

2P019

CO₂の O1s 内殻励起時におけるリュードベリ酸素原子より 放出される光電子のドップラープロファイルの観測 (兵庫県立院物質*、UVSOR**)

○明神 克*, 下條 竜夫*, 田尻 貴大*, 本間 健二*, 岩山 洋士**, 繁政 英治**

The observation of Doppler profile of photoelectrons emitted from Rydberg oxygen atom following O 1s inner-shell excitation of CO₂ (University of Hyogo*, UVSOR**)

○K. Myojin*, T. Gejo*, T. Tajiri*, K. Honma*, H. Iwayama**, E. Shigemasa**

【序】

分子の内殻電子をイオン化しきい値付近に励起した際に、様々な緩和過程の中で高励起のリュードベリ原子が生成することが知られている。この高励起のリュードベリ原子はイオンコアの電子状態を変化させオーグメント電子を放出するため、光電子スペクトルからそのリュードベリ状態を特定することができる。O1s 励起領域にある CO₂ においてもリュードベリ原子 (O*) が生成される。この O* は運動量をもつため、O* から放出される光電子のスペクトルに、ドップラー効果によるピークの分裂があらわれる。そこで我々は O* の生成メカニズムを解明するため、CO₂ の光電子スペクトルに現れるドップラープロファイルを観測し、解離の異方性について考察を行った。

【実験】

実験は UVSOR BL6U で行った。二酸化炭素をガスセル内に導入し、高分解能光電子分光装置 MBS1 を用い光電子スペクトルを測定した。入射光の偏光方向に対して、平行と垂直の二方向に検出器を設置して測定を行った。

【結果と考察】

図 1 に、538.85、539.50、539.90、540.65 eV の励起光による CO₂ の光電子スペクトルを示す。励起光の偏光方向に対して平行に検出器を設置して測定した光電子スペクトルにのみドップラー効果によるピークの分裂が明確に現れた。この結果は、光解離により生成されたリュードベリ原子 O* が主に偏光方向の運動量をもつことを表している。

二酸化炭素の O 1s-1σ* 励起領域における光解離イオンについては、二つの角度分解吸収スペクトルから求められる異方性パラメーター β が測定されており [1]、励起光エネルギーにより、 β 値が 0 から 1 の間で大きく変動すると報告されている。このような解離によって中性励起酸素原子が生成され、光電子を放出しているとすれば、励起光エネルギー毎に異なる CO₂ 光解離の異方性により、光電子スペクトルの概形に変化が現れると考えられる。しかし、本研究で測定した光電子スペクトルは励起光エネルギーに対して大きな概形変化を示さず、偏光方向に対して水平に検出器を設置した時の光電子スペクトルにおいてのみドップラー分裂が観測された。

そこで我々は今回得られたスペクトルから、光電子放出における異方性パラメーター β を推定するために、次の解析を行った。

二つのピーク間のエネルギー差 ΔE_{peak} はドップラー効果によるピークのエネルギーシフト ΔE の 2 倍であり、光電子の速度 V_e とフラグメントイオンの速度 V_{frag} および並進運動エネルギー E_{KER} 、電子、 CO^+ 、 O^* の質量 (m_e, m_A, m_B) を用いて次の式で表される。

$$\Delta E_{peak} = \frac{1}{2} m_e (V_e + V_{frag})^2 - \frac{1}{2} m_e (V_e - V_{frag})^2 = 2m_e V_e V_{frag} = 2\Delta E$$

ここで $V_e = (2E_e / m_e)^{\frac{1}{2}}$, $V_{frag} = (2E_{KER} [m_A (1 + m_A / m_B)])^{\frac{1}{2}}$ とすると

$$\Delta E_{peak} = 2m_e V_e (E_{KER} / [m_A (1 + m_A / m_B)])^{\frac{1}{2}} = 4(E_e E_{KER} m_e / [m_A (1 + m_A / m_B)])^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{KER} = \frac{1}{16} \Delta E_{peak}^2 m_A (1 + m_A / m_B) / (E_e m_e)$$

自動イオン化によって生じる光電子放出の角度分布が等方的だとすると、フラグメントの解離方向と偏光方向の角度が θ のとき、光電子スペクトルのドップラープロファイルはフラグメントの角度分布 $f(\theta)$ の畳み込みで表すことができる。直線 3 原子分子である CO_2 の場合、フラグメントの解離方向は分子軸方向にほぼ等しく、その角度分布 $f(\theta)$ は以下のように書き表せる。

$$f(\theta) = \frac{\sigma}{16} [8 + (3P \cos 2\alpha + 1)(\beta(3 \cos^2 \theta - 1))] \quad , \quad \cos^2 \theta = \frac{E - E_0}{\Delta E}$$

β は異方性パラメーターで、純粋な $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移では 2、 $\Pi \leftarrow \Sigma$ 遷移では -1 に等しい。

上記の関数を用い、運動エネルギー分布と β 値を仮定し、観測されたドップラープロファイルについてフィッティングを行った。その結果、ガウス幅を 20 meV とすると、 β 値は約 1.2 と推定される。このことから、主に偏光方向の角度範囲内に解離した中世励起酸素原子が、光電子を放出していると結論づけることができる。これは主に $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移により分子軸方向に励起されたリュードベリ状態にある電子を、解離する酸素イオンが捕獲するという描像を示唆している。

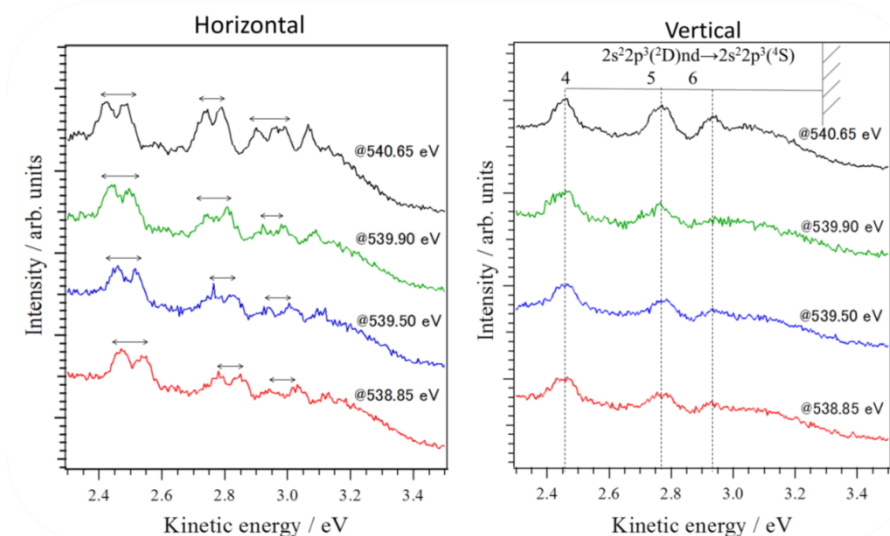


図 1 CO_2 の光電子スペクトル

[1] K.Okada *et al. Phys. Rev. A*, **66**, 032503 (2002)