys. Rev. A* **10**, 242 (1974).
- [140] J. W. Cooper, *Phys. Rev. A* **47**, 1841 (1993).
- [141] J. W. Cooper, *Phys. Rev. A* **42**, 6942 (1990).
- [142] A. Bechler and R. H. Pratt, *Phys. Rev. A* **39**, 1774 (1989).
- [143] A. Bechler and R. H. Pratt, *Phys. Rev. A* **42**, 6400 (1990).
- [144] J. H. Scofield, *Phys. Rev. A* **40**, 3054 (1989).
- [145] B. Krässig, M. Jung, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4736 (1995).
- [146] M. Jung, B. Krässig, D. S. Gemmell, E.P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young, *Phys. Rev. A* **54**, 2127 (1996).
- [147] A. Derevianko, O. Hemmers, S. Oblad, P. Glans, H. Wang, S. B. Whitfield, R. Wehlitz, I. A. Sellin, W. R. Johnson, and D. W. Lindle, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2116 (2000).
- [148] B. Krässig, J.-C. Bilheux, R. W. Dunford, D. S. Gemmell, S. Hasegawa, E. P. Kanter, S. H. Southworth, L. Young, L. A. LaJohn, and R. H. Pratt, *Phys. Rev. A* **67**, 022707 (2003).
- [149] O. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, D. W. Lindle, J. C. Arce, J. A. Sheehy, and P. W. Langhoff, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 273003 (2001).
- [150] D. W. Lindle, O. A. Hemmers, H. Wang, P. Focke, I. A. Sellin, J. D. Mills, J. A. Sheehy, and P. W. Langhoff, *AIP Conf. Proc.* **500**, 156 (2000).
- [151] M. N. Piancastelli, *J. Electron. Spectrosc.* **100**, 167(1999).
- [152] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai, and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 36 (1989).
- [153] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).

- [154] T. N. Rescigno and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 65 (1977).
- [155] J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 213 (1975).
- [156] D. Loomba, S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **75**, 4546 (1981).
- [157] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **33**, 527 (2000).
- [158] A. Lafosse, M. Lebeck, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver, and D. Dowek, *J. Phys. B* **36**, 4683 (2003).
- [159] R. Dörner, H. Bräuning, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Achler, R. Moshhammer, J. M. Feagin, T. Osipov, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, J. H. McGuire, M. H. Prior, N. Berrah, J. D. Bozek, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5776 (1998).
- [160] Th. Weber, A. O. Czasch, O. Jagutzki, A. K. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, s. Daveau, A. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, R. Díez Muino, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Nature* **431**, 437,(2004);
- [161] N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 250(2000).
- [162] A. A. Pavlychev, N. G. Fominykh, N. Watanabe, K. Soejima, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3623(1998).
- [163] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Bräuning-Demian, H Bräuning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner, *J. Phys. B* **34**, 3669(2001).
- [164] T. Jahnke, Th. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073002 (2002).
- [165] R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley and M. A. Van Hove, *J. Phys. B* **35**, L359(2002).
- [166] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B.* **35**, 3801(2002); S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 063003(2002).
- [167] M. Takahashi, J. P. Cave, and J. H. D. Eland, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1337(2000).
- [168] P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **28**, 2643 (1995).
- [169] F. Heiser, O. Gessner, J. Viehhaus, K. Wieliczek, R. Hentges, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2435 (1997).
- [170] O. Gessner, F. Heiser, N. A. Cherepkov, B. Zimmermann, and U. Becker, *J. Electron Spectrosc.* **101-103**, 113 (1999)

