解説

# 分子超励起状態からの正・負イオン対生成

見附　孝一郎
分子科学研究所極端紫外光科学研究系

## Ion-pair Formation from Superexcited Molecules

**Koichiro MITSUKE**
Department of Vacuum UV Photoscience, Institute for Molecular Science

Photoexcitation of molecules to highly excited states at energies above ~10 eV is often accompanied by predissociation into a pair of positive and negative ions. Detecting the negative ions thus formed provides a sensitive probe to investigate the properties of superexcited states of Rydberg or valence type lying in the vacuum ultraviolet. Basic spectroscopic data and cross sections for the ion-pair formation are obtained from negative-ion efficiency curves. Moreover, a great interest has been taken in the dynamics of the ion-pair formation as half-collisional version of the electron transfer reaction. A novel coincidence technique utilizing the flight-time correlation of an ion pair is also reviewed.

## 1．超励起状態の特徴

分子の第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状態を超励起状態と呼び，その励起軌道の性格に応じて3通りに分けることができる。リュドベリ状態は励起電子が高い主量子数を持つリュドベリ軌道に収容されているものである。一方，電子が反結合性軌道に収容されているものが励起価電子状態であり，そのうちで分子の電荷に偏りが生じてイオン結合性の電子状態の性質を持つものを特にイオン対状態という。これらの超励起状態は状態密度が高く反応性に富むことから，電子励起分子の単分子分解や反応性衝突に深く関わっている。すなわち，**図1**に示すように，光イオン化や光解離における中間状態として重要であるばかりでなく，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している。これらの動的過程を理解するためには，リュドベリ状態，励起価電子状態，イオン対状態およびそれらと相互作用するイオン化状態について，ポテンシャルエネルギー曲面と2状態間の電子的結合を実験と理論の両局面から詳しく検討する必要がある[1-5]。

超励起状態の性質が最も詳しく調べられているのは，価電子の光励起とその後続過程を対象とした研究である。これまで，光吸収法，光イオン化質量分析法（イオン化効率曲線），波長可変光電子分光法（部分イオン化断面積曲線），蛍光励起法，各種同時計測法などの，多種多様な実験手法が発案され実用化されてきた。このことは，可視・紫外領域の低い電子励起状態に比べると，超励起



(C) 1994 The Japanese Society for Synchrotron Radiation Research

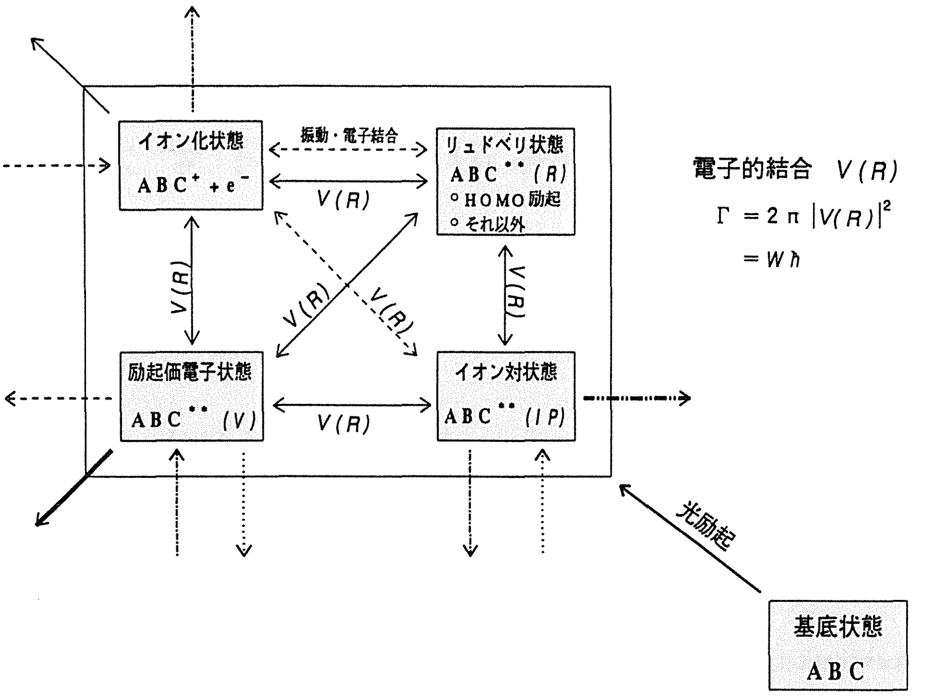


Fig.1 Elementary reactions involving superexcited states ABC** and an ionization state ABC⁺ + e⁻. Interaction between any two states can be represented universally by the electronic coupling V(R).
⟵:photoionization, autoionization; ⟵:photodissociation, predissociation;⟵·····: dissociation into a pair of positive and negative ions (ion-pair formation); ←---: dissociative recombination ←·—·—·:Penning ionization, collisional electron transfer; ←·····: ion-ion mutual neutralization.

