

## 奇妙なNH<sub>3</sub>の禁制 2 電子励起状態

(東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻)

○石川理沙、小田切丈、谷内一史、中里智治、黒川学、北島昌史、河内宣之

### 【序】

多電子励起分子とは、基底電子状態の電子配置から見て、2個以上の電子が同時に励起した電子状態にある分子をいう。この多電子励起分子は、1)一電子平均場近似があやしくなること、2)イオン化連続状態との縮重により、その波動関数が電子波動関数と核の相対運動の波動関数との積で表せないこと、の2つの理由により大変興味深い。しかしながらその研究、特に多電子励起・多原子分子の研究は、本グループによって端緒がつけられたばかりである。

本研究グループの加藤ら[1]はNH<sub>3</sub>の光励起実験において、Balmer系列のけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として測定し、新たに2電子励起D1、D2状態を発見した。本研究では[2]、NH<sub>3</sub>の光励起によるLyman-α光子放出の断面積を入射光子エネルギーの関数として測定した[(a)]。またLyman-α光子で標識した電子エネルギー損失スペクトルを測定した[(b)]。プローブをBalmerけい光からLyman-αけい光に変えることにより、より明確に2電子励起を1電子励起と比較することが可能となった。本発表では、(a)には現れないが、(b)に現れる、鋭い奇妙な禁制2電子励起状態に焦点をあてる。

### 【実験】

光励起実験(a)は、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 ビームライン BL-20A にて行った。

電子衝突実験(b)については、電子モノクロメータにより単色化した電子線をNH<sub>3</sub>に衝突させ、生成するH(2p)原子が放出するLyman-α光子と散乱電子を同時計数する。真の同時計数率を入射電子ビームの電流値、標的分子の数密度、幾何学的因子について規格化し、その結果を電子損失エネルギーに対してプロットして、Lyman-α光子で標識した電子エネルギー損失スペクトルを得た。入射電子エネルギーは100eV、電子散乱角は8°である。

### 【結果】

NH<sub>3</sub>分子はC<sub>3v</sub>点群に属し、その基底電子配置は $\tilde{X}^1A_1(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ である。図1(a)にNH<sub>3</sub>のLyman-α光子放出の双極子振動子強度分布(DOS分布)を入射光子エネルギー(励起エネルギー)の関数として示す。(b)に入射電子エネルギー100eV、電子散乱角8°におけるLyman-α光子放出の有効一般化振動子強度分布(effective GOS分布)を電子損失エネルギー(励起エネルギー)の関数として示す。図1(a)は、光励起実験(a)の結果であり、(b)は電子衝突実験(b)の結果である。両実験の結果を、振動子強度の観点で比較するために、このようなプロットを用いた。limit theoremによると、運動量移行 $K \rightarrow 0$ の極限で、図1(b)の $(dF/dE)_{Ly-\alpha}$ は(a)の $(df/dE)_{Ly-\alpha}$ に漸近する( $K^2$ を図1(a)上部に示す)。

図1(b)の28、及び31eV付近には(a)には現れない鋭いピークが観測される。これは禁制超励起状態に由来することが分かる。まず図1(a)のDOS分布を、鏡映近似と超励起状態の崩壊ダイナミクスの半古典的取り扱いに基づき解析した。その際、超励起状態を経ない過程である、解離性直接イオン化過程 $H(2p)+NH_2^+(\tilde{X})+e^-$ の寄与も考慮した。この過程の解離極限は26.0eVであり、励起エネルギーが32eVを超えると他のいくつかの解離性直接イオン化が可能となる。そこで、励起エネルギー32eV以下の領域にてフィッティングを試みた。その結果を図1(a)に示す(点線:各超励起状態、破線:  $H(2p)+NH_2^+(\tilde{X})+e^-$ 、実線:総和)。4つの超励起状態が励起エネルギー16.3、18.4、25.3、31.5eVに見出された。16.3eVと25.3eVにある超励起状態は、それぞれ1電子励起 $(1e)^{-1}(mo')$ 状態、 $'(2a_1)^{-1}(mo)'$ 状態である。ここで $mo'$ 、 $mo$ は分子軌道を表す。 $'(2a_1)^{-1}(mo)'$ と引用符を付けたのは、この状態には $(2a_1)^{-1}(mo)$ 配置の他に2電子励起配置が少なからず混合していると考えられるからである。一方、18.4eVと31.5eVにある超励起状態は、それぞれ加藤ら[1]が見出

