

## 負イオン画像観測による分子の内殻領域の多電子励起状態の研究

(分子研UVSOR<sup>1</sup>, JASRI<sup>2</sup>) O彦坂 泰正<sup>1</sup>, 金安 達夫<sup>1</sup>, 為則 雄祐<sup>2</sup>, 繁政 英治<sup>1</sup>

【序】最近、多くの基本的な分子の内殻励起状態の崩壊において、負イオンフラグメントが生成することが報告されている[1-5]。この負イオン生成の原因は、負イオンと2価正イオンに解離する1価イオン状態への共鳴オージェ崩壊であるとされている[3]。そのため、内殻イオン化状態の崩壊においては、負イオンフラグメントは生成しない。このことを利用し、負イオンの観測によって内殻イオン化連続状態に埋もれた多電子励起状態を敏感に見出せることが示されている[2]。

これまで、負イオンの観測は、主に通常の質量分析の技術によって電子から選別することにより、行われてきた。我々は、この負イオンフラグメントの観測をより高度に行う目的で、負イオン運動量の画像観測装置を作製した[6]。この画像観測の利点は、(1)全立体角に亘り捕集するため高検出効率である、(2)負イオンフラグメントの運動量についての情報が得られる、ことである。内殻領域では、負イオンより4、5桁多い量の電子が生成する。我々の画像観測装置には強力な永久磁石を配しており、その磁場で電子の飛跡のみを極端に曲げることにより、電子の検出画像への混入を抑制している。

【実験】 価電子領域での予備実験を放射光施設UVSORのビームラインBL7Bで行なったのち、画像観測装置を放射光施設SPring-8ビームラインBL27SUに移設して、内殻領域での測定を行なった。図1にO<sub>2</sub>について行なった予備実験を示す。図1の左図は、永久磁石による磁場無しで測定したO<sub>2</sub>の $h\nu=21.06\text{eV}$ での光電子のイメージである。O<sub>2</sub><sup>+</sup>(b<sup>4</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)とO<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)の生成による構造が見て取れる。右図は、同じ光エネルギーで永久磁石をイオン化領域に近づけて、画像観測を行なったものである。光電子は磁場によって飛跡を曲げられ殆ど検出されなくなり、4桁程度多い量の電子に埋もれていたO<sup>-</sup>のイメージが観測できることが分かる。このリングは、このエネルギーに存在する中性励起状態のO<sup>-</sup>(<sup>2</sup>P)+O<sup>+</sup>(<sup>2</sup>D)への解離相関を反映する。

【結果と考察】 図2に、CO<sub>2</sub>のO1s領域で得たO<sup>-</sup>収量曲線を示す。Rüleら[4]やÖhrwallら[5]も既にほ

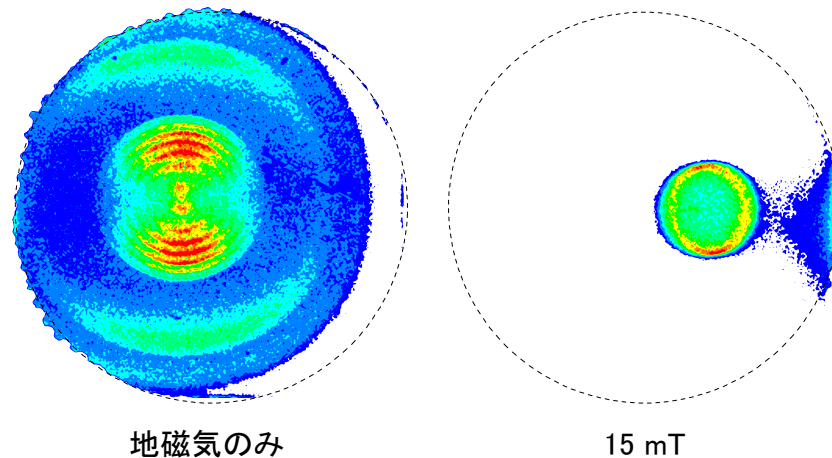


図1 O<sub>2</sub>の  $h\nu=21.06\text{eV}$  での光電子のイメージ(左)とO<sup>-</sup>のイメージ(右)。

ほぼ同じエネルギー領域で $O^-$ 収量の測定を行っており、 $h\nu=290\text{eV}$ 付近の $\pi^*$ 共鳴においてのみ $O^-$ 収量が観測されると報告している。これに加え、図2にはRydberg遷移( $h\nu=292\text{--}297\text{eV}$ )や二電子励起( $h\nu=300\text{--}315\text{eV}$ )による豊富な構造を見出すことができる。これは、我々の測定手法の高検出効率によるものであり、本手法による負イオン観測の有用性を端的に示している。 $h\nu=304\text{eV}$ 付近のもの以外の二電子励起状態は、吸収スペクトルでは完全に直接イオン化の連続構造に埋もれており、これまで未知であった。