状態の消滅過程（エネルギー放出過程）が極めて多岐に渡っていることの証となっている。まず，イオン化の連続状態の中に離散的に存在するので，短時間の内に電子を放出して自動イオン化する。また，結合性の価電子が励起される影響で分子の結合が弱まり，中性種やイオン対へ解離していく道筋（チャネル）が開けている。後者場合には，励起エネルギーが原子核の運動エネルギーに変換される。大きな分子になると，内部転換で別の超励起状態に移行し，そののち自動イオン化や前期解離する例も見られる。以上をまとめると，多原子分子ABC（A，B，Cは原子または原子群を表す）の光励起に引き続いて起こる種々の緩和過程は次のようなスキームで表される。

$$ABC + h\nu \rightarrow ABC^{**} \rightarrow ABC^{+} + e^{-} \quad (1a)$$

$$\rightarrow AB^{*} + C \quad (1b)$$

$$\rightarrow AB^{+} + C^{-} \quad (1c)$$

$$\rightarrow ABC'^{**} \rightarrow ABC^{+} + e^{-} \text{ etc.} \quad (1d)$$

## 2. リュドベリ状態

同じ対称性を持ち，1つのイオン化限界に収斂する一連のリュドベリ状態の集合をリュドベリ系列とよぶ。どんな分子でも200nmより短波長の真空紫外領域ではほとんど例外なくリュドベリ系列が観測される[2-6]。中性基底状態を基準として，リュドベリ状態の励起エネルギー$E_R$と，そのイオン核を生成するのに必要なエネルギー$I_P$（イオン化ポテンシャル）の間には次の関係がある。

$$T_l = I_P - E_R = R/(n_P - \delta)^2 \quad (2)$$

ここで$R$はリュドベリ定数，$n_P$は主量子数である。$\delta$を量子欠損といい，リュドベリ電子からみたイオン核の正電荷の遮蔽度を反映している。この値は遮蔽の弱い$s$軌道で最も大きく，$p$，$d$軌道となるに従い小さくなる。また，特定のリュドベリ系列の中では$\delta$の値はほぼ等しくなる。$T_l$は項値(term value）呼ばれ，リュドベリ状態のイオン化ポテンシャルに等しい。同じリュドベリ軌道に励起されるなら，$T_l$はもともと電子がどの価電子軌道に収容されていたのかにあまり依存しないことが知られている。

一般に，イオンの励起状態に収斂するリュドベリ状態は電子的自動イオン化を起こす。このとき，離散的状態$\phi$からイオン化連続状態$\phi_E$への遷移行列要素$V(R)=<\phi_E|H|\phi>$が電子的結合に相当する[1]。電子系のハミルトニアン$H$の中では，脱励起される電子とイオン化される電子のクーロン反発項$1/r_{12}$が重要である。自動イオン化共鳴吸収のスペクトル幅$\Gamma$と$V(R)$の間には

$$\Gamma = 2\pi|V(R)|^2 = 2\pi|\langle\phi_E|H|\phi\rangle|^2 \qquad (3)$$

の関係がある。また，$V(R)$の核間距離$R$依存性は振動波動関数のそれに比べて小さく，したがってイオンの振動分布はフランクコンドン因子で決定される。なお，特定のリュドベリ系列の中では，光イオン化共鳴曲線の形状を決めているパラメータ$q$の値は$n_P$に依らず一定である。この場合，リュドベリ軌道の電子分布の広がりを考慮すれば，$\Gamma$が$(n_P-\delta)^{-3}$にほぼ比例することも証明できる。

また，例えば$n_P-\delta=10$で$T_l=136$meVと小さいことからも想像できるように，高い$n_P$を持つリュドベリ状態はイオン核の振動脱励起でも自動イオン化を起こす可能性がある。2原子分子の場合，こういった振動自動イオン化の確率は振動量子数の変化$\Delta v$が1のときに最も高くなり，$\Delta v$が大きくなるに連れて指数関数的に減少することが理論的に示されている。

## 3．正イオンと負イオンへの解離（イオン対生成）

イオン対生成（1c）は前期解離現象の一つに分類されるべきものであるが，超励起状態のダイナミックスを調べるという観点からは絶好の緩和チャンネルといえる。なぜなら，中性種への解離過程に比べて，生成物をそのまま質量分析して検出できる点で優位だからである。ただし，正イオンを捕らえても通常のイオン化過程（1a）と区別することが難しいので，負イオンの信号を測定しなければならない。1960年代の真空紫外分光実験の創生期から，2原子分子からの負イオン検出の報告は数例あった[7-10]。

