

(γ, 2γ)法で探る分子の多電子励起共鳴

(東工大院化学) ○小田切丈、村田誠、宮城晴英、河内宣之

【序】 複数電子の励起に伴い生成する分子多電子励起状態は、電子的連続状態に埋もれており、そのため電子運動と核運動の間の結合が、イオン化ポテンシャル以下の励起状態よりもずっと大きい。つまり、1電子平均場近似の破綻、および、Born-Oppenheimer 近似の破綻を同時に含む系であり、その生成と崩壊は物理化学における重要な研究課題といえる。しかしながら、通常の光吸収法、光イオン化法では、同じエネルギーで起こる直接イオン化過程が大きなバックグラウンドとなってしまうため、その観測は非常に困難である。我々は従来より、多電子励起状態からの中性解離フラグメントの放出するけい光をプローブとし、けい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として測定することにより、未知の多電子励起状態を見出すこと、およびそのダイナミクスに関する興味深い知見を得ることに成功してきた[1]。しかしながら、けい光放出を伴う解離性イオン化のしきい値以上のエネルギーでは、けい光放出断面積にも直接イオン化の寄与が含まれてしまい、多電子励起状態に起因する共鳴ピークは連続状態スペクトルに埋もれてしまう。そこで我々は、多電子励起状態ダイナミクスの解明を目指し、多電子励起状態から2つの励起フラグメントが生成し、それらがけい光光子を放出する2光子放出過程($AB + h\nu \rightarrow AB^{**} \rightarrow A^* + B^* \rightarrow A + h\nu' + B + h\nu''$)に着目し、この過程の断面積カーブを測定する「(γ, 2γ)法」を開発した[2, 3]。2光子放出過程はイオン化の寄与をまったく含まず、従って純粋に多電子励起状態に起因する断面積カーブを測定することが可能となる。また、中性解離における最終生成物をすべて検出し、その量子状態を特定できるという特徴ももつ。これらは多電子励起状態の分光、および、そのダイナミクス研究に有力な情報を与えるであろう。本講演では、 H_2 [2]と N_2 [3]に対して行った実験の結果を紹介する。

【実験】 実験は高エネルギー加速器研究機構 KEK-PF のビームライン 20A にて行った。直線偏光の放射光をガスセル中の分子に照射し、中性解離に伴う2つのけい光光子を、放射光の電場ベクトルに沿って設置した対向する2つの真空紫外光子検出器(検出光波長範囲 115~150nm)により検出し、両検出器からの信号の

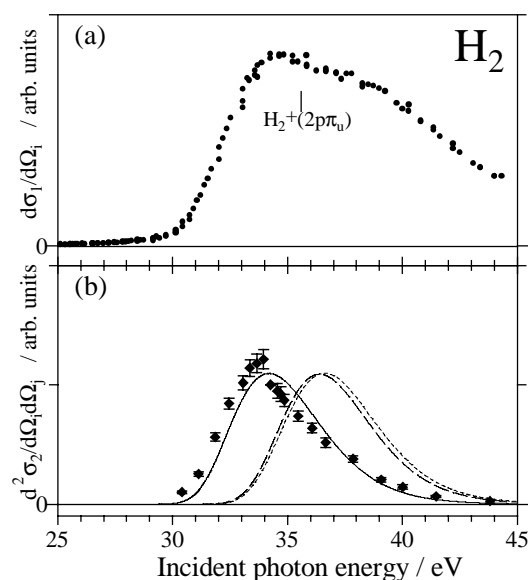


図1 H_2 の光励起に起因する Lyman- α 光子放出断面積(a)、および、2光子放出断面積(b)。(a)中の縦棒は Lyman- α 光子放出を伴う解離性イオン化のしきい値を示す。(b)の実線、破線、点線は、半古典論に基づく計算の結果であり、それぞれ、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(2)$ 、 $Q_2^1\Sigma_u^+(1)$ 状態由来の断面積を表す(本文参照)。

