

### 3D05 アセチレンの内殻励起状態での価電子・Rydberg 励起状態の振電相互作用

(総研大<sup>A</sup>, 兵庫県立大<sup>B</sup>, 分子研<sup>C</sup>) 益田周防海<sup>A</sup>, 下條竜夫<sup>B</sup>, 樋山みやび<sup>AC</sup>, 小杉信博<sup>AC</sup>

**【序】**角度分解イオン収量法 (ARPIS) は、直線偏光の入射光の電気ベクトルに対して 0 度方向と 90 度方向にそれぞれイオン検出器を設置し、イオン収量スペクトルを測定する方法である。Axial recoil 近似が成り立つ条件で、直線分子の K 殻励起の場合には遷移モーメントが分子軸に平行な平行遷移と垂直な垂直遷移に限られるので、平行遷移と垂直遷移を分けることができる。二原子分子は伸縮振動モードしか持たないので、ARPIS で対称性を完全に分離することが出来る。一方、直線多原子分子の場合には、自由度が増えて、変角振動モードや反対称モードにより、より複雑なスペクトルが観測される。例えば、三原子分子の CO<sub>2</sub> の場合では、C 1s $\sigma_g$  Rydberg 励起領域の ARPIS では双極子禁制の 3s $\sigma_g$  Rydberg 状態が 2 eV 下にある  $\pi^*$  と変角振動を介して混合して垂直方向で強く観測されることが報告されている[1]。また、酸素が両端についているので、O1s 励起では対称性が崩れて反対称伸縮モードが誘起される[2]。一方、アセチレンの場合では二つの炭素が三重結合により短距離で隣り合って並んでいる為に、炭素の内殻を励起しても内殻ホールによる対称性の崩れは、抑えられると考えられている[3]。その為、アセチレンの場合は CO<sub>2</sub> の場合とは異なり、全対称な振動モードのみが観測されている。また、アセチレンの内殻-Rydberg 領域には価電子状態も観測されていて、振動を介して Rydberg 状態や他の価電子状態と混合し得る[4]。これまでの ARPIS ではイオン種や解離チャンネルを選別できなかったため、エネルギー的に重なった同じ対称性の状態を分離することは出来なかった。そこで、本研究では、アセチレンの C 1s Rydberg 領域の高分解能角度分解イオン化収量スペクトル (ARPIS) をイオン検出器の追い返し電場を変えて測定することで、解離イオンの運動エネルギーを選別して測定した。その結果、288eV 付近の 3 $\sigma_u^*$  と 3s $\sigma_g$  が重なった領域で、二つの状態の寄与を分離することが出来た。このことにより、内殻 Rydberg 領域での Rydberg 状態・価電子状態間の相互作用をより詳細に議論出来るようになった。

**【実験】**測定は、SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU で分解能 E/ $\Delta E$ ~10000(炭素閾領域では約 30 meV)で行った。内殻励起後の解離イオンは直線偏光の入射光の電気ベクトルに対して水平と垂直方向に設置された同型のチャンネルトロンを用いて検出した。解離を経ていない親イオンや運動量の小さい解離イオンは、運動量の大きな解離イオンと比較して電気ベクトルに対する異方性が少ないので、角度分解能を保持する為に、イオン検出器に追い返し電場をかけた。また、個々の励起状態に特徴的な解離チャンネルを選別する為に、追い返し電場を 1.5 V から 9 V の範囲で変えて測定を行った。二つのイオン検出器の感度校正は、入射光のエネルギーが内殻イオン化よりも十分に高い、400 eV でのアセチレンの C1s イオン化における解離イオンの角度分布は等方的であると仮定して校正した。また、検出器の開口は有限の大きさがあるので、角度分解能も不完全になる。これは、水平方向のみで観測されることが判っている N<sub>2</sub> の N1s $\rightarrow$ 3s $\sigma_g$  励起で校正した。

**【結果と考察】**図 1 に、アセチレンの高分解能角度分解イオン収量スペクトルを示す。288 eV 付近の 3s $\sigma_g$  Rydberg 状態と 3 $\sigma_u^*$  価電子状態が重なった領域では、これらの状態は共に  $\sigma$  対称性で、水平遷移に相当するにも拘らず、垂直方向にも構造が観測されている。追い返し電場を変化させて特定の電場範囲で追い返されるイオンのスペクトルを比較したところ明瞭な違いが認められた(図 1(b))。1.5-3 V で追い返されたイオンのスペクトルでは、主に 270 meV の C-C 対称伸縮モードが観測され、3-6 V で