それに対して，多原子分子に関しては，我々の系統的な研究によって，ここ数年で新たな展開がもたらされた[11-20]。これまで蓄積されてきた結果を箇条書きに整理すると次のようにまとめられる。

(1)表**1**に示すように，正の電子親和力を持つ原子を含む多原子分子がほぼ例外なくイオン対生成反応を起こす。

(2)イオン対解離で生成した負イオンの効率曲線を測定することで，他の手法では観測が困難な中性超励起状態を識別できる。

(3)イオン対解離を起こす超励起状態は電荷移動反応やイオン対再結合反応の遷移状態領域に対応する。したがって，負イオン解離効率曲線からこれらの反応のダイナミックスについて重要な知見が得られる（ポテンシャルエネルギー曲面の擬似交差など)。

(2)の点について捕捉すると，我々の研究から高エネルギー領域に存在する超励起状態（多電子励起状態や励起イオンに収斂するリュドベリ状態など）からのイオン対生成が強調されて観測されるということがわかってきた。実際に，これまで吸収曲線やイオン化効率曲線からは判別が難しかった多数の状態が負イオンの効率曲線上に見いださ

Table 1 Ion pairs produced by VUV photoexcitation of various molecules.

| molecule | ion pair | peak energy[a] (eV) | photodissociation cross section(Mb) | photoabsorption cross section(Mb) |
|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | $O^- O^+$ | 17.31 | 0.2 | 25 |
| $N_2O$ | $O^- N_2^+$ | 18.56 | $(2.5-5)\times10^{-2}$ | 47 |
| OCS | $S^- CO^+$ | 18.4 | $2\times10^{-3}$ | 46 |
| | $O^- CS^+$ | 18.4 | $2\times10^{-3}$ | 46 |
| $CO_2$ | $O^- CO^+$ | 23.0 | $4\times10^{-3}$ | 34 |
| $SF_6$ | $F^- SF_5^+$ | 14.3 | $7\times10^{-4}$ | 36 |
| $CF_4$ | $F^- CF_3^+$ | 13.9 | $1\times10^{-4}$ | 46 |
| $SO_2$ | $O^- SO^+$ | 16.2 | $2.6\times10^{-2}$ | 41 |
| $H_2$ | $H^- H^+$ | 17.36 | $4\times10^{-2}$ | 10 |
| $CH_4$ | $H^- CH_3^+$ | 21.5 | $1\times10^{-2}$ | 30 |
| $C_2H_6$ | $H^- C_2H_5^+$ | 18.9 | $2\times10^{-3}$ | 68 |
| $C_3H_8$ | $H^- C_3H_7^+$ | 18.7 | $2\times10^{-3}$ | 100 |
| $n$-$C_4H_{10}$ | $H^-$ $n$-$C_4H_9^+$ | 18.1 | $2\times10^{-3}$ | 130 |
| $iso$-$C_4H_{10}$ | $H^-$ $iso$-$C_4H_9^+$ | 20.4 | $2\times10^{-3}$ | — |
| $neo$-$C_5H_{12}$ | $H^-$ $neo$-$C_5H_{11}^+$ | 20.0 | $7\times10^{-3}$ | 130 |

[a] the maximum intensity position in the negative-ion efficiency curve.

れている。こういった超励起状態は，複数の自動イオン化チャネルの寄与や直接イオン化の影響のために，その自動イオン化共鳴のピークは吸収または光イオン化のスペクトル中に埋もれてしまう。それに対して，イオン対状態への前期解離の場合，電子的結合はポテンシャル曲面の形状に強く依存した局所的な相互作用であり，他の前期解離チャネルや直接解離の影響はほとんど無視できる。したがって，解離効率曲線には共鳴構造が明確に現れることになる。

## 4．装置と実験方法

分子科学研究所の軌道放射光実験施設UVSORのビームラインBL3Bに設置されている気体化学反応素過程実験装置を用いた[11,15]。本研究用に製作した分子線光イオン化装置の概念図を図2に示す。口径50μmのノズル⑦から澱み圧約200Torrで試料気体を噴出し，口径0.6mmのスキマー⑧で切り出して分子線とした。偏向磁石からの軌道放射を3m直入射分光器①で分光し，イオン化室⑨において分子線と垂直に交差させた。波長分解能は約0.8Åとした。生成した負イオンをイオンレンズ系⑩で集束し四極子型マスフィルター⑫で質量分析した。偏向電場電極⑪で通過軌道を曲げて，ビーム軸から10mmずらして置いた二次電子増倍管⑬にイオンを導きパルスカウンティング法で検出した。光の波長を掃引し，各イオンの解離効率曲線を測定した。その際に，イオン化室通過後の光をサリチル酸ナトリウムに照射してその蛍光量から真空紫外光強度をモニターした。また，イオン化室の上流に装着された電子銃で試料気体を低速電子衝撃し，生成した負イオンを利用してイオンレンズの焦点合わせを行った。ノズル分子線噴出室は1000ℓ/sのターボ分子ポンプ2台によって排気し，測定中は約$1\times10^{-5}$Torrに保持した。