同時計数を遅延同時計数回路により測定した。同時計数率を入射光子フラックス、標的分子数密度、衝突領域の幾何学的因子に対して規格化することにより、2光子放出過程の2重微分断面積 $d^2\sigma_2/d\Omega_i d\Omega_j$ (Ω_i, Ω_j は光子の放出方向)を得る。1光子検出に基づく1光子放出断面積 $d\sigma_1/d\Omega_i$ も同じシステムで測定可能である。

【結果】

(i) H_2 [2]: H_2 実験では、検出される真空紫外光子は Lyman- α 光子のみであるので、2光子放出断面積は $H(2p)+H(2p)$ への中性解離断面積に相当する。図 1(b)に H_2 の2光子放出断面積を、図 1(a)に H_2 の Lyman- α 光子放出断面積を示す。両者を比較すると、 $H(2p)$ 生成を伴う解離性イオン化のしきい値(35.6eV)以上では、Lyman- α 光子放出断面積(図1(a))には解離性直接イオン化の寄与が含まれるのに対し、2光子放出断面積(図 1(b))ではその寄与が完全に排除され、2電子励起状態のみに起因した断面積カーブが浮き彫りになる様子がよくわかる。図 1(b)中の曲線は、1つの2電子励起状態に起因する断面積カーブを、半古典論に基づき計算した結果である(実線: $Q_2^1\Pi_u(1)$ 、破線: $Q_2^1\Pi_u(2)$ 、点線: $Q_2^1\Sigma_u^+(1)$ 状態)。実験結果と比べると、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態由来の断面積により実験結果がほぼ再現されている。これから、 $H_2(Q_2^1\Pi_u(1))$ が $H(2p)+H(2p)$ に解離し、図1(b)の2光子放出断面積を与えること、および、その崩壊ダイナミクスが半古典論により記述できることが結論づけられる。

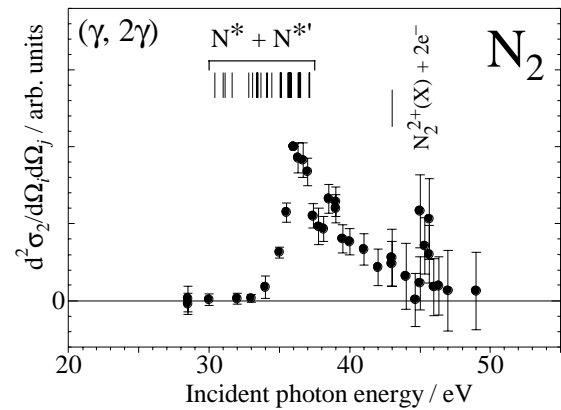


図2 N_2 の光励起に起因する2光子放出断面積。短い縦棒は2光子放出過程の解離極限を、長い縦棒は N_2 の2重イオン化ポテンシャル[4]を示す。

(ii) N_2 [3]: 図 2 に、 N_2 に対する実験で得られた2光子放出断面積を示す。従来の実験では連続状態に埋もれてしまっていたエネルギー領域において、新たに 36、39、40-44、45eV に中性励起状態が存在することを明らかにすることに成功した。これらは、1電子、2電子、3電子励起状態に起因する共鳴ピークであろうと考えられる。特に45eVピークは、 N_2 の2重イオン化しきい値より高いエネルギーにあり、そのような高い励起状態が中性解離する点は非常に興味深い。

[1] M. Kato et al., *J. Phys. B* 35, 4383 (2002); *ibid.*, 36, 3541 (2003); *ibid.*, 37, 3127 (2004)

[2] T. Odagiri et al., *J. Phys. B* 37, 3909 (2004)

[3] M. Murata et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 144-147, 147 (2005); M. Murata et al., *in preparation*

[4] G. Dawber et al., *J. Phys. B* 27, 2191 (1994)