

## 内殻励起状態の崩壊過程における負イオンフラグメント放出

○彦坂 泰正<sup>1</sup>, 繁政 英治<sup>1</sup>, 金安 達夫<sup>1</sup>, 為則 雄祐<sup>2</sup>, 小杉 信博<sup>1</sup>  
 (分子研<sup>1</sup>, JASRI/SPring-8<sup>2</sup>)

【序】分子の軟X線領域には、内殻軌道から価電子性または Rydberg 性の空軌道への電子遷移が見られる。この遷移により生成する内殻励起状態は、内殻空孔を持つため専らオージェ電子を放出して崩壊し、一価の正イオンを生成する。最近、多くの分子の内殻励起状態の崩壊過程において、非常に小さな収率ながらも、負イオンフラグメントが生成することが見出された[1, 2]。これは、オージェ崩壊によって生成した特異な正イオン状態が、その解離において負イオンフラグメントを放出するものとして理解されている。

本研究では、この負イオンフラグメント放出に至る動力的知見を得ることを目的として、画像観測技術を利用した高効率の負イオン検出を行った。この高効率な手法により、 $E/\Delta E=10000$  もの高い光エネルギー分解能で、直線三原子分子の内殻励起状態からの負イオンフラグメント生成を観測することが可能となった。直線三原子分子の $\pi^*$ 軌道への内殻励起においては、Renner-Teller 効果により屈曲運動が誘起される。この内殻励起状態での分子変形によって、負イオンフラグメント生成が促進されることを見出した。

【実験】実験は、大型放射光施設 SPring-8 の挿入光源ビームライン BL27SU において行った。図 1 に負イオン画像観測装置の概念図を示す。軟X線領域では、負イオンよりも5桁程度多い量の電子が生成する。この装置では、強力な永久磁石をイオン化領域の近くに配置する

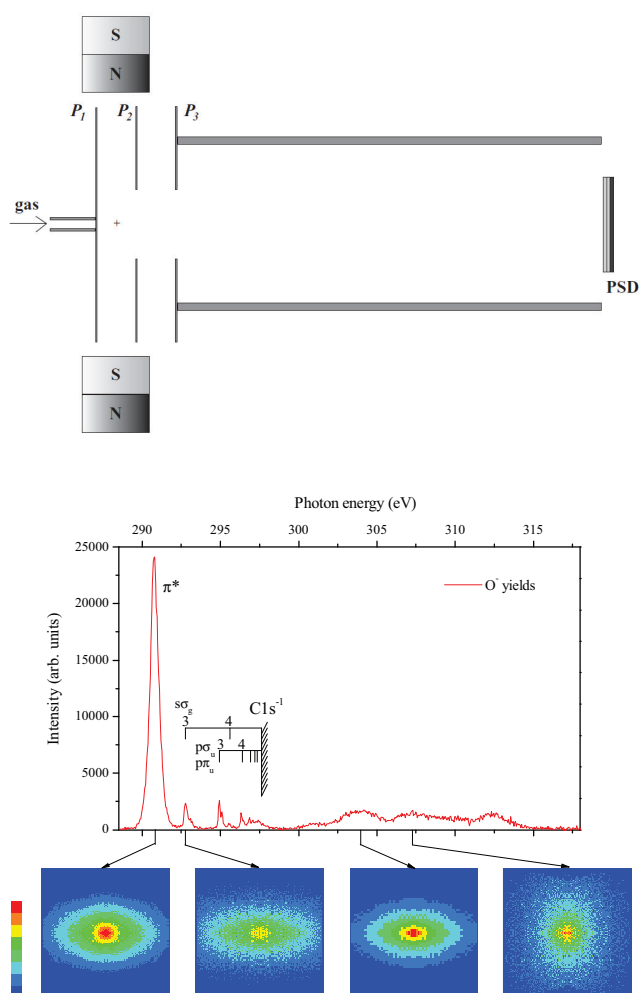


図 1 負イオン画像観測装置の概念図(上) [3] と得られた CO<sub>2</sub> の C1s 領域での O<sup>-</sup> フラグメントの観測(下) [2]。