## 5．2原子分子

### 5.1　酸素分子

$O_2$から生成する$O^-$の解離効率曲線は17-19eV

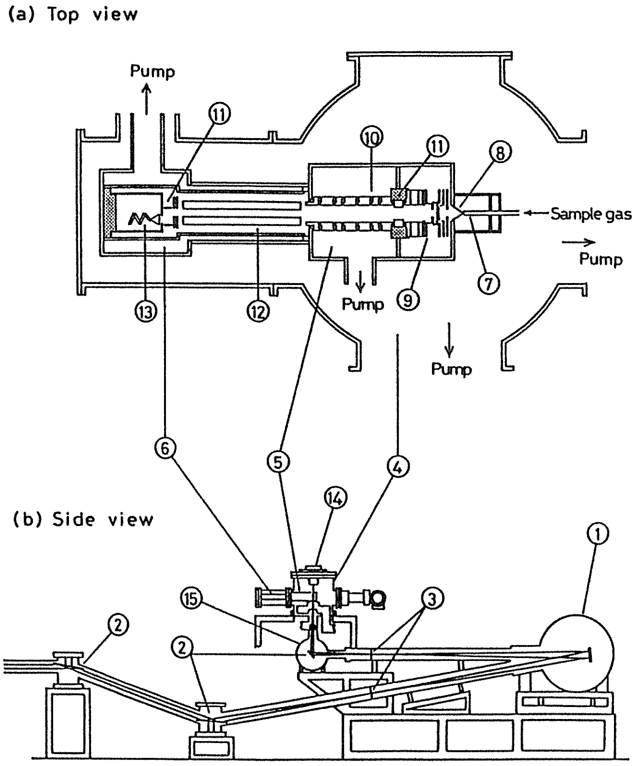


Fig.2　Schematic diagram of the apparatus for measuring the photodissociation efficiency curve of negative ions produced by ion－pair formation. (a)Top view of the molecular beam production system, ionization region, ion optics, and mass spectrometer, and (b)side view of the apparatus including monochromator and mirror system. ① normal incidence monochromator with 3－m focal length; ② mirrors; ③ entrance and exit slits; ④ beam expansion chamber; ⑤ ionization chamber; ⑥ detection chamber; ⑦ sonic nozzle; ⑧ conical skimmer; ⑨ ionization cell; ⑩ ion lenses; ⑪ deflectors; ⑫ quadrupole mass filter; ⑬ channel electron multiplier; ⑭ photon detector; ⑮ mirror chamber.

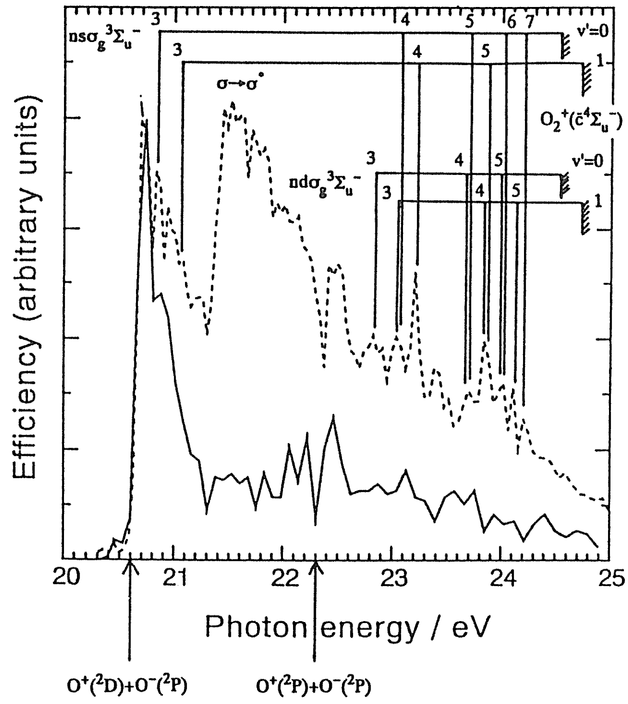


Fig.3　Photodissociation efficiency curves for the ion－pair formation from $O_2$ in the energy region of 20－25eV. Produced negative ions are extracted perpendicularly (——) or parallel (----) to the electric vector of the linearly polarized light. The measurement in the perpendicular direction is performed by using positive ion－negative ion coincidence technique as described in Section 9.2 (see Fig.20). Vertical lines indicate the thermochemical threshold for the formation of $O^-(^2P_u)+O^+(^2D_u)$ and $O^-(^2P_u)+O^+(^2P_u)$ and the Rydberg series $O_2^{**}$ ($ns\sigma_g\,^3\Sigma_u^-$ and $nd\sigma_g\,^3\Sigma_u^-$) converging to $O_2^+(\tilde{c}\,^4\Sigma_u^-)$.

