

文献

- 1) 間瀬一彦, 永園充ら: 放射光, **10**, 375 (1997).
- 2) K. Mase, M. Nagasono et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1829 (1996).
- 3) M. Nagasono et al.: *Surface Sci.*, **363**, 342 (1996).
- 4) K. Mase, M. Nagasono et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1703 (1997).
- 5) M. Nagasono et al.: *Surface Sci.*, **377-379**, 380 (1997).
- 6) K. Mase, M. Nagasono et al.: *Surface Sci.*, in press.
- 7) M. Nagasono et al.: *Surface Sci.*, in press.

(受付番号 97037)

新博士紹介

1. 氏名 服部秀男 (分子科学研究所)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年9月
5. 題目 Studies of superexcited states of acetylene by using photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation

6. アブストラクト

分子は極端紫外領域に大部分の振動子強度を持つので、ここでの光イオン化、光解離および種々のエネルギー失活過程の研究は分子科学において非常に重要である。イオン化や解離の連続状態と超励起状態が互いに強く相互作用を及ぼしあっていることがこの領域の特徴であり、したがって、超励起状態の存在は極端紫外励起過程に決定的な影響を与えている。それにもかかわらず、現在得られている知識は十分とは言えない。特に多原子分子の超励起状態の情報はまだ大いに不足している。

超励起分子の崩壊チャンネルは非常に多岐にわたるが、支配的な過程は自動イオン化である。この現象は超励起状態とイオン化連続状態の間の電子的結合によって起こり、生成するイオンの内部状態は、超励起状態の性質 (ポテンシャルエネルギー曲面の形状、自動イオン化に対する寿命など) に密接に関係している。この観点から、エネルギー可変の励起光源を用いて、光電子をエネルギー

分析することは、超励起状態の分光学や動力学的研究に特に有効である。本研究では、放射光を励起光源とした光電子分光によって、多原子分子の超励起状態の特質を調べることを目的とした。

本研究目的を遂行するため、分子科学研究所、極端紫外光実験施設ビームライン BL3B で供給される放射光を利用した光電子分光装置を新たに製作した。励起エネルギー可変の利点を生かし、(1) 超励起状態に共鳴したエネルギーでの光電子分光、および(2)イオン振電準位を固定しイオン化収率の励起エネルギー依存性を測定する CIS 分光法を可能にした。また、光強度がレーザー等に比べて弱いという放射光の欠点を補うために、電子の多チャンネル検出システムを導入した。これによって、(3)光エネルギーとイオン化エネルギーの関数として光電子収量を測定する2次元光電子分光を実現した。これらの手法を用いて、基本的な多原子分子であるアセチレンの、13.3 eV 近傍に存在する超励起状態に関する研究を行なった。

アセチレンの光イオン化断面積曲線には、13.3 および15.5 eV 付近に幅広い極大があることがよく知られている¹⁾。特に13.3 eV の極大の起源をめぐって、多数の実験的および理論的研究がなされ、いくつかの妥当な解釈が提案されたが、まだ解決に至っていなかった。13.3 eV の光イオン化で生成するイオンの振動分布を解析することにより、自動イオン化に関与する超励起状態の電子状態やポテンシャルエネルギー曲面の形状を推定し、かつ13.3 eV の極大に結論的な解釈を与えることが可能であると考えられる。この予測のもとに、13.3 eV 付近での光電子スペクトルを測定した²⁾。光吸収極大12.8~14.0 eV の領域で得られる光電子スペクトルの $(1\pi_u)^{-1}$ バンド (イオンの電子的基底状態) には、0.38 eV の間隔の2つの振動プログレッションが0.22 eV ずれた位置に観測された。これらのプログレッションは、He(I) 光電子スペクトルには現れない。したがって、何らかの自動イオン化によって強い振動励起

