

準安定多価分子イオンの生成機構 ——OCSの場合——

副島 浩一 新潟大学理学部 教授

1. はじめに

我々のグループでは、主に軽元素で構成される3原子分子を対象にして、内殻光電離後の分子解離過程を調べている。大きな内部エネルギーを持つ内殻空孔状態の分子は、光もしくは電子を放出してエネルギー緩和をするが、軽元素で構成された分子の場合は電子放出過程、すなわちオージェ過程が主要な緩和機構となる。つまり、光電離後の分子の中間状態として、光電子および複数のオージェ電子が抜けた多価イオン状態が形成される。ほとんどの多価分子イオンは、核間に働くクーロン反発力によって、その後速やかに解離するが、多価分子イオンの電子状態によっては準安定な状態を維持する場合がある。どのような電子緩和過程の時に準安定な多価分子イオンが生成されるのであろうか？ 幾つかの基本的な二原子分子を除き、それら準安定な二

価分子イオン生成のメカニズムの詳細は未だ不明である。OCSは準安定な2価分子イオン； OCS^{2+} を形成することが知られており、この疑問に答える実験対象として最適な分子であると言える。ここでは、S2p, C1s, O1sの内殻光電離過程： $OCS + h\nu \rightarrow (OCS)^{2+} + e_{photo} + e_{Auger}$ における準安定な OCS^{2+} の生成機構を、オージェ電子・光イオン同時計測（AEPICO）実験によって解明した研究について以下に簡単に紹介する。

2. オージェ電子・光イオン同時計測実験

実験は、BL4B及びBL6Uにおいて、図1に模式的に示した繁政グループが開発した電子-イオン多重同時計測装置を使用しておこなった。この装置は、広い検出立体角と高いエネルギー分解能を両立させたダブルトロイダル型電子エネルギー分析器（DTA）と飛行時

間型イオン運動量分析器（i-TOF）を組み合わせることによって、AEPICO実験が高効率で実施できる特徴を有している。AEPICO実験法を使えば、内殻光電離後に生成されたイオン群のそれぞれのイオン種に対して、どのような電子緩和機構によってそれらが生成されたのか、二価分子イオンの電子状態とイオン種とを関連付けることが可能となる。

OCS分子の基底状態における価電子軌道の電子配置は、 $(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(9\sigma)^2(2\pi)^4(3\pi)^4$ である。i-TOFで得られたS2p, C1s, O1s内殻光電離過程で生成されるイオン群の飛行時間（TOF）スペクトルを、それぞれ図2(a)、(b)、(c)に示す。3200ns付近にあるピークが OCS^{2+} に対応し、その両脇にある OC^+ と S^+ は、 OCS^{2+} が2体解離して生成したイオンである。それ以外にも、 OCS^{2+} が3体解離して生成した C^+ や

