

## 新博士紹介

1. 氏名 彦坂泰正 (現 分子科学研究所)
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 1997年3月
5. 題目 Dynamics of superexcited molecules studied by two-dimensional photoelectron spectroscopy

### 6. アブストラクト

超励起状態は第1イオン化ポテンシャル以上の内部エネルギーを持つ中性の励起状態であり、極端紫外光領域の光イオン化や光解離における中間状態として重要な役割を演じている。また、この状態は、解離性再結合、ペニングイオン化、イオン対再結合等の諸反応の遷移状態領域に対応するという点からも興味もたれる。ここ数十年の間、主にシンクロトロン放射を利用して超励起状態の研究は行われてきたが、その動的過程(自動イオン化、中性解離、イオン対解離等)については2原子分子でさえも未知なことが多い。2次元光電子分光法は、光電子の収量を励起光のエネルギーと電子の運動エネルギーの2変数関数として測定する手法であり、超励起状態の動的過程、特に電子放出を伴う過程の研究に有力である。この2次元光電子分光法を用い、分子の超励起状態の自動イオン化と中性解離についての研究を行なった。

実験は分子科学研究所 UVSOR ビームライン BL3B で行なった。3 m 直入射型分光器を用いてシンクロトロン放射光を分光し、試料ガスに照射した。イオン化により放出された電子を160°同心球型分析器でエネルギー選別し、位置敏感型検出器で観測した。この検出器を導入するに当たって、分析器との接続、性能試験、必要なソフトウェアの開発などを新たに行ない、その結果、測定時間は導入前に比べて約1/50に短縮された。

#### (1) NO の価電子励起状態の自動イオン化<sup>1)</sup>

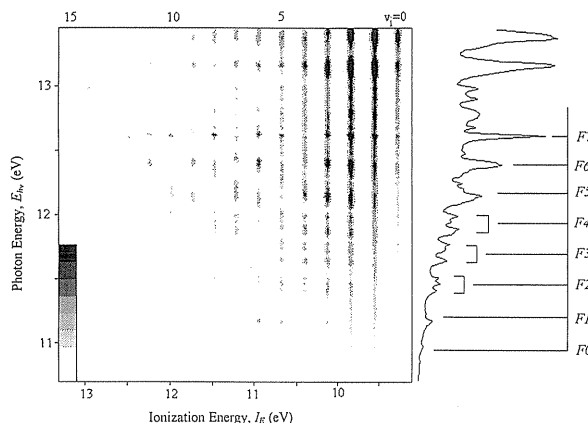


Figure 1. Two-dimensional photoelectron spectrum of NO. The curve on the right shows the total photoelectron yields in the present region of electron kinetic energy, which is almost equivalent to the ionization yield curve. Solid lines  $F0 \sim F7$  represent an estimate of the energies of the zero order (unperturbed) vibrational levels of the autoionizing state.

NO のイオン化効率曲線には、11–13 eV にかけて多数の自動イオン化共鳴のピークが観測される。この領域で測定した2次元光電子スペクトルを図1に示す。縦軸は励起光のエネルギー  $E_{h\nu}$ 、横軸はイオン化エネルギー  $I_E$  である。縦軸に平行に並んでいる縞模様のパターンは、イオン化終状態の  $\text{NO}^+(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  の振動状態 (右から  $v_i=0 \sim 15$ ) に対応し、 $E_{h\nu}$  に対する振動分布の変化は、ある束縛型の価電子励起状態の自動イオン化に起因すると仮定することによって説明できる。イオン化効率曲線上に複雑なピーク群が見られることから、この価電子励起状態は、近傍に存在する  $\text{NO}^+(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  に収斂するリュドベリ状態から強い摂動を受けていると考察される。また、フランク-コンドン因子の計算を行ない、2次元光電子スペクトルに見られる  $\text{NO}^+(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  状態の振動分布を再現することにより、この価電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を求めた。このポテンシャルエネルギー曲線は、その引力部において  $\text{NO}^+(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  に収斂するリュドベリ状態のうちの幾つかと擬似交差しており、この価電子励起状態が強い摂動を受けていることとつじつまが合う。