ことによって磁場で電子の飛跡を曲げ、検出器へ到達する電子の量を抑制している。さらに、放射光の時間構造を利用することによって、負イオン信号のみを抽出した。

【結果と考察】図2は、 $\text{CO}_2$ の  $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$  共鳴での  $\text{O}^-$  収量と吸収スペクトルをプロットしたものである。 $\text{O}^-$  収量に見られる共鳴は、低エネルギー側に 50meV 程度シフトしている。この内殻励起状態は、屈曲した安定構造を持つ面内  $\pi^*$  状態と直線の面外  $\pi^*$  状態に Renner-Teller 分裂している。ここで前者の方が低エネルギーとなる。 $\text{O}^-$  収量に見られる共鳴の低エネルギー側へのシフトは、面内  $\pi^*$  状態への励起が  $\text{O}^-$  フラグメント生成へ大きく寄与していることを示している。面内  $\pi^*$  状態のオーグメント崩壊では、生成する一価正イオン状態は屈曲振動が励起されると考えられる。このオーグメント崩壊時に受けた屈曲方向へのトルクが、 $\text{O}^- + \text{C}^+ + \text{O}^+$  への3体解離を促進しているものと考えられる。

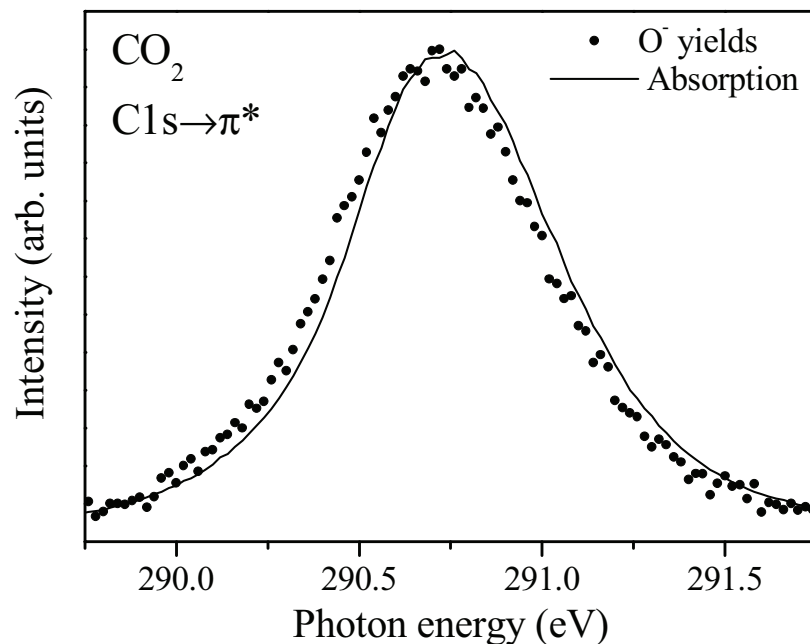


図2  $\text{CO}_2$ の  $\text{C}1s \rightarrow \pi^*$  共鳴での  $\text{O}^-$  収量と吸収スペクトル。スペクトル強度は、ピークの極大で規格化した。

- [1] S.-W. Yu, W. C. Stolte, R. Guillemin, G. Öhrwall, I. C. Tran, M. N. Piancastelli, R. Feng and D. W. Lindle, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 3583 (2004).
- [2] Y. Hikosaka, T. Kaneyasu, Y. Tamenori and E. Shigemasa, J. Electron. Spec. Rel. Phenom. 156-158 (2007) 284.
- [3] Y. Hikosaka and E. Shigemasa, J. Electron. Spec. Rel. Phenom. 148 (2005) 5.