した2電子励起D1、D2状態であろう。これら4つの許容超励起状態と28、31eV付近の禁制超励起状態、及び解離性直接イオン化( $H(2p)+NH_2^+(\tilde{X})+e^-$ )を考慮して、図1(b)のeffective GOS分布にフィッティングを試みた。その結果を図1(b)に示す。禁制超励起状態に由来する成分が、はっきり分離された。これらの禁制超励起状態もやはり2電子励起状態であると考えられる。さらにそのイオンコアは、許容2電子励起D2状態と同一であろう。そこで図1(b)に示すように、FD2、及びFD2'と名付けよう。許容2電子励起D2状態と比べて圧倒的に鋭い禁制2電子励起状態の出現は興味深い。その幅は約1eV以下である。FD2、及びFD2'とはi) Franck-Condon領域を狭いエネルギー幅で横切る解離性の状態か、あるいはii) 一つの振動準位しか有しない束縛型の状態なのであろう。いずれにしても奇妙な状態であることは間違いない。図1の振動子強度分布を励起エネルギーについて積分することにより、各超励起状態由来のLyman- $\alpha$ 光子放出の振動子強度を求めた。その結果を表1に示す。

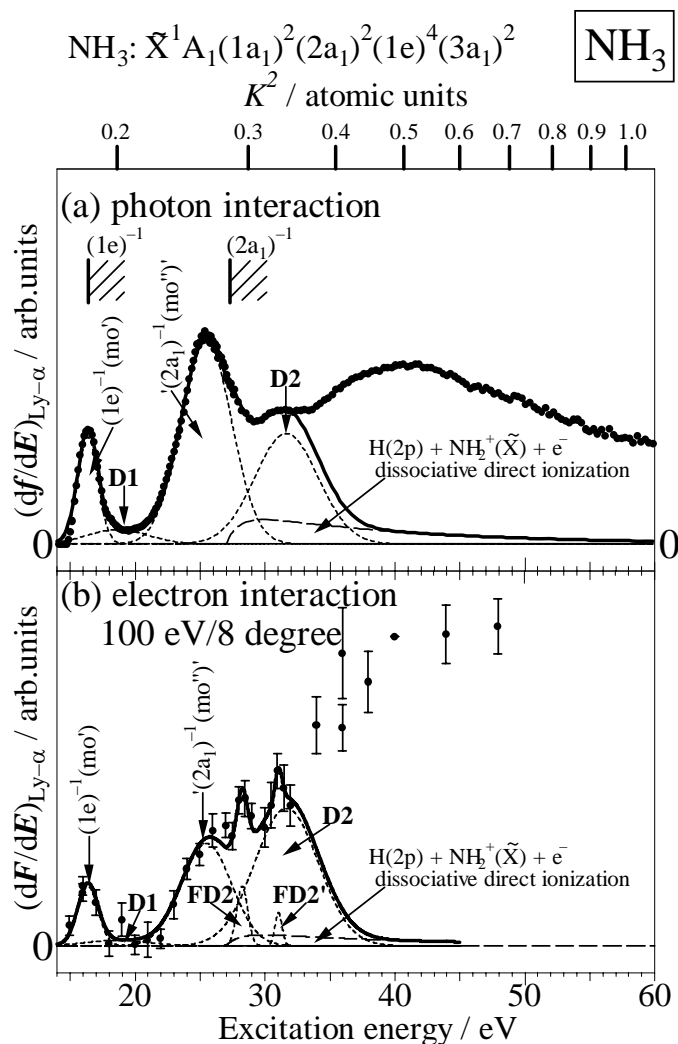


図1: NH<sub>3</sub>におけるLyman- $\alpha$ 光子放出の振動子強度分布を励起エネルギーの関数として示す。(a)は双極子振動子強度(DOS)分布 $(df/dE)_{Ly-\alpha}$ であり、(b)は入射電子エネルギー100eV、電子散乱角8°における有効一般化振動子強度(effective GOS)分布 $(dF/dE)_{Ly-\alpha}$ である。図(a)、(b)中の曲線はフィッティングの結果を示しており(本文参照)、図(a)中の斜線付きの垂直線はNH<sub>3</sub><sup>+</sup>の(1e)<sup>-1</sup>、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す。

#### 参考文献

- [1] M. Kato *et al.*, *J. Phys. B* **36**, 3541 (2003)
- [2] L. Ishikawa *et al.*, submitted to *J. Phys. B*

表1: NH<sub>3</sub>からのLyman- $\alpha$ 光子放出の双極子振動子強度(DOS)と有効一般化振動子強度(effective GOS)。effective GOSは、入射電子エネルギー100eV、電子散乱角8°における値である。DOS、effective GOSともに、(1e)<sup>-1</sup>(mo)状態に由来する振動子強度に対する相対値である。各peak energyにおける運動量移行の2乗値 $K^2$ も示した。

	(1e) <sup>-1</sup> (mo)	D1	'(2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> (mo <sup>2</sup> )'	FD2	FD2'	D2
Peak energy / eV	16.3	18.4	25.3	28.2	31.0	31.5
DOS	1	0.4	4.8	0	0	3.3
effective GOS	1	0.3	4.3	0.6	0.2	7.3
$K^2 / \text{atomic units}$	0.18	0.20	0.26	0.29	0.33	0.34