#### (2) NO のリュドベリ状態の中性解離<sup>2)</sup>

NO について  $E_{h\nu}=20\text{--}27.4$  eV で2次元光電子

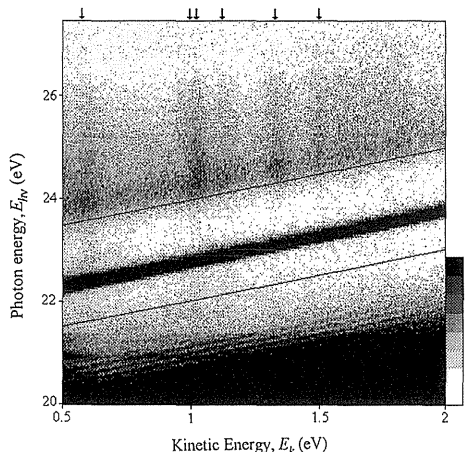


Figure 2. Two-dimensional photoelectron spectrum of NO. The solid lines represent the dissociation limit of NO for the formation of  $N^+(^3P^e) + O(^3P^e)$  and  $N^+(^3P^e) + O(^1D^e)$ . Small vertical arrows on the top indicate the kinetic energies of autoionizing electrons from N atoms.

分光を行ない (図2), 中性解離により生成した N 原子の自動イオン化を観測した。縦軸は励起光のエネルギー  $E_{hv}$ , 横軸は放出された電子の運動エネルギー  $E_k$  である。親分子の直接イオン化は傾き 1 の斜めのパターンとなって現れている。これは、親分子のイオン化の際に放出される電子の  $E_k$  は、 $E_{hv}$  が増加すると、その分だけ大きくなることによる。一方、解離フラグメントの自動イオン化で放出される電子の  $E_k$  は、フラグメントの超励起状態とイオン状態とのエネルギー差に等しいので  $E_{hv}$  に依存しない。そのため、スペクトル上に縦軸に平行なパターンとして現れる。実際に  $E_{hv}=23-27$  eV 付近に縦に伸びたパターンが矢印で示された位置に現れている。これらのパターンは  $N^+(^1D^e)$  に収斂するリュドベリ状態に超励起した N 原子の、 $N^+(^3P^e)$  への自動イオン化と帰属される。また、相手の O 原子の電子状態は、 $^3P^e$  または  $^1D^e$  がエネルギー的に可能である。以上の考察から、超励起 N 原子の生成機構としては、(i)  $N^+(^1D^e) + O(^3P^e, ^1D^e)$  に関する  $NO^+$  に収斂するリュドベリ状態に光励起され、そのまま直接解離したか、または、(ii) 他の超励起状態に遷移したのち、このリュドベリ状態に移行

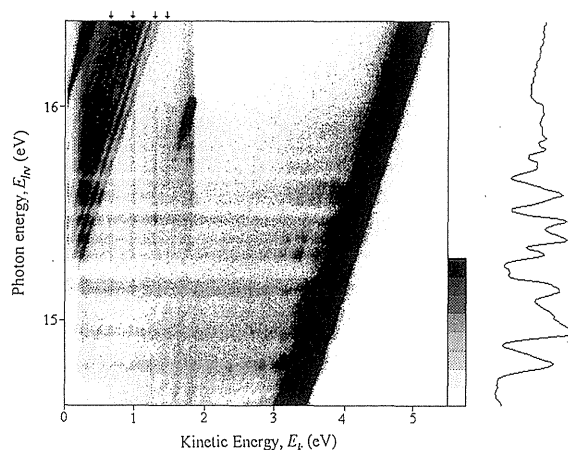


Figure 3. Two-dimensional photoelectron spectrum of OCS. The curve on the right shows the total photoelectron yields (see the caption for Figure 1). Peaks in this curve are due mainly to the Rydberg states converging to the  $OCS^+(\tilde{B}^2\Sigma^+)$  state of which the ionization limit for the vibrational ground state is 16.039 eV.

