

的に分離し得ない構造の観測に対して、対称性分離分光法がきわめて有効であることが確認された。また、連続状態に関しては、対称性を分離したことにより、通常の光吸収分光法や光電子分光法では観測し得ない $1s\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma, \varepsilon\pi$ の縮重した2チャンネルの部分断面積を直接観測できた。これにより、形状共鳴状態および2電子励起状態は、理論的予測通り σ 対称性および π 対称性であることが検証された。 N_2, CO については、連続状態における各チャンネルの断面積の理論計算との定量的な比較が可能となり、内殻電離断面積の計算においては、core-relaxation の効果を取り入れることが本質的に重要であることが明らかになった^{2,3)}。また、 CO 、および NO の $O-K$ 殻電離領域では、2電子励起状態に対応するスペクトル構造が実験的にはじめて観測された^{2,4)}。これらの2電子励起状態は、 σ^* 形状共鳴による断面積の増大に埋もれており、通常の光吸収分光法では、その存在を予言することさえ困難であった。

O_2 および NO について行った高分解能光吸収分光の実験では、イオン化閾値に収斂する Rydberg 遷移に対応する多くの構造を新たに発見した^{4,5)}。これらの構造は、観測された対称性分離光吸収スペクトルおよび非経験的 SCF-CI の計算結果に基づいて同定され、従来のスペクトル帰属の誤りを指摘し、より信頼性の高い帰属を行うことができた。 O_2 の Rydberg 性状態については、 σ 対称性の構造に関して valence-Rydberg 混合の可能性が示唆された。また、 O_2 の K 殻励起領域、 NO の K 殻電離領域中に観測される $1s\sigma \rightarrow 2p\sigma^*$ の分裂は交換相互作用によるものであることが見出された⁵⁾。このことは、内殻励起状態の帰属によく用いられる equivalent-core モデルは、開殻系に対しては有効でなく、内殻電子のスピンをあらわに考慮した理論計算がスペクトルの正しい解釈に不可欠であることを意味している。

文献

- 1) E. Shigemasa et al.: Rev. Sci. Instrum., **63**, 1505 (1992).
- 2) E. Shigemasa et al.: Phys. Rev., A **47**, 1824 (1993).
- 3) E. Shigemasa et al.: Phys. Rev., A **45**, 2915 (1992).
- 4) N. Kosugi, E. Shigemasa et al.: Chem. Phys. Lett., **190**, 481 (1992).
- 5) N. Kosugi, E. Shigemasa, et al.: J. Chem. Phys., **97**, 8842 (1992).
- 6) A. Yagishita et al.: Rev. Sci. Instrum., **63**, 1351 (1992).

(受付番号97036)

新博士紹介

1. 氏名 永園 充 (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 Mechanisms of ion desorption induced by electronic transitions from core level of condensed molecules using electron ion coincidence spectroscopy

6. アブストラクト

固体表面での内殻電子遷移によるイオン脱離研究は、分子科学、表面科学、放射光科学の境界領域において、急速に発展している研究分野である。内殻電子遷移に直接由来するイオン脱離モデルとして、オージェ刺激イオン脱離 (ASID) 機構が提案されている。ASID 機構では、最初に内殻電子遷移が起き ($\sim 10^{-16}$ s)、次にオージェ過程 ($10^{-15} \sim 10^{-14}$ s) が、最後にイオン脱離が生じる ($10^{-14} \sim 10^{-13}$ s)。これまで内殻電子遷移に由来するイオン脱離の実験研究は、脱離イオンの励起波長依存性の測定により調べられ、イオン収量の閾値や特徴的なピークに基づいて脱離機構を推測している。しかしながら、これまでの測定法では、ASID 機構で重要な役割を果たすオージェ遷移過程とイオン脱離の直接的な関係を得られないため ASID 機構、競合する脱励起過程、イ

