

## 光電子イオン多重同時計測運動量分光法による NO<sub>2</sub>分子の形状共鳴の研究

(姫工大理<sup>1</sup>、JASRI<sup>2</sup>、東北大多元研<sup>3</sup>、理研<sup>4</sup>、産総研<sup>5</sup>)

○名越充<sup>1</sup>、A. De Fanis<sup>2</sup>、藤原克利<sup>3</sup>、千葉寿<sup>3</sup>、山岡人志<sup>4</sup>、大浦正樹<sup>4</sup>、  
為則雄祐<sup>2</sup>、町田雅武<sup>1</sup>、小谷野猪之助<sup>1</sup>、上田潔<sup>3</sup>、齋藤則生<sup>5</sup>

【序】分子の内殻電子のイオン化しきい値より上において吸収係数が増大する現象がある。これは形状共鳴と呼ばれるもので、内殻から放出される電子が分子の電場障壁に一時的にトラップされるため、または、擬似的な非結合分子軌道への遷移が生じるためであると説明されている。しかし、電場障壁や擬似分子軌道について詳細はわかっていない。また、この形状共鳴は分子からの光電子放出に影響を与えることが推測されるが、分子軸を固定したCO<sub>2</sub>分子からの光電子の角度分布の測定では、形状共鳴はσ遷移のみでπ遷移には見られない。これはCO<sub>2</sub>分子が直線3原子分子で、分子軸方向に電場障壁があるため、電子が分子内の原子によって散乱されるためである。対して、屈曲した対称な3原子分子であるNO<sub>2</sub>の場合、σ電子とπ電子は振電相互作用によって混合しているので、π電子であっても分子内の原子によって散乱される可能性がある。そして面内の電子はσとπが混合しているが、面外の電子はπ電子のみである。そのため、面内電子に対しては、B2電子のみならずA1電子も、形状共鳴による断面積の増大が生じるかどうかに興味ある問題となってくる。さらに面外電子B1については、振電相互作用による形状共鳴からの影響の有無が問題となってくる。これらのことを実験的に解明するために、入射軟X線の偏光方向に対してのどの配向の分子が励起されるか解離イオンを同時計測することによって観測した。その上で、分子の軸を固定した屈曲分子からの3次元の光電子の角度分布を測定することにより、形状共鳴より多くの情報を得ることが可能となる。

【実験】実験はSPring-8の軟X線光化学ビームラインBL27SU c ブランチで行った。このビームラインでは単色性に優れた高強度の直線偏光軟X線が得られる。光軸に対して垂直方向に相対して置かれた2つの2次元検出器(イオン用および電子用)を有する飛行時間型分析器を用いた。イオン化領域には一様な電場と磁場をかけ、N1s内殻励起NO<sub>2</sub>から同時放出される3つのイオンN<sup>+</sup>、O<sup>+</sup>、O<sup>+</sup>と全光電子を互いに反対方向に収集し、それぞれの飛行時間と到達位置の情報から、これら各粒子の運動量ベクトルを求めた。

【結果】図1はNO<sub>2</sub>のN1sイオン化領域近傍における全イオン収量スペクトルである。図における2つの強いピークはそれぞれN1s → 6a<sub>1</sub>とN1s → 2b<sub>1</sub>励起に対応し、これらの終状態はRedberg状態である。一方、この図の高エネルギー側にみられるブロードなピークが形状共鳴によるものである。図2はこの形状共鳴部分の拡大

図である。この形状共鳴が何に由来するかを明らかにするために、3つのイオンの運動量ベクトルから決定される分子の配向と入射光の偏光ベクトルとの角相関を求め、NO<sub>2</sub>のイオン化状態 A1、B1、B2 の対称性を分離した N1s 光イオン化断面積を求めた。その結果を図2の下部に示す。▲は B2、●は B1、□は A1 対称性状態の強度である。図から明らかなように B2 対称性の強度のみがピーク位置で増加している。これは、形状共鳴が B2 対称状態に由来しているということおよび、これらの状態間に振電相互作用による混合がないことを示している。この事実は理論的な予測とも一致する。

