

(γ , 2 γ) 法で探る多電子励起 O_2 分子

(東工大院化学) ○小田切丈、宮城晴英、村田誠、福澤宏宣、黒川学、北島昌史、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と 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、振動子強度が集中する真空紫外域においては、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り、多電子励起状態のスペクトルは埋もれてしまうため、その観測は非常に困難である。我々は最近、分子多電子励起状態の観測を可能にするユニークな実験手法「(γ , 2 γ)法」を開発した[1-3]。この方法では、1光子吸収に伴う光解離により2つの励起フラグメントが生成し、それらが光子を放出する過程



の断面積を測定する。この反応(1)は多電子励起状態(AB^{**})が存在するエネルギーで共鳴的に起こり、かつイオン化の寄与をまったく含まない。従ってその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多電子励起状態のみの断面積プロファイルが浮かび上がる。本研究では、 O_2 を対象にその多電子励起状態の観測を試みた。

【実験】 実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設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により検出し、両検出器からの信号の同時計数を遅延同時計数回路により測定した。真空紫外光子検出器の検出光子波長範囲は 105~150nmであり、表1に示すいくつかの酸素原子けい光ラインが検出可能である。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)を得た。

【結果】 図1(a)に本実験により得られた2光子放出過程の光子放出方向に関する角度2重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として示す((γ , 2 γ)断面積カーブ)。この断面積カーブはいくつかのピークを示し、そこに O_2 多電子励起状態が存在することがわかる。このような高い励起状態は他のいかなる方法によっても観測することができない。図 1(a)中に示した O_2 の2重イオン化ポテンシャル(36.13eV[4])以上のエネルギー領域においても、中性の多電子励起状態が存在し、かつそれらが中性解離により崩壊している点は興味深い。

表1 本研究の真空紫外光子検出器により検出可能な酸素原子けい光

Transition	Wavelength/nm
O(3d 3D) \rightarrow O(3P)	102.7
O(4s 3S) \rightarrow O(3P)	103.9
O(3s' 1D) \rightarrow O(1D)	115.2
O(3s'' 1P) \rightarrow O(1S)	121.8
O(3s 3S) \rightarrow O(3P)	130.4

このような中性の高い励起状態に対する研究は他に行われていないが、イオン状態に対する研究例は比較的多く、それらを参考に議論することができる。図1(b)には、Hikosaka *et al.*[5]によるO₂のしきい光電子スペクトルを示した。図1(a)、(b)の両者の形状を比較すると、(γ, 2γ)断面積カーブの各ピーク位置がしきい光電子スペクトルにおけるピーク位置と対応づけられることがわかる。つまり、(γ, 2γ)断面積カーブの 29、35-39、45eV ピークに対応し、しきい光電子スペクトルの 32、39、45eVにピークが観測されている。しきい光電子スペクトルにおける32、39eV付近の構造は、[5]の著者らにより(2σ_w) または(2σ_g)軌道から電子が一つイオン化したO₂⁺状態、および、それらに付随する相関O₂⁺状態であると同定されている。従って(γ, 2γ)断面積カーブ中に見られる29、35-39eVのピークはこれらをコアとする多電子励起状態であろう。

図2に、以前測定したN₂の(γ, 2γ)断面積カーブ[3]を示す。図1(a)のO₂の(γ, 2γ)断面積カーブと図2におけるN₂のそれとは形状が良く似ている。解離極限、イオン化ポテンシャル、基底電子配置 (O₂: KK(2σ_g)²(2σ_w)²(3σ_g)²(1π_u)⁴(1π_g)², N₂: KK(2σ_g)²(2σ_w)²(1π_u)⁴(3σ_g)²)などは両者で異なるにも関わらず、同じようなエネルギーに2光子放出過程にいたる多電子励起状態が存在する点は興味深い。ただし、断面積の大きさはN₂の方がおよそ3倍大きく、ダイナミクスは両者で異なるようだ。

- [1] T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37** (2004) 3909
- [2] M. Murata *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147** (2005) 147
- [3] M. Murata *et al.*, *J. Phys. B* **39** (2006) 1285
- [4] G. Dawber *et al.*, *J. Phys. B* **27** (1994) 2191
- [5] Y. Hikosaka *et al.*, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7693

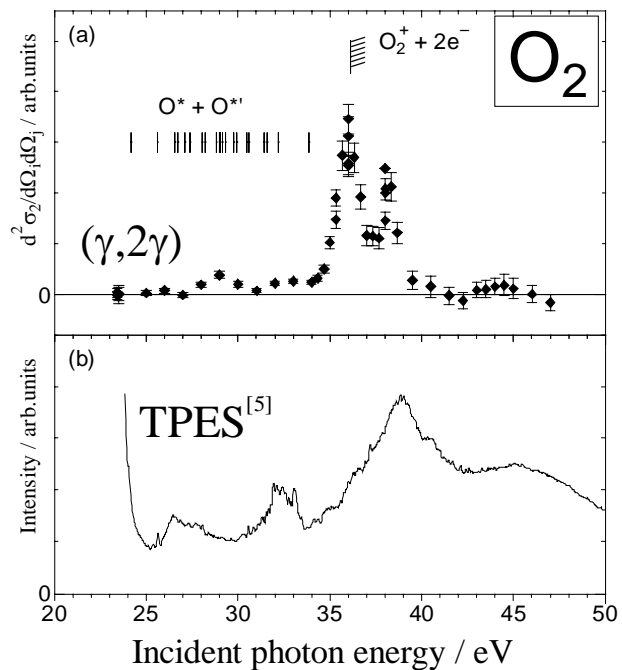


図1 O₂の光解離に伴う2光子放出過程の光子放出方向に関する角度2重微分断面積(a)、およびしきい光電子スペクトル(b)[5]。(a)におけるハッチつきの縦棒はO₂の2重イオン化ポテンシャル[4]を示し、短い縦棒は表1に示した励起酸素原子2個を含む解離極限を示す。

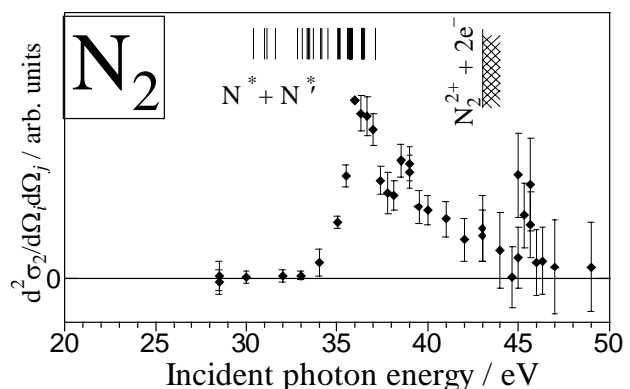


図2 N₂の光解離に伴う2光子放出過程の光子放出方向に関する角度2重微分断面積[3]。ハッチつきの縦棒はN₂の2重イオン化ポテンシャル[4]を示し、短い縦棒は2光子放出にいたる解離極限を示す。