

N₂、NO、O₂ の多電子励起共鳴(1 東工大院化学、² 高エネ機構物構研／産総研)○小田切丈¹、村田誠¹、船津景勝¹、田邊健彦¹、鈴木功²、北島昌史¹、河内宣之¹

【序】

電子的連続状態に埋もれた多電子励起状態は、波動関数が電子運動部分と核運動部分との単なる積で表せない点で低いエネルギーの状態と大きく異なり、従ってその生成・崩壊ダイナミックスの解明は物理化学における重要な研究課題であるといえる。しかしながら、振動子強度が集中する真空紫外域においては、同じエネルギーで起こる直接イオン化過程が大きなバックグラウンドとなり、多電子励起状態のスペクトルは埋もれてしまうため、その観測は非常に困難である。我々は最近、分子多電子励起状態の観測を可能にするユニークな実験手法「(γ, 2γ)法」を開発した[1-3]。この方法では、1光子吸収に伴う光解離により2つの励起フラグメントが生成し、それらが光子を放出する過程、2光子放出過程:



の断面積を測定する。2光子放出過程(1)は多電子励起状態(AB^{**})が存在するエネルギーでのみ共鳴的に起こるため、その断面積を入射光子エネルギーの関数として測定することにより多電子励起状態のみの断面積プロファイルが浮かび上がり、これまで見ることでできなかった分子多電子励起状態を明らかにすることができる。本発表では、この(γ, 2γ)法を用いることにより観測に成功した、N₂、NO、O₂の多電子励起状態ダイナミックスについて報告する。

【実験】

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 KEK-PF のビームライン 20A にて行った。直線偏光の放射光をガスセル中の分子に照射し、反応(1)における2つのけい光光子を、放射光の電場ベクトルに沿って設置した対向する2つの真空紫外光子検出器により検出し、両検出器からの信号の同時計数を遅延同時計数回路により計数した。真空紫外光子検出器の検出光子波長範囲は 105~150nm (O₂, NO)、または、115~150nm (N₂) である。これらの検出器により、N または O 原子の 3s→2p 遷移に伴うけい光光子をはじめ、何種類かの波長のけい光光子が検出可能である。同時計数率を入射光子フラックス、標的分子数密度、衝突領域の幾何学的因子に対して規格化することにより、2光子放出過程の2重微分断面積 $d^2\sigma_2/d\Omega_i d\Omega_j$ (Ω_i, Ω_j は光子の放出方向)を得た。

【結果】

N₂、NO、O₂分子は、それぞれ、14、15、16 個の電子を持ち、基底電子配置は、それぞれ、
 N₂: KK(2σ_g)²(2σ_u)²(1π_u)⁴(3σ_g)²、 NO: KK(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²(2π)¹、 O₂:
 KK(2σ_g)²(2σ_u)²(3σ_g)²(1π_u)⁴(1π_g)², である。

図1に、これらの3分子について、2光子放出過程の光子放出方向に関する角度2重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として示す((γ, 2γ)断面積カーブ)。この(γ, 2γ)断面積カーブはいくつ

かのピークを示し、そこにこれらの分子の多電子励起状態が存在することがわかる。このエネルギー領域には、最も内側にある価電子 ($2\sigma_g$ または 3σ) がイオン化した分子イオン状態、あるいは、その相関分子イオン状態が存在することが、それぞれの分子に対する光電子分光実験などにより知られている[4]。図1に見られる多電子励起状態は、それらをコアとし、それにもう1個の電子が束縛された状態であると理解される。最外殻、および、内殻 (K殻) 軌道の束縛エネルギーはこれらの分子間で異なる[4]にもかかわらず、図1中のピーク位置、すなわち、多電子励起状態のエネルギーが相互に近い点は興味深い。また、36eV における ($\gamma, 2\gamma$) 断面積比は、おおよそ $N_2:NO:O_2=6:1:2$ であった。

図1中のハッチ付縦棒は各分子の2重イオン化ポテンシャル[5]を示す。2重イオン化ポテンシャル以上のエネルギー領域においても、中性の多電子励起状態が存在し、かつそれらが中性解離により崩壊していることは興味深い。NO、 O_2 においては、2重イオン化ポテンシャルのすぐ上で ($\gamma, 2\gamma$) 断面積カーブがディップを示している。これらは、多電子励起状態が1価分子イオンの Rydberg 状態へ自動イオン化 (Auger 崩壊) し、その結果、($\gamma, 2\gamma$) 断面積が減少すると考えることにより説明づけることができる。このような過程により ($\gamma, 2\gamma$) 断面積から削り取られた部分と残った部分とを比べると、観測されている多電子励起状態が、考えていた以上に2光子放出過程(1)により崩壊しやすいことがわかる。

- [1] T. Odagiri et al., *J. Phys. B* **37** (2004) 3909
- [2] M. Murata et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147** (2005) 147
- [3] M. Murata et al., *J. Phys. B* **39** (2006) 1285
- [4] S. Svensson et al., *Physica Scripta* **44** (1991) 184; Y. Hikosaka et al., *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7693; K. Siegbahn, *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969) など。
- [5] G. Dawber et al., *J. Phys. B* **27** (1994) 2191

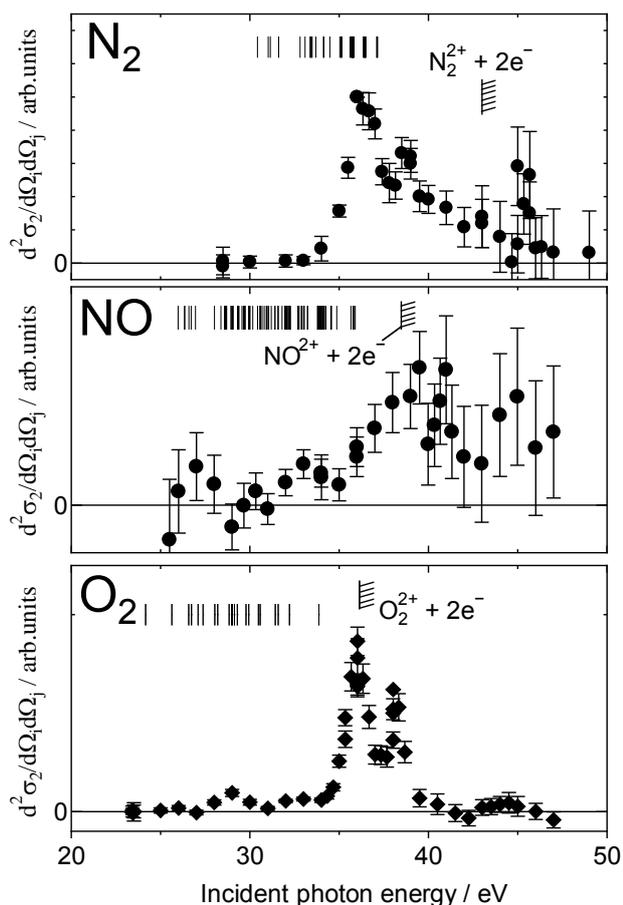


図1 N_2 、NO、 O_2 の2光子放出過程の光子放出方向に関する角度2重微分断面積。ハッチつきの縦棒は2重イオン化ポテンシャル[5]を示し、短い縦棒は2光子放出過程に至る解離極限を示す。