図2下には、4つの光エネルギーで測定した $O^-$ のイメージを示す。垂直遷移による $\pi^*$ 共鳴では、 $O^-$ フラグメントは電気ベクトルと垂直方向に強く放出されるのが見て取れる。このことは、負イオンフラグメントの放出方向が、励起状態の対称性を反映することを示している。 $3s\sigma_g$ Rydberg状態においても、電気ベクトルと垂直方向への放出が強い。これは、この禁制遷移が $3s\sigma_g$ 状態の変角振動に基づく振電相互作用により強度を得ていることと対応する。また、二電子励起状態で観測されたイメージから、 $h\nu=304\text{eV}$ と $307\text{eV}$ 付近に存在する主だった二電子励起状態の対称性はそれぞれ、 $\Pi$ と $\Sigma$ であると結論できる。討論会では、 $O1s$ 領域の測定も含めて議論をする予定である。

- [1] D.L. Hansen et al., J. Phys. B 35 (2002) L381.
- [2] W.C. Stolte et al., Phys. Rev. Let. 86 (2001) 4504.
- [3] E. Rühle and R. Flesch, J. Chem. Phys. 121 (2004) 5322.
- [4] E. Rühle and H.-W. Jochims, Z. Phys. Chem 195 (1996) 137.
- [5] G. Öhrwall et al, J. Phys. B. 35 (2002) 4543.
- [6] Y. Hikosaka and E. Shigemasa, J. El. Spec. Rel. Phenom. 148 (2005) 5.

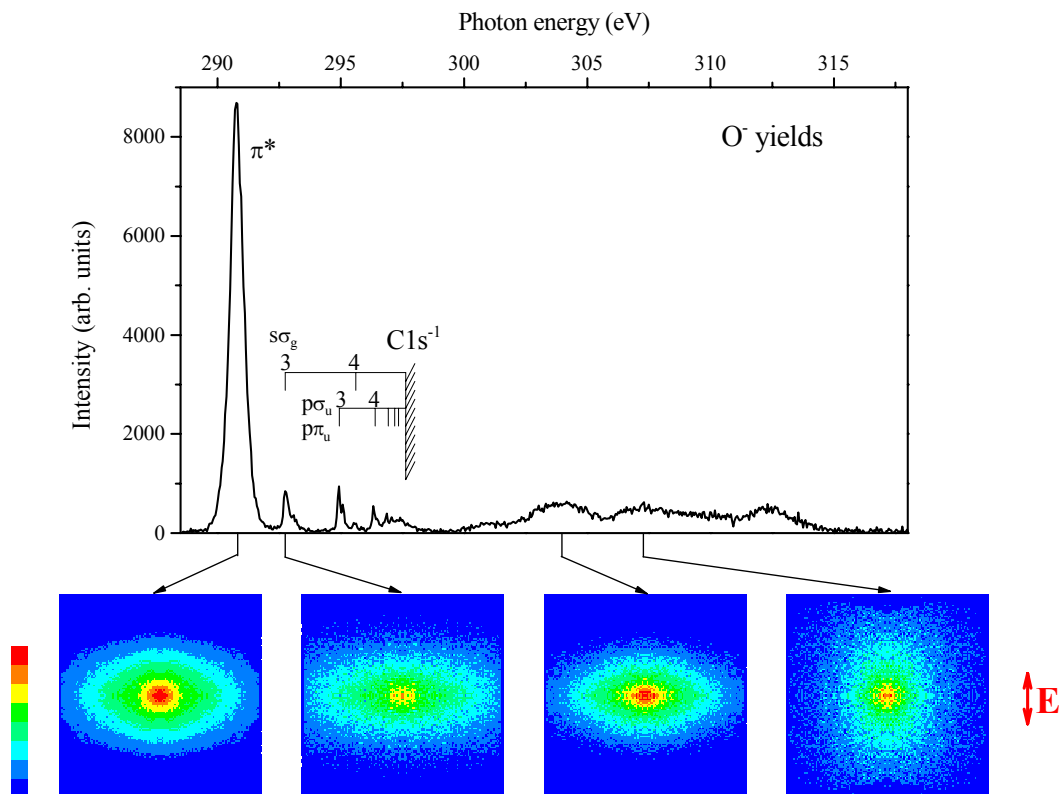


図2  $CO_2$ の $O1s$ 領域での $O^-$ 収量曲線と $O^-$ のイメージ