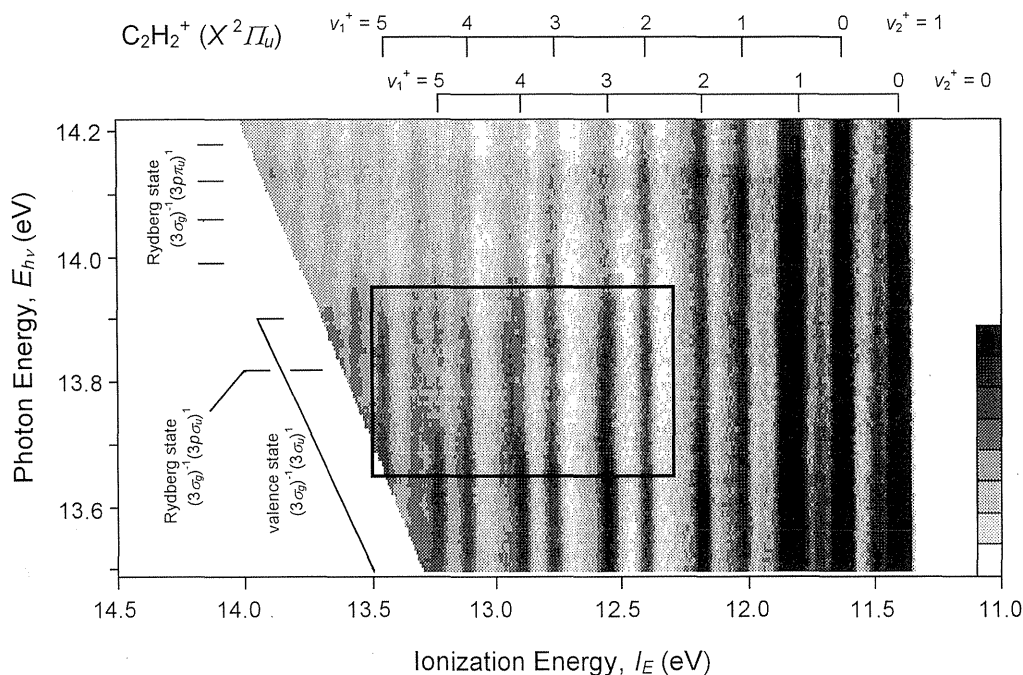


Figure 1. Two-dimensional photoelectron spectrum of C_2H_2 . The electron intensity is plotted as a function of both photon energy and ionization energy with eight tones from light to dark on a logarithmic scale. For clarity higher intensity is truncated. A rectangular frame indicates the region where the vertical stripes of the vibrational levels of $C_2H_2^+(X^2\Pi_u)$ show a shift or broadening as compared to other photon energy regions.

が起こったものと考えられる。アセチレン重水素置換体について同様の実験を行ない、同位体置換による振動間隔の変化を解析した結果、 $C_2H_2^+(X^2\Pi_u)$ の C-H 対称伸縮振動 (ν_1 モード) が強く励起されていることが判明した。次に ν_1 モードの 3 量子励起に帰属される振動準位 ($\nu_1=3$) にイオン終状態を固定し、CIS 法でイオン化収率の励起エネルギー依存性を測定した。CIS スペクトルには 13.3 eV を中心とした幅広い極大が存在し、さらにこの極大が 2 系列の振動プログレッション (0.19 eV 間隔) によって構成されていることが分かった。これらのプログレッションは超励起状態の振動構造であると考えられる。以上の結果から、13.3 eV の極大の起源である超励起状態は分子あるいはイオン基底状態より大きな C-H 平衡核間距離を持ち、かつ、C-H 結合距離が変化できる時間スケール内では自動イオン化せずに生き残っていることが明らかとなった。以前の理論計算¹⁾に基づいて、束縛型の価電子励起状態

$(3\sigma_g)^{-1}$

$(3\sigma_u)^1$ がもっとも妥当な候補であると結論できた。

13.3 eV 近傍に存在する超励起状態の自動イオン化ダイナミクスをより詳細に調べるために、2 次元光電子分光を行なった^{3,4)}。この方法によって、測定範囲内の全ての励起エネルギーでの光電子スペクトルおよび全ての振動準位に対する CIS スペクトルを容易に得ることができる。得られた 2 次元光電子スペクトル (図 1) には、価電子励起状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ の自動イオン化による $C_2H_2^+(X^2\Pi_u)$ の ν_1 モードの強い励起が現れている。また、光エネルギー 14.1 eV 付近には、 $C_2H_2^+(A^2A_g)$ に収斂するリドベルグ状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\pi_u)^1$ の自動イオン化による ν_1, ν_4 (トランス変角振動) モードの強い振動励起が認められる。これらに加えて、光エネルギー 13.8 eV 付近に不連続なイオン振動分布が観測され、この振動分布は、 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\pi_u)^1$ 状態の自動イオン化の場合

の分布と良い一致を示すことが分かった。コアイオンモデルを考慮して、さらに、報告されている理論計算に基づき、13.8 eV 付近にリドベルグ状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ が存在すると結論した。この状態は現在まで他の手法では観測されていない。また、複数のイオン振動準位を選び、それらの CIS スペクトルの形状を比較・検討することにより、価電子励起状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ とリドベルグ状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ のポテンシャルエネルギー曲面が、初期励起のフランク-コンドン領域内で擬交差していると推定した。

以上のとおり、放射光を励起光源とする気相光電子分光装置を開発し、アセチレンの光電子スペクトルの結果から13.3-14.2 eV 付近に存在する

3種類の超励起状態を帰属し、その自動イオン化の機構を解明した。本研究の成果は、これまで不明な点が多かった超励起分子の動力学的過程の研究に対して、放射光を用いた光電子分光法が極めて有効であることを実証するものである。

文献

- 1) T. Hayaishi et al.: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **15**, 79 (1982).
- 2) K. Mitsuke and H. Hattori: J. Chem. Phys., **102**, 5288 (1995).
- 3) H. Hattori and K. Mitsuke: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **80**, 1 (1996).
- 4) H. Hattori et al.: J. Chem. Phys., **106**, 4902 (1997).

(受付番号97038)