追り返されたイオンのスペクトルのピークは垂直方向のイオン収量スペクトルのピークと一致している事が判った。垂直方向では  $3p\pi_u$  等の Rydberg 状態と比較して幅広のスペクトルが観測されていることから  $3\sigma_u^*$  状態の寄与が大きいと考えられる。 $1s$   $3\sigma_u^*$  励起が  $90^\circ$  方向で観測される理由として、変角振動を介して約  $2$  eV 下の  $1s$   $\pi^*$  励起と混合することが考えられる。等価内殻近似を用いて C-H と N-H それぞれの結合を変化させてポテンシャルを調べたところ、 $1s$   $3\sigma_u^*$  励起は解離ポテンシャルの途中で核間距離が比較的近いところ ( $1.2$ - $1.4$  Å) で、 $1s$   $\pi_g^*$  励起と交差することが判った。変角モードにより、屈曲した構造では対称性が下がるので、直線構造では異なる対称性の状態が同じ対称性になることがある。 $3\sigma_u^*$  と  $\pi_g^*$  の場合では、cis 変角モードを介して、ともに  $b_1$  対称性に落ちる。交差近傍ではこれらの状態のエネルギー差が小さいので振電相互作用により、屈曲構造ではよりエネルギーが下がる。そのため、交差域では円錐型のポテンシャルの交差ができ (conical intersection)、 $\sigma$  由来の成分でも cis 変角構造からの解離で垂直方向にも解離イオンが放出され得る。次に、 $3p$  Rydberg 領域を見ると、 $3p\sigma_u$  Rydberg 状態のピークが  $3p\pi_u$  に比較して幅広な構造になっている。これは、 $3p\sigma_u$  状態と同じ対称性の価電子励起状態  $3\sigma_u^*$  状態からの摂動のためであると考えられる。 $3p\sigma_u$  状態では、C-C 対称伸縮モードに加え、 $390$  meV の C-H 対称伸縮モード ( $\nu_1$ ) が観測されている。このことは、摂動を与える  $3\sigma_u^*$  状態が C-H 反結合性であることと矛盾しない。 $3p\sigma_u$  状態の C-C 伸縮モード ( $\nu_2$ ) の振動強度比と価電子状態の影響の無い  $3p\pi_u$  状態の強度比を比較したところ殆ど差は認められなかった。従って、 $3p\sigma_u$  状態の  $\nu_1$  モードは  $3\sigma_u^*$  から強度を貰い  $\nu_2$  モードとは独立に励起されていると考えられる。また、イオン化閾値より  $1$  eV 上の領域では、追り返し電場依存性が、 $1.5, 3, 6, 9$  V と強くなるに従い相対的に顕著になってゆく様子が見て取れる。このことから、この領域の解離 channel は Rydberg 励起の場合とは異なっていると推察される。また、この傾向は垂直方向でより顕著なので、 $\pi$  対称性の二電子励起状態が見えているのではないかと考えている。

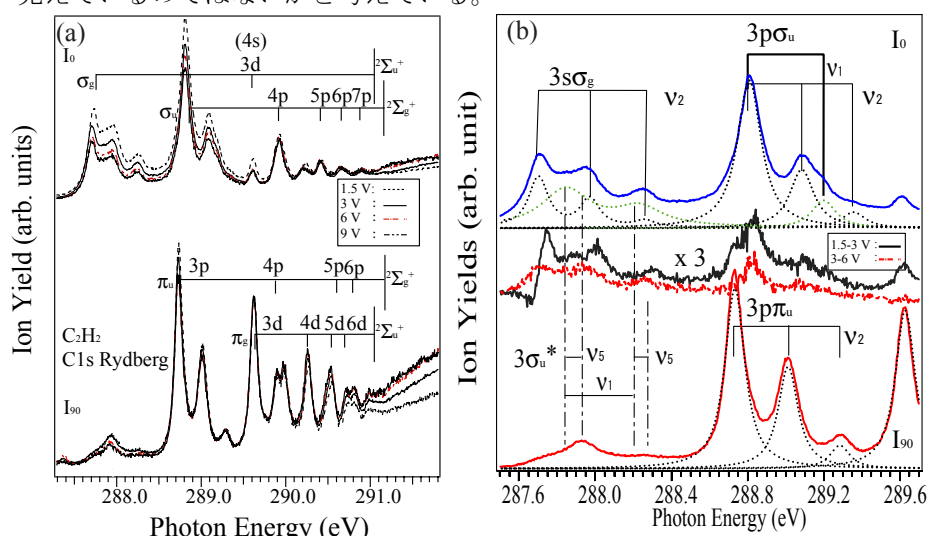


図1 アセチレン炭素  $1s$  Rydberg 領域の角度分解イオン収量スペクトル。(a)  $1s$  Rydberg 領域全体 (b)  $1s$   $3s, 3p$  Rydberg 領域

[1] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19783.

[2] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 998.

[3] N. Kosugi, Chem Phys 289 (2003) 117.

[4] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, Chem Phys. Lett. 309 (1999) 427