

新博士紹介

1. 氏名 北島昌史 (現 理研)
2. 論文提出大学 東京工業大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1996年3月
5. 題目 Synchrotron radiation studies on multiple-electron transitions in photoexcitation and photoionization of atoms and molecules

6. アブストラクト

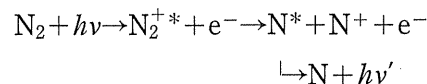
原子・分子の光イオン化において、光吸収スペクトルまたは光電子スペクトルに通常の1電子イオン化を示す主線の近傍において観測されるサテライト線(衛星線)は、1電子のイオン化に伴い1つまたはそれ以上の他の電子が励起して生成するイオンの励起状態に由来し、二電子励起状態のような多電子遷移を伴う中性状態とも深い関連をもつと考えられる。このような状態は、原子・分子内の電子相関を強く反映して生成すると考えられ、1電子系量子力学の範疇を越えた対象として興味深く、かつ、その生成と崩壊に関する研究はきわめて重要な課題である。外殻電離サテライトについての研究は、実験、理論とも、ほとんどが希ガス原子に限られており、特に実験的な困難さから分子については研究例がきわめて少なかった。

本研究は、原子・分子について光吸収により生成する二電子励起状態さらにその収束先である光電離サテライトに着目し、特に研究の著しく遅れている光子エネルギー約30 eV以上の極紫外領域に存在する分子の外殻電離サテライト状態について、シンクロトロン放射光を用いた有効な観測法を確立することにより、その生成と崩壊に関する知見を実験的に得ることを目的としたものである。

実験はKEK-PFにおいて行った。気体分子の単色化放射光励起後の蛍光を分光観測することに

よりサテライト状態の生成が確認できる。分子についての測定に先立ち希ガス原子ArおよびKrの光電離サテライトからのこれらの発光を励起光エネルギーの関数として測定したところ、直接電離により生成した電離サテライトに由来する連続的な構造の上に多数の鋭いピークが重なって観測された。これらの鋭いピークは二電子励起状態の自動イオン化により生成した電離サテライトからのものと考えられ、二電子励起状態が電離サテライトと強く結合していることが分かる。またKrの3dイオン化しきい値近傍ではPCI効果が認められた。すなわち蛍光励起関数の測定が、二電子励起状態の分光法としても多電子のダイナミクスの観測法としても鋭敏なプローブになることが確認された。

このことから分子の電離サテライトの分光法の開拓と、分子内の電子相関と崩壊のダイナミクスとの相互関連性についての知見を得ることを目的として、基本的な分子であるN₂およびH₂分子に対する研究へと発展させた¹⁻⁴⁾。外殻軌道(結合軌道)から複数の電子を失った分子の外殻電離サテライトは一般に非常に解離的であるため、その崩壊過程のひとつと考えられる解離性光イオン化・励起過程に着目し、次式で生成する励起フラグメント(N*)からの真空紫外蛍光と、フラグメントイオン(N⁺)との同時測定が分子サテライトの生成の同定に有効と考えられる。



このような同時測定を行うことにより、光電離サテライトを1電子遷移により生成する1電子イオン(主線)状態からも蛍光性フラグメントを生じる中性励起状態(超励起状態)からも識別可能であると考えられる。このための蛍光-イオン同時計数実験法を新たに開発し、解離性光イオン化・励起のしきいエネルギーから2重イオン化しきいエネルギー領域まで励起光エネルギーを詳細に変化させ、励起スペクトルを得た。また、N⁺