（領域Ｉ）と20-25eV（領域Ⅱ，図3・破線）の特徴的な2つのピーク群から成る。領域Ｉは$O_2^+(\tilde{b}\,^4\Sigma_g^-)$に収斂するリュドベリ状態からイオン対状態$O_2^*$ ($^3\Sigma_u$, $^3\Pi_u$) に移行して$O^-(^2P_u)+O^+(^4S_u)$に前期解離したものと解釈され，ピーク位置と強度分布はDehmerらの結果とよく一致した[8]。領域Ⅱの20.59eVと22.4eVの立ち上がりは$O_2$ ($\tilde{X}\,^3\Sigma_g^-$) からイオン対状態$O_2^*$ ($^3\Sigma_u^-$, $^3\Pi_u$) に励起され，それぞれ$O^-(^2P_u)$ + $O^+$ ($^2D_u$) と$O^-(^2P_u)$ + $O^+(^2P_u)$に直接解離したものに対応する。20.85，23.21，23.83eVなどのピークは$O_2(\tilde{c}\,^4\Sigma_u^-)$に収斂するリュドベリ状態からの前期解離に起因する[10]。図3に各ピークの帰属が記載してある。

## 5. 2　一酸化炭素と一酸化窒素

CO，NOの光電子スペクトルは20eV以上に多数の帰属できないサテライト線を持ち，関与するイオン化状態の電子配置や励起エネルギーについてまだ未確定な要素が多い。この領域では深い価電子のイオン化に伴って，浅い価電子の非結合性軌道への励起が起こり，その結果，種々の多電子励起状態が生ずると考えられる。COの場合，高分解能のHeⅡ光電子スペクトルの解析から複数個の

2電子励起イオン化状態が発見されている[21]。さらに，吸収スペクトル[22]に現れるピークがこれらのイオン化状態に収斂するリュドベリ状態に帰属されている。一方，NOの多電子励起状態に関してはこれまでほとんど報告例がない。我々はCOとNOから生成する$O^-$の効率曲線中に多数の二電子励起リュドベリ状態を同定した。

COから生成する$O^-$の効率曲線を図**4**に示す。22.5eV以下の鋭いピークは次の3種類の2電子励起イオン化状態に収斂するリュドベリ状態$CO^{**}$への遷移に対応している：$(\pi 2p)^{-1}(\sigma 2p)^{-1}(\pi^* 2p)^1 \tilde{C}^2\Sigma^+$，$(\pi 2p)^{-2}(\pi^* 2p)^1 \tilde{D}^2\Pi$，$(\pi 2p)^{-1}(\sigma 2p)^{-1}(\pi^* 2p)^1 \tilde{E}^2\Sigma^+$。とくに強度の強いピークは$CO^+(\tilde{D}^2\Pi)$に収斂する$CO^{**}$ $[(\pi 2p)^{-2}(\pi^* 2p)^1(np\pi)]$と$CO^+$ $(\tilde{C}^2\Sigma^+)$に収斂する$CO^{**}$ $[(\pi 2p)^{-1}(\sigma 2p)^{-1}(\pi^* 2p)^1(ns\sigma)]$と同定された。ここでCOの分子軌道が等電子分子の$N_2$のそれとよく似た空間分布を持つと仮定し，反転対称に関する双極子遷移の選択則を適用してピークの帰属を行った。

NOから生成する$O^-$の解離効率曲線を図**5**に示す。スペクトル上のいくつかのピークは，イオン化エネルギー21.72eVに存在する$NO^+(\tilde{c}^3\Pi)$に収斂する$nd\pi$または$nd\sigma$リュドベリ状態への遷移に由来するものと考えられる。ピークの帰属はNarayanaとPriceの吸収スペクトル[23]とOertelらによる$O^-$の解離効率曲線[10]のデータに基づいて行った。22.7から23.8eVおよび24.5から26eV付近に等間隔に並んだ弱いピーク群が見られるが，これらはおそらく未知の2電子励起イオン化状態に収斂するリュドベリ状態への遷移によるものと推定される。

## 6. 3原子分子

### 6.1 亜酸化窒素

$N_2O$のリュドベリ状態は，前期解離や自動イオン化のメカニズムが詳しく調べられている数少ない多原子分子の一つである。我々はリュドベリ状態とイオン対状態との電子的結合が軌道対称性や収斂するイオン化状態の違いによってどう影響を受けるかを考察した[11]。