オン脱離確率を左右する因子など詳しいことは、ほとんど明らかにされていなかった。そこで本研究では、イオン脱離機構を研究するための新たな測定法として、電子-イオン・コインシデンス分光法の開発を行い、凝縮した分子 (H_2O と NH_3) の内殻電子遷移に直接由来するイオン脱離について詳細な研究を行った¹⁾。

本研究で開発した電子-イオン・コインシデンス分光法は、放出される電子を運動エネルギー選別し、その電子放出過程に由来する脱離イオンを質量選別して、電子とイオンの同時計測 (コインシデンス) 収量を記録する。検出する電子エネルギー領域をオージェ電子に設定することにより、オージェ電子-イオン・コインシデンス測定を行わない、オージェ終状態とイオン脱離の関係を調べることができる^{2,3)}。また放射光と組合せて光電子を検出することにより、光電子-光イオン・コインシデンス測定を行い、内殻イオン化終状態とイオン脱離の関係を調べることができる⁴⁾。以下に放射光照射による内殻電子遷移誘起イオン脱離現象を凝縮させた H_2O および NH_3 (ND_3) に対してオージェ電子-光イオン・コインシデンス (AEPICO) 分光測定を行った研究について抄出する。

実験は分子科学研究所 UVSOR ビームライン BL2B1 の超高真空槽に電子-イオン・コインシデンス分光装置を取り付けて行った。放射光は、グラスホッパー型分光器により分光して試料に照射した。試料は、試料ガスを超高真空槽内に導入して、液体窒素冷却した基板上に凝縮させることにより作成した。

内殻電子をイオン化したときの凝縮 H_2O からの H^+ 脱離について、AEPICO 測定を行った。得られた結果から、O-H 結合性軌道に多くの正孔を生じた場合に、イオン脱離確率が增大することがわかった。さらに、凝縮 NH_3 と ND_3 の内殻電子をイオン化した場合の ASID 機構の同位体効果について AEPICO 測定を用いて調べたところ、

ND_3 からの D^+ 脱離イオンのコインシデンス収量が、 NH_3 からの H^+ 脱離イオンの半分以下であることがわかった。この結果は、ASID 機構において、 D^+ の中性化確率が H^+ より 2 倍以上大きいことを示しており、ASID 機構のイオン脱離過程において、再中性化過程が競合することを確証している。また、1) 凝縮 H_2O と同様に N-H 結合性軌道に多くの正孔が生じた場合ほどイオン脱離確率が大きい、2) 同一の価電子軌道に 2 正孔が局在化した場合にはイオン脱離確率が增大する、なども明らかにした⁵⁾。これら凝縮 H_2O と凝縮 NH_3 (ND_3) の研究から、内殻電子をイオン化したときの ASID 機構において一般性のある結論として、イオン脱離確率を決める因子が、(1)オージェ過程によって電子が放出される分子軌道の結合特性、(2)空孔間の有効クーロン反発力、(3)イオン脱離前の再中性化または再吸着、の 3 点であることを明らかにした。

内殻電子を非占有分子軌道へ共鳴励起したときの AEPICO 測定を、凝縮 H_2O について行った。その結果、スペクテター型共鳴 ASID 機構により、価電子軌道に 2 空孔、反結合性軌道に 1 電子が生じる場合にイオンの脱離確率が著しく増大することを明らかにした⁶⁾。さらにスペクテター型共鳴 ASID 機構の一般的特性を調べるために、凝縮 NH_3 についても同様な AEPICO 測定を行った。その結果、凝縮 H_2O と同様にスペクテター型共鳴 ASID 機構によってイオン脱離確率が著しく増大することが明らかになった⁷⁾。これら凝縮 H_2O と凝縮 NH_3 の研究から、スペクテター型共鳴 ASID 機構において一般性を持つ結論として、内殻電子をイオン化したときの ASID 機構の 3 因子および、イオン脱離確率を決める因子が、(1)内殻電子の励起先の非占有分子軌道の結合特性、(2)励起電子の寿命、の 2 因子であることを明らかにした。

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