- [171] A. V. Golovin and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B*, **35**, 3191(2002).
- [172] A. Landers, Th. Weber, I. Ali, A. Cassimi, M. Hattass, O. Jagutzki, A. Nauert, T. Osipov, A. Staudte, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, R. R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 013002(2001).
- [173] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. P. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, A. Staudte, M. Schöffler, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 083002 (2004).
- [174] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, M. Schöffler, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Díez Muiño, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, M. H. Prior, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153003 (2003).
- [175] K. Ito, J. Adachi, Y. Hikosaka, S. Motoki, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 46(2000).
- [176] N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, A. V. Golovin, J. Adachi, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **37**, 4803 (2004).
- [177] 穂坂綱一, 東京大学大学院理学系研究科修士論文 (2001).
- [178] A. V. Golovin, V. V. Kuznetsov, and N. A. Cherepkov, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **16**, 363 (1990); *Z. Phys. D* **24**, 371(1992).
- [179] P. M. Guyon, A. V. Golovin, C. J. K. Quayle, M. Vervloet, and M. Richard-Viard, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 600(1996).
- [180] A. V. Golovin, F. Heiser, C. J. K. Quayle, P. Morin, M. Simon, O. Gessner, P.-M. Guyon, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4554 (1997).
- [181] A. Lafosse, J. C. Brenot, A. V. Golovin, P. M. Guyon, K. Hoejrup, J. C. Houver, M. Lebech, and D. Dowek, *Chem. Phys.* **114**, 6605 (2001).
- [182] A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, A. V. Golovin, M. Lebech, D. Dowek, P. Lin, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **117**, 8368 (2002).
- [183] K. Hosaka, J. Adachi, M. Takahashi, and A. Yagishita, *J. Phys. B*, **37**, L49 (2004).
- [184] O. Gessner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P.-M. Guyon, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 193002 (2002).
- [185] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Dowek, C. Alcaraz, L. Nahon, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **118**, 9653 (2003).
- [186] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, D. Dowek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987(2000).
- [187] M. Lebech, J. C. Houver, A. and D. Dowek, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866(2002).
- [188] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **65**, 020702 (2002).
- [189] 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, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 023006(2002).
- [190] 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* **36**, L25(2003).
- [191] N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, A. Yagishita, N. G. Fominykh, and A. A. Pavlychev, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4910(1997).
- [192] 穂坂綱一, 東京大学大学院理学系研究科博士論文 (2005).
- [193] A. V. Golovin, J. Adachi, S. Motoki, M. Takahashi, and A. Yagishita, *J. Phys.* **B 38**, L63 (2005).
- [194] T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Landers, Th. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233002 (2003).
- [195] E. Shigemasa, T. Hayaishi, K. Okuno, A. Danjo, K. Ueda, Y. Sato, and A. Yagishita, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 495 (1996).
- [196] P. Downie and I. Powis, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2864 (1999).
- [197] Y. Hikosaka, J. H. D. Eland, T. M. Watson and I. Powis, *J. Chem. Phys.* **115**, 4593 (2001).
- [198] I. Powis, *Chem. Phys.* **201**, 189 (1995).
- [199] K. L. Reid, and I. Powis, *J. Chem. Phys.* **100**, 1086 (1994).
- [200] A. De Fanis, M. Oura, N. Saito, M. Machida, M. Nagoshi, A. Knapp, J. Nickles, A. Czasch, R. Dörner, Y. Tamenori, H. Chiba, M. Takahashi, J. H. D. Eland and K. Ueda, *J. Phys. B* **37**, L235(2004)
- [201] T. Janke, A. O. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Kász, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163401(2004).
- [202] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, A. Rüdell, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **32**, 2623 (1999).
- [203] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2250 (1996).
- [204] H. M. Köppe, B. Kempgens, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 223 (1996).
- [205] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 119 (1992).
- [206] A. Kivimäki, B. Kempgens, M. N. Piancastelli, M. Neeb, K. Maier, A. Rüdell, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **93**, 81 (1998).
- [207] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **29**, 2701 (1996).
- [208] K. Maier, A. Kivimäki, B. Kempgens, U. Hergenhahn, M. Neeb, A. Rüdell, M. N. Piancastelli, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **58**, 3654 (1998).

- [209] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. M. Köppe, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **52**, 2095 (1995).
- [210] E. E. Rennie, H. M. Köppe, B. Kempgens, U. Hergenhahn, A. Kivimäki, K. Maier, M. Neeb, A. Rüdél and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **32**, 2691 (1999).
- [211] A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, and A. M. Bradshaw, *J. Phys. B* **30**, 4279 (1997).
- [212] B. Kempgens, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, A. M. Bradshaw, and J. Feldhaus, *J. Chem. Phys.* **107**, 4219 (1997).
- [213] B. Kempgens, H. M. Köppe, A. Kivimäki, M. Neeb, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 35 (1997).
- [214] J. Stöhr, "NEXAFS Spectroscopy", (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [215] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).
- [216] T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. E. Farren, and P. W. Langhoff, *Phys. Scr. T* **31**, 179 (1990).
- [217] M. R. Hermann and P. W. Langhoff, *Phys. Rev. A* **28**, 1957 (1983).
- [218] M. R. Hermann and P. W. Langhoff, *J. Math. Phys.* **24**, 541 (1983).
- [219] N. Padial, G. Csanak, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **74**, 4581 (1981).
- [220] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- [221] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).
- [222] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock and M. B. Robin, *J. Chem. Phys.* **87**, 4344 (1987).
- [223] F. Sette, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **81**, 4906 (1984).
- [224] 小杉信博, 放射光 6 卷 1 号 73 頁 (1993).
- [225] M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic Press, New York, 1974), P.51.
- [226] D. W. O. Heddle, *J. Phys.* **E 4**, 981 (1971).
- [227] T. Mizogawa, H. Shiromaru, M. Sato, and Y. Ito, *Int. J. Mass Spectrom.* **215**, 141 (2002).
- [228] M. Yoshino, M. Endo, T. Shino, H. Suzuki, T. Wagatsuma, N. Tanaka, A. Danjo, and Y. Itoh, *At. Coll. Res. Jpn.* **24**, 132 (1998).
- [229] J. L. Dehmer, D. Dill, and S. Wallace, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1005 (1979).
- [230] M. Yu. Kuchiev, and S. A. Sheinerman, *Sov. Phys. JETP*, **63**, 986 (1986); G. B. Armen, J. Tuikki, T. Aberg, and B. Crasemann, *Phys. Rev. A*. **36**, 5606 (1987).
- [231] W. Thiel, *J. Electron Spectrosc.* **31**, 151 (1983).