$N_2O$から生成する$O^-$負イオンの効率曲線を図**6**と図**7**に示す。イオンの出現電位は$O^-$ $(^2P_u)$ $+N_2^+$ $(\tilde{X}^2\Sigma_g^+)$の解離限界の熱化学的しきい値にほぼ一致した。$O^-$のスペクトルには$N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+)$および$N_2O$ $(\tilde{C}^2\Sigma^+)$に収斂するリュドベリ系列（それぞ

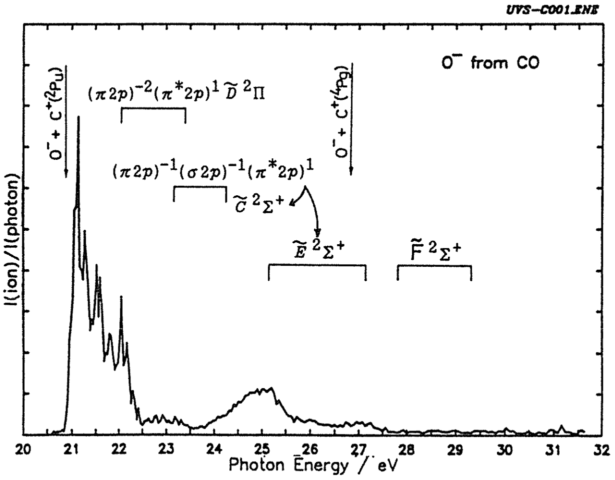


Fig.4 Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from CO. Regions containing the vibrational progressions for two-electron-excited ionic states are indicated.

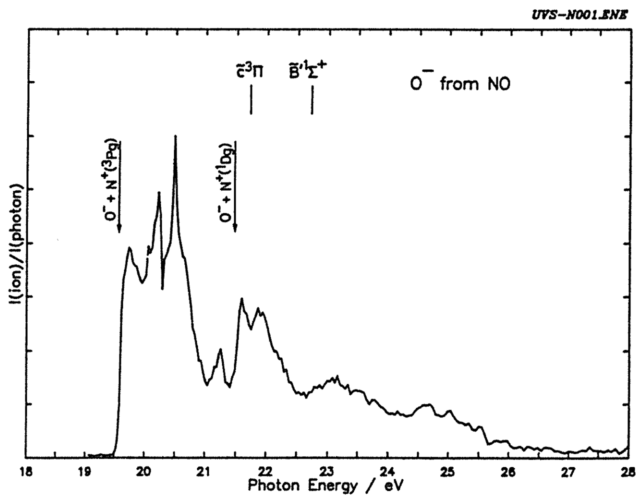


Fig.5 Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from NO. The adiabatic ionization potentials for $NO^+$ $(\tilde{C}, \tilde{B}')$ are indicated.

れ$R_A$，$R_C$状態）が観測された。これらのピークは$N_2O$がリュドベリ状態に光励起されたのち，イオン対状態に前期解離することによって生じたものと説明される。$R_A$状態の安定化過程としてはこれまで，$N_2O^+$ ($\tilde{X}^2\Pi$) への自動イオン化あるいは中性の解離性ポテンシャルへの前期解離等が知られており[24]，今回の実験からこれらはイオン対生成過程も含めて互いに競争関係にあることがわかった。以下に述べる事実から，それぞれのチャネルへの分岐比がリュドベリ電子の軌道対称性に著しく依存すると予想される。まず，光学許容遷移である５つのリュドベリ状態のうち$nd\pi$系列のみが図６のスペクトルに現れることから，$^1\Pi$対称のイオン対状態のポテンシャルが$N_2O^+$ ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) の平衡核配置において反発性であり，$R_A$状態のポテンシャルの極小点近傍で交差していると結論される。一方，$nd\sigma$系列の場合$N_2O^+$の生成効率曲線に強く現れることから，$N_2O^+$ ($\tilde{X}^2\Pi$) への自動イオン化が優先的に起こると考えられる。

図７に示すように，$R_C$状態としては非常に顕著な$nd\pi$，$nd\sigma$系列と弱い$np\pi$，$np\sigma$系列が観測された。光吸収断面積曲線[25]，$N_2O^+$の生成効率曲線[2,26]および$N_2O^+$ ($\tilde{A}\rightarrow\tilde{X}$) 蛍光励起スペクトル[27]の何れにおいても$np\pi$系列は特徴的な極小構造を与えることが知られている。Fanoの理論[28]に従えば，$np\pi$状態は$N_2O^+$ ($\tilde{X}^2\Pi$，$\tilde{A}^2\Sigma^+$) の連続状態と緊密に相互作用し，かつ，$N_2O$ ($\tilde{X}^1\Sigma^+$) 基底状態からこれら連続状態への双極子遷移行列要素が大きいことがわかる。それに対して，$O^-$の効率曲線上の$np\pi$系列は弱い極大として検出されることから，$np\pi$状態とイオン対ポテンシャルの解離連続状態との結合は弱く，また，$N_2O$ ($\tilde{X}^1\Sigma^+$) からこの連続状態への双極子遷移行列要素は極めて小さいと推定される。