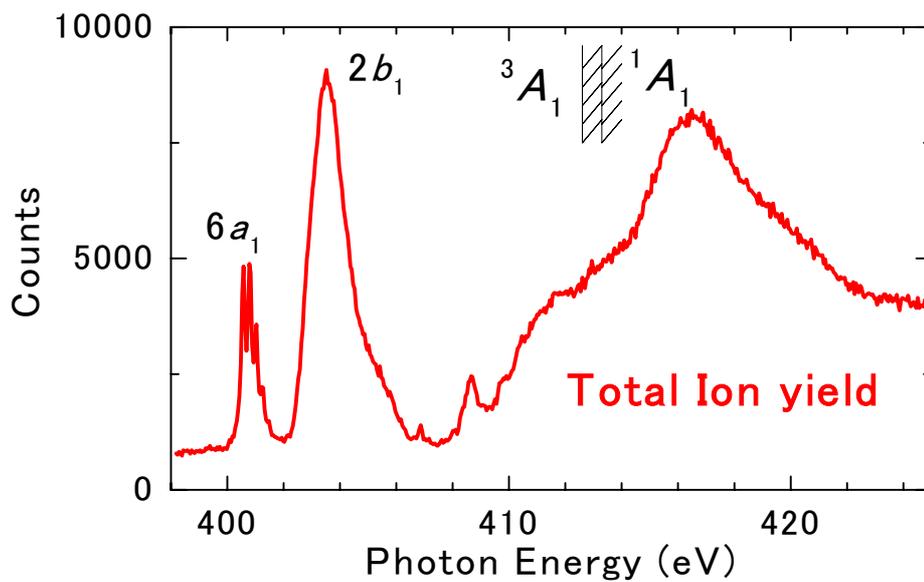


図1. NO<sub>2</sub>のN1s全イオン収量スペクトル

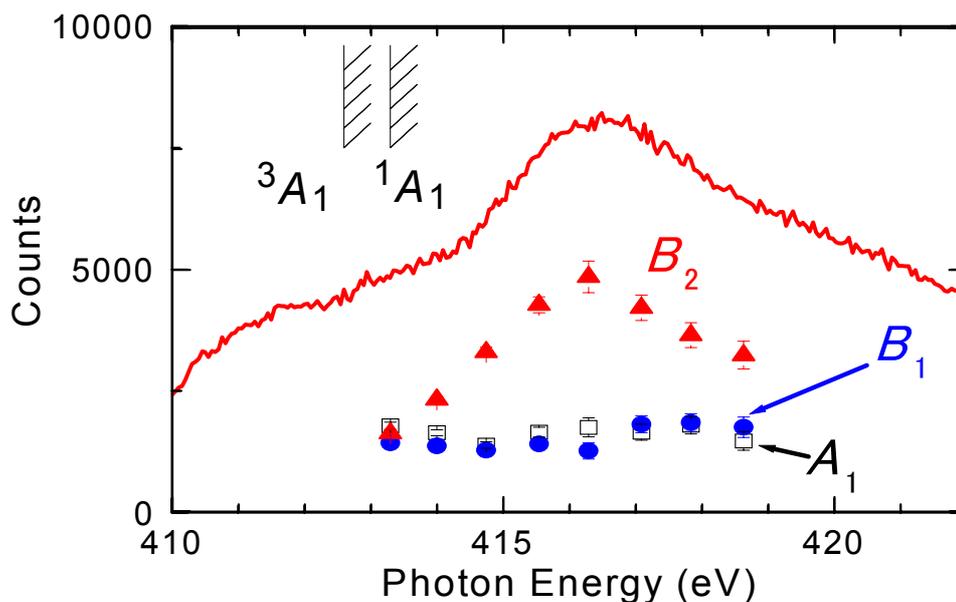


図2. 形状共鳴近傍の全収量スペクトルと対称性の強度