し解離したかのいずれかが考えられる。

### (3) OCS のリュドベリ状態の中性解離<sup>3)</sup>

OCS についても解離により生成したフラグメントの自動イオン化が観測された。図3は  $E_{hv}=14.5-16.5$  eV での2次元光電子スペクトルである。図の上に矢印で示す位置に、 $E_{hv}=15-16$  eV 付近に縦軸に平行なパターンが現れている。これらのパターンは  $S^+(^2D^o)$  に収斂するリュドベリ状態の S 原子から、 $S^+(^4S^o)$  への自動イオン化と帰属される。相手の CO の電子状態としては、基底状態  $\tilde{X}^1\Sigma^+$  のみがエネルギー的に可能である。OCS+ ( $\tilde{B}^2\Sigma^+$ ) に収斂するリュドベリ状態に共鳴する  $E_{hv}$  で強度が強くなっていることから、これらのリュドベリ状態の前期解離により超励起した S 原子が生成していることがわかる。また、 $E_{hv}=15.7-16.1$  eV 付近に斜めのパターンが見られる。これは OCS+ ( $\tilde{B}^2\Sigma^+$ ) に収斂するリュドベリ状態の主量子数が大きいところでは、この主量子数と生成する S 原子の主量子数がほぼ等しいことを表わしている。従って、この解離過程においてはコア-イオンモデル (リュドベリ分子はイオン核とそれと弱く相互作用しているリュドベリ電子から成っているとすするモデル) が良い近似で

あるとわかる。

## 文献

- 1) K. Mitsuke, Y. Hikosaka, *et al.*: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **79**, 395 (1996).

- 2) Y. Hikosaka, *et al.*: J. Chem. Phys. **105**, 6367 (1996).  
3) Y. Hikosaka, *et al.*: J. Chem. Phys. *in press*.

(受付番号 97032)

## 新博士紹介

1. 氏名 町田俊太郎 (現 日立中研)
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 1997年3月
5. 題目 超励起分子の解離およびイオン化のダイナミックス

### 6. アブストラクト

分子と光との相互作用の大きさを表す振動子強度分布は、一般的に光の真空紫外・極紫外領域に最大値を持つことが知られている。真空紫外・極紫外領域に多数存在する分子超励起状態は、この領域の光吸収とその後続過程を特徴づけていると考えられ、解明すべき点の多い興味深い研究対象である。超励起状態は自動イオン化過程、中性解離過程、さらにはイオン対生成、蛍光放出などの崩壊過程により過剰な内部エネルギーを緩和する。それら崩壊過程のなかで、崩壊の分岐比の多くの部分を占める自動イオン化過程と中性解離過程の研究は、超励起状態の崩壊のダイナミックス、さらには超励起状態そのものについての知見を得る上で重要である。自動イオン化過程に対しては、光電子分光やイオン発光の観測などの詳細な研究により多くの知見が得られている。しかし中性解離過程についての研究は相対的にきわめて少なかった。

以上のような見地から、基本的な二原子分子である  $O_2$  および  $N_2$ 、三原子分子である  $N_2O$  および  $CO_2$  を対象として中性解離過程についての新しくかつ詳細な知見を得ることを目的として、極紫外領域の広い励起エネルギーにわたって解離断

片からの真空紫外発光を測定して、解離断片の状態を観測した。また、特に  $O_2$  に対しては、中性解離断片からの真空紫外発光に加えて  $O_2^+$  からの発光も測定し、超励起状態の中性解離過程と自動イオン化過程の競合について詳細な知見を得た。

実験は KEK-PF において単色化放射光を励起光として用いて行った。放射光は、真空紫外・極紫外領域の光を大強度でしかもエネルギーを連続的に変化させることができ本研究の目的にきわめて適した光源であるが、微弱な中性解離断片からの真空紫外発光を分光するため、曲率半径 20 cm、線刻数 1200 line/mm の回折格子で分散させて結像面上の位置敏感検出器で検出し、1つの励起エネルギーに対する中性解離断片からの発光スペクトルを得た。発光スペクトルを励起エネルギーに対して連続的に測定し、励起エネルギーと発光波長両者の関数として2次元表示した。これにより通常の1次元スペクトルでは捉えにくかった解離の励起過程のほぼ全体像を鳥瞰することができる。比較のため全発光収量を、中性解離断片からの真空紫外発光に対しては  $MgF_2$  窓とマイクロチャンネルプレートを用い、イオンからの発光に対しては光電子増倍管と光学フィルターの組み合わせにより、発光波長領域を選別して測定した。分散発光の測定に比べて収量が大幅に増加し、励起スペクトルを高分解能測定できる。

以下に典型例として  $N_2O$  について得られた結果を抄述する<sup>1,2)</sup>。図1は、 $N_2O$  に対して得られた2次元発光励起スペクトルである。励起エネルギーと発光波長に対する発光強度の対数を灰色濃淡で示した。左側は各励起エネルギーにおける発光強度の積算値を励起スペクトルとして示した