

対称性分離しきい電子分光法による 窒素の二電子励起状態の解明

(姫工大、分子研) ○下條竜夫、町田雅武、名越充、繁政英治、
中村永研、近藤直範、益田周防海、初井宇記、小杉信博

【序論】シンクロトロン放射光に関連する分光技術の目覚ましい進歩により、現在では簡単な分子の内殻電離しきい値近傍における振動分光が可能となってきた。特に従来の一電子近似としてのスペクトル構造のみならず、それ以上の詳細な物理量、例えば、多電子励起状態の微細構造の観測などが現在の軟X線斜入射分光器では可能である。

この多電子励起状態とは、一個の光子の吸収で多数の電子が励起される多電子過程の一種であり、電子相関などの多体効果が重要な役割を演ずる。分子の内殻電離しきい値近傍は、離散状態と連続状態の相互作用が顕著な領域であり、この多電子励起状態を研究する最も興味深い領域と言える。

さて、光のエネルギーが、原子・分子のイオン化エネルギーに正確に一致すると、運動エネルギーが殆どゼロの光電子を放出する。これをしきい電子と呼び、そのような電子を積極的に捕集する分光法をしきい電子分光法と言う。しきい電子分光法では、全立体角に放出された電子を捕集するので、通常の光電子分光に比べて検出感度が桁違いに高く、しかも高分解能化が図りやすいという特徴がある。また内殻励起状態の生成に必要なエネルギーは、二価イオン生成に必要なエネルギーに比べて遙かに高く、従って、二つ電子を同時に放出して安定化する事ができる。しきい電子分光は、このような二電子放出過程の検出にも非常に敏感であるため、前述した多電子励起状態はしきい電子分光法による研究対象として格好のターゲットと言える。

我々は前回の分子構造討論会に於いてこのしきい電子と角度分解したイオンフラグメントをコインシデンス測定した「対称性を分離したしきい電子分光法」を報告した。この方法においては対称性を分離することで複雑なバンド構造の帰属が可能となる。今回、我々は窒素の二電子励起状態のバンド帰属を目的として、対称性分離しきい電子分光法を適用したので報告する。

【実験】図1に実験の概念図を示す。ノズルから真空チャンバー中に試料をフローさせた後、シンクロトロン放射光によって光イオン化解離させる。生成した電子のうち、しきい電子をしまし電場により引き込み、エネルギーアナライザーにより検出する。また電気ベクトルに対して0度および90度方向に置いたイオン検出器により解離イオンを検出し、ある一定の飛行時間を持つイオン種のみをコインシデンスシグナルとして記録する。実際の測定は分子研UVSORのBL4B、Spring8のBL27SUで行った。

【結果】窒素のK-edge付近では二電子励起に帰属されるピークがいくつか存在する。とくに励起エネルギー414eV付近においては二電子励起による複雑なバンド構造が存在する。

これに関する帰属はまだ行われていない。図2aに窒素のしきい電子収量スペクトルを示す。414–415eVあたりに弱いながらも細かいバンド構造が観測されているのがわかる。

図2bに Π 対称性のみを選択した対称性分離しきい電子スペクトルを示す。ここでも2電子励起状態と考えられる強いバンド構造がみられている。このスペクトルには実際はバックグラウンドのシグナルが多く含まれているが、図2aよりバンド構造がはっきりと分離されている。

さらに、これらのスペクトルの対称性の測定をおこなった。その結果、414eV付近のピーク群は Π 対称性が、一方、415.5eVのピークは Σ 対称性が強く、1つと考えられていたピーク群は、実際は2つ以上の二電子励起状態に由来することがわかる。

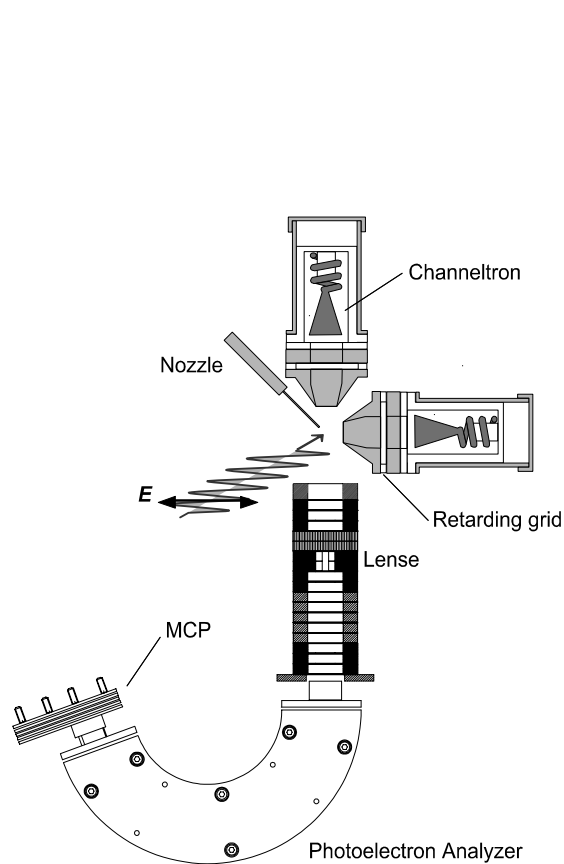


図1: 対称性分離しきい電子測定装置

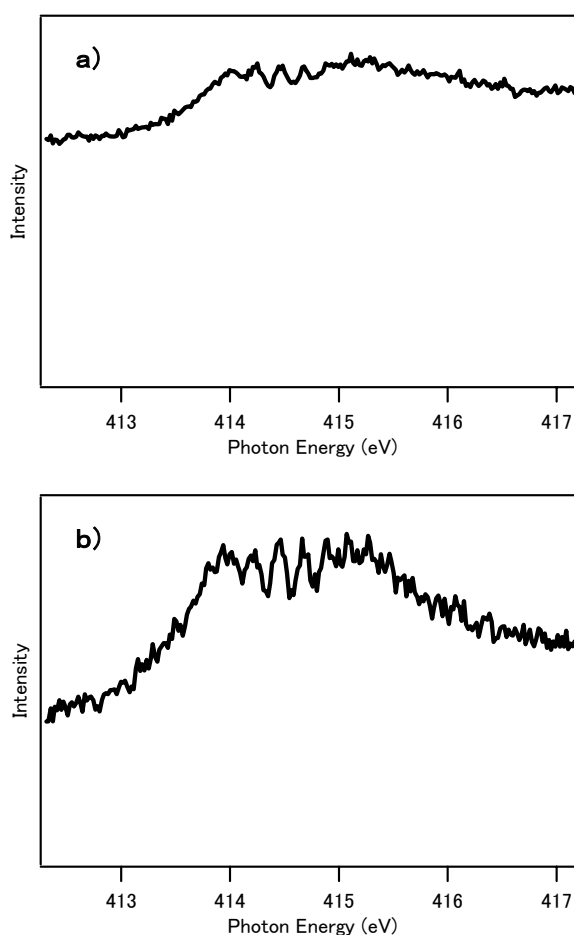


図2: a) しきい電子収量スペクトル b) Π 対称性のみのイオンとのコインシデンススペクトル。なお両スペクトル共にベースラインが0をあらわす