## 6.2　硫化カルボニルと二酸化炭素

内殻領域での反結合性軌道への励起はかなり大きな光吸収断面積を持ち，内殻正孔状態のエネルギー準位やエネルギー幅ならびに共鳴オージェやイオン生成解離などの崩壊過程について多くの研究が行われている[29]。それに対して，価電子領域では励起価電子状態の性質に関して不明確な点が多い。おそらく，フランクコンドン領域で反発性のポテンシャル曲面に遷移するために吸収スペク

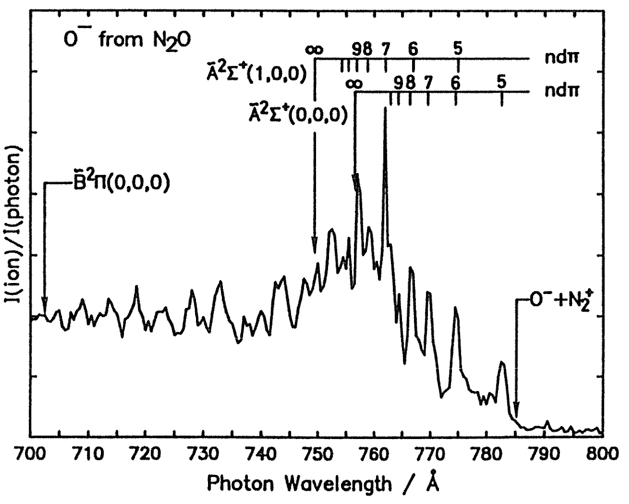


Fig.6　Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from $N_2O$ near the adiabatic ionization potential for $N_2O^+$ ($\tilde{A}\ ^2\Sigma^+$). The spectrum is taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8 Å and wavelength intervals of 0.5 Å.

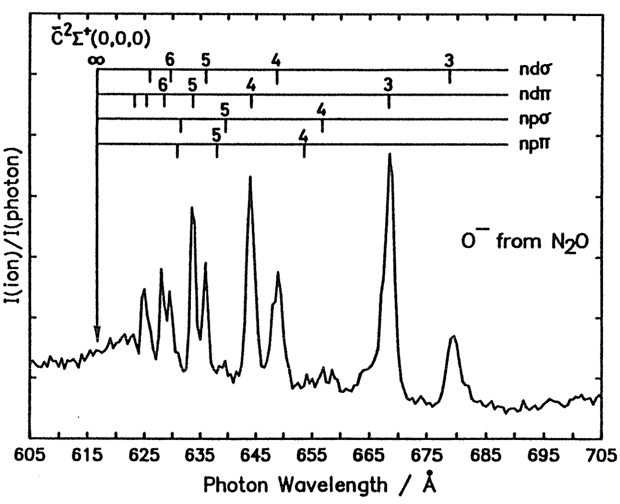


Fig.7　Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from $N_2O$ near the adiabatic ionization potential for $N_2O^+$ ($\tilde{C}\ ^2\Sigma^+$). The spectrum is taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å and wavelength intervals of 0.5Å.

トルの幅が広くかつイオン化連続状態との電子的結合がさほど強くならないためと思われる。我々は OCS のイオン対状態への光解離過程

$$OCS + h\nu \rightarrow S^- + CO^+,\quad OCS + h\nu \rightarrow O^- + CS^+$$

によって生成する負イオンの効率曲線を測定し，励起価電子状態からの前期解離が本質的な役割を果していることを見出した[12]。$CO_2$ についても同様の現象を観測した。これらの結果から励起価電子状態の分光学的性質（励起エネルギー，遷移の振動子強度など）ならびにその緩和のダイナミックスに関して議論した。