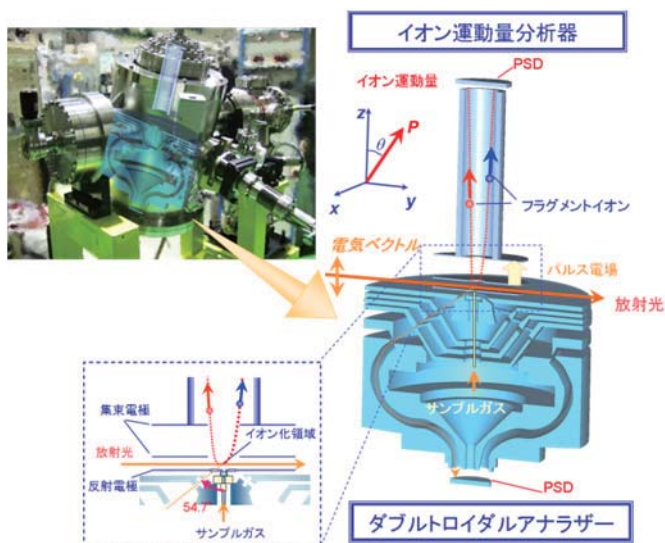


図1

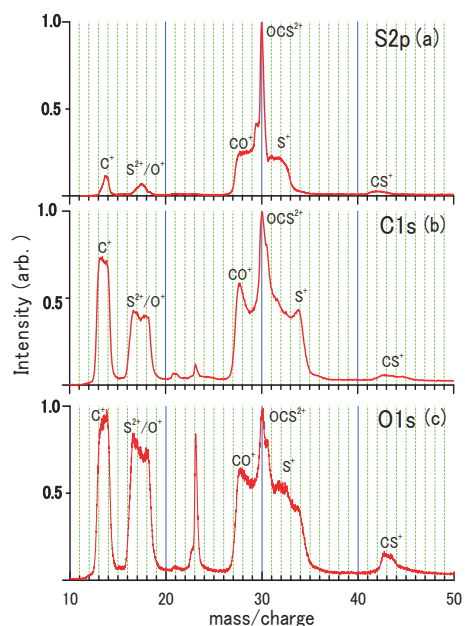


図2

O^+ が観測されている。(a)～(c)のTOFスペクトル中の OCS^{2+} と OC^+ のピーク強度比を比較すると、明らかに(a)で大きくなっていることがわかる。すなわち、S2p内殻光電離過程では、準安定な OCS^{2+} が効率よく生成されていることになる。なぜ、S2p内殻光電離過程だけが、効率よく準安定 OCS^{2+} を生成するのだろうか？ その答えは、図3に示したAEPICO実験で得られた同時計測オージェスペクトルから読み解くことができる。図3(a)、(b)、(c)に、それぞれS-LVV, C-KVV, O-KVVオージェスペクトルを示す。図中赤線で示してあるスペクトルは、同時計測処理していない通常のオージェスペクトルを、青線で示してあるのが OCS^{2+} と同時計測処理したオージェスペクトルを示している。図3の横軸はオージェ終状態の内部エネルギーで、内殻電子のイオン化ポテンシャルと実験的に得られるオージェ電子の運動エネルギーの差で求められる。これはまた、オージェ終状態として生成される、価電子軌道に2つの空孔が存在する二価分子イオンの束縛エネルギーに相当する。例えば、図3(a)の30～35eVにある幅の広いバンドピークは、 OCS の最外殻の価電子軌道である 3π から電子が2つ抜けた状態； $(3\pi)^{-2}$ に対応している。図3(a)の赤線と青線を比較すると、オージェ終状態が $(3\pi)^{-2}$ の時、 OCS^{2+} が準安定な状態を維持できることがわかる。理論計算による OCS^{2+} ($3\pi^{-2}$)状態のポテンシャル曲線は、フランク-コンドン領域に深いポテンシャル極小を有する擬束縛状態であり、その厚いポテンシャル障壁のためにトンネリング確率が非常に小さくなることを考えると、この状態が準安定

であると言う今回の実験結果は、極めて妥当であると言える。しかし、なぜS2p内殻電離過程の時だけ $(3\pi)^{-2}$ オージェ終状態が効率的に生成されるのかという疑問が残る。この疑問に答えるためには、 3π 分子軌道の波動関数の空間分布を知る必要がある。理論計算によれば、 3π 分子軌道の波動関数は、S原子近傍で大きな振幅を持ち、S2p内殻軌道との重なりが極端に大きい。電子間のクーロン相互作用の大きさに比例するオージェ遷移確率は、波動関数の重なりでその大小が決まるため、S2p内殻イオン化後のオージェ遷移過程において、 OCS^{2+} ($3\pi^{-2}$)状態の顕著な生成が起こると考えられる。内殻空孔状態の電子緩和過程が、原子近傍で局所的に進行するなら、図3の同時計測オージェスペクトル(青線)は 3π 分子軌道の原子サイト分布を直接反映するものとして捉えることもできる。今後は OCS で明らかになった局所的な電子緩和過程が一般的であるか、対象の

分子種を広げて研究を進める予定である。

3. おわりに

大学教員(特に地方大学教員)が自由に使える校費が大幅に削られている最近の動きを見ると、近い将来、大学では実験装置を動かすことすらままらなくなる時が来ると予想される。その時、UVSORのような全国共同利用施設の役割が、我々地方大学教員にとって今にも増して重要になってくる。現在のUVSORの運営状況やサポート体制には非常に満足しており、是非この状態を将来にわたって続けていただきたいと切に願う。もちろん、UVSORで得た実験データを世に出し、施設のアクティビティを世間に対してアピールする協力は惜しまない覚悟である。

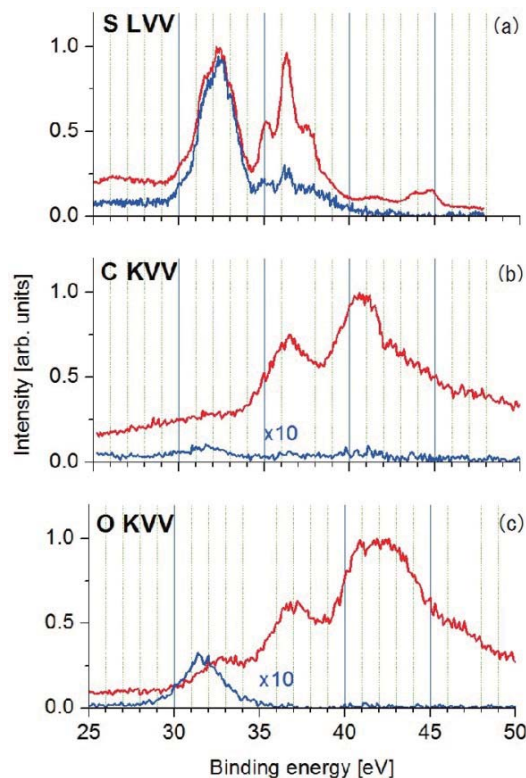


図3



そえじま・こういち
1993年3月東京都立大学理学研究科物理学専攻博士課程修了(博士(理学)取得)。学振特別研究員等を経て、1996年8月新潟大学自然科学研究科助手、2001年12月同理学部助教授、2015年4月より現職。
専門：原子分子物理学、多価イオン科学
趣味：山歩き