イオンの観測方向と放射光の偏光軸の成す角が $\theta=0^\circ$ と 90° の2つの場合について測定を行い、解離前駆状態の対称性を調べた。

多電子系2原子分子である N_2 分子について、各励起エネルギーでの解離フラグメントの運動エネルギー分布を測定した¹⁻³⁾。 N_2 分子においては、解離性光イオン化・励起過程の主な前駆体 N_2^+ として、N原子の2s軌道から成る $N_2 2\sigma_g$ 軌道のイオン化により生成した状態 ($2\sigma_g^{-1} 2\Sigma_g^+$) が考えられる。測定により得られたコインシデンス収量の励起関数を、これまでに得られている光電子分光実験および理論計算により得られている $N_2^+ 2\sigma_g^{-1} 2\Sigma_g^+$ への部分イオン化断面積とともに図1に示した。本測定で得られる物理量は、特定の状態の生成だけでなく、その状態の崩壊過程を含んでおり、部分イオン化断面積と1対1で対応する物理量ではないが、ここでは比較のために、光子エネルギー43 eVにおいて光電子分光による $N_2^+ 2\sigma_g^{-1} 2\Sigma_g^+$ への部分イオン化断面積の結果に規格化した。図1に示すように、 $N_2^+ 2\sigma_g^{-1} 2\Sigma_g^+$ への部分イオン化断面積の励起エネルギー依存性は、本研究で得られた解離性光イオン化・励起過程の励起関数と比較的よく一致している。Inner-Valence (内側の価電子) 軌道から1電子イオン化を起こしたこの状態は、量子化学的にはも

はや1電子イオンとしては記述できず電離サテライトと言ってよい相関の強い状態であり、これが解離性光イオン化・励起過程の前駆状態と考えられる。しかし解離により直接 $N^+ + N^+$ に相関する状態でないため、分子内の電子相関により近接したエネルギーをもった電離サテライトと非常に強く結合し、これらの状態を介して $N^+ + N^+$ に解離すると考えられる。このような、分子内の電子相関を介した、1電子イオンと電離サテライトとの強い結合は分子の Inner-Valence 領域では特に大きな寄与を及ぼしているものと考えられるが、本研究結果はその典型例といえる。また、偏光依存性の測定から、上記の Σ 状態だけでなく、 Π 対称性の前駆体によるものと考えられる成分も観測された。

もっとも簡単な2原子分子である H_2 分子についても、解離性光イオン化・励起過程の励起関数測定を、上記の蛍光—イオン同時計数実験により行った⁴⁾。その結果、 H_2 分子においては、2電子励起状態の解離性自動イオン化が比較的大きな寄与を与えていることが分かった。

以上の研究を通じて、原子・分子内の電子相関を反映して生成する状態である2電子励起状態および電離サテライトに対する新しい測定法として、蛍光—イオン同時計数測定を開発・確立するとともに、それを用いて解離性光イオン化・励起過程を観測することにより2電子励起状態および電離サテライトについて多くの新しい知見を得ることに成功した。

文献

- 1) M. Kitajima, *et al.*: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, L185 (1995).
- 2) M. Kitajima, *et al.*: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 1711 (1996).
- 3) M. Kitajima, *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **79**, 467 (1996).
- 4) M. Kitajima, *et al.*: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. *to be published*.

(受付番号 97027)

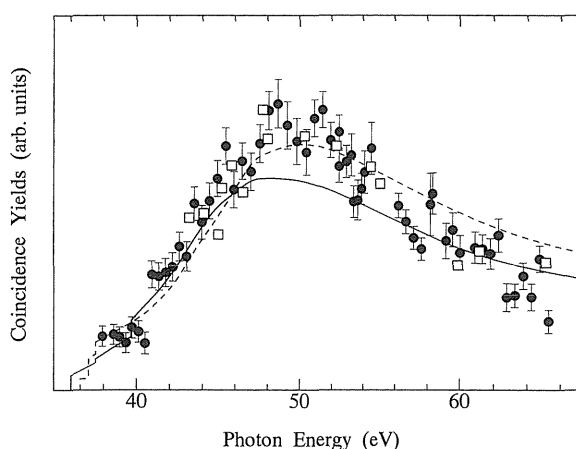


Figure 1. The excitation function of the coincidence yields between fluorescence photon and N^+ ion at $\theta=0^\circ$ (●). The partial photoionization cross sections for $N_2^+ 2\sigma_g^{-1} 2\Sigma_g^+$ state obtained using photoelectron spectroscopy (□) and CI calculations (— and ---) are also shown.