OCS の光解離によって生成する $S^-$ および $O^-$ 負イオンの効率曲線を図**8**に示す。イオンの出現電位は $S^-$ ($^2P_u$) + $CO^+$ ($\tilde{X}\,^2\Sigma^+$) または $O^-$ ($^2P_u$) + $CS^+$ ($\tilde{X}\,^2\Sigma^+$) の生成に対応する熱化学的しきい値に良く一致した。$S^-$ のスペクトルには $OCS^+(\tilde{B}\,^2\Sigma^+)$ に収斂するリュドベリ系列が観測され（*F*1），イオン対状態への前期解離のチャネルが開けていることが確認された。また，$S^-$，$O^-$ のどちらのスペクトルにも 675 Å（18.4eV）付近に強いピークが見られた（*F*2，*F*3）。$O^-$ の場合，さらに高エネルギー領域に幅広い構造が存在した（*F*4）。OCS 分子と各イオン対状態との間の分子軌道相関（図**9**）を詳細に検討した結果，これらのピークは OCS が一電子励起状態［$9\sigma \rightarrow 10\sigma$］または二電子励起状態［$9\sigma \rightarrow 10\sigma$，$3\pi \rightarrow 4\pi$］に光励起されたのち，イオン対状態に前期解離することによって生じたものと解釈される。$CO_2$ から $O^-$ ($^2P_u$) + $CO^+$ ($\tilde{X}\,^2\Sigma^+$) への光解離についてもほぼ同様の説明で理解される（図**10**）。すなわち，一電子励起状態［$3\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g$］あるいは $CO_2^+$ ($\tilde{C}\,^2\Sigma_g^+$) に収斂するリュドベリ状態に対応するピークが検出された（*F*6，*F*7）。

## 6.3　二酸化硫黄

$SO_2$ は地球大気，星間物質の構成要素として重要でありその電子構造や光吸収過程について強い関心が持たれている。その超励起状態については光吸収[30]，光イオン化[31]，電子エネルギー損失[32]等で研究されているが，スペクトルが込み入っており不明確な点が多い。我々は $SO_2$ の光解離で生成する $O^-$ の効率曲線からイオン対状態へ前期解離を起こすリュドベリ状態について考察した[17]。効率曲線（図**11**）は $O^-$($^2P_u$) + $SO^+$($\tilde{X}\,^2\Pi$) の出現電位 14.49eV（855.7Å）に始まり～16.1eV（770Å）極大を持つ領域Iと，$O^-$($^2P_u$) + $SO^+$($\tilde{A}\,^2\Pi$) の出現電位 18.60 ± 0.1eV（666.6 ± 3.6Å）に始まり～22.5eV（550Å）に極大を持つ領域IIに分けられる。領域IIには $O^-$($^2P_u$) + $S^+$($^4S_u$) + $O$($^3P_g$) と $O^-$($^2P_u$) + $S^+$($^2D_u$) + $O$($^3P_g$) の生成に対応してそれぞれ 19.9eV（623Å）と 21.8eV（570Å）に急峻な立ち上がりが観測される。領域Iには $SO_2^+$ のイオ

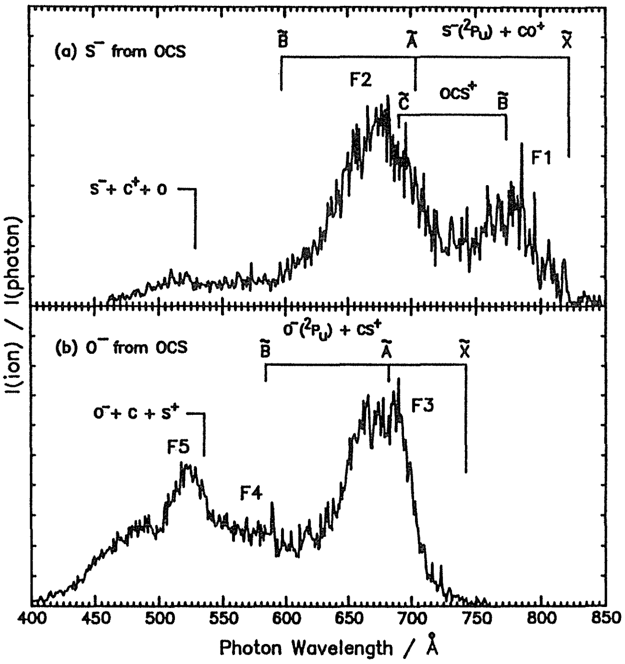


Fig.8　Photodissociation efficiency curves of $S^-$ and $O^-$ produced from OCS taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å and wavelength intervals of 1Å. Vertical lines indicate the adiabatic ionization potentials for the vibrational ground states of $OCS^+$ ($\tilde{B}$ and $\tilde{C}$) and the thermochemical thresholds for the formation of $S^-$ ($^2P_u$) +$CO^+$ ($\tilde{X}$, $\tilde{A}$, and $\tilde{B}$), $O^-$ ($^2P_u$) +$CS^+$($\tilde{X}$, $\tilde{A}$, and $\tilde{B}$), $S^-$ ($^2P_u$) +$C^+$($^2P_u$) + $O$($^3P_g$), and $O^-$ ($^2P_u$) + $C$($^3P_g$) + $S^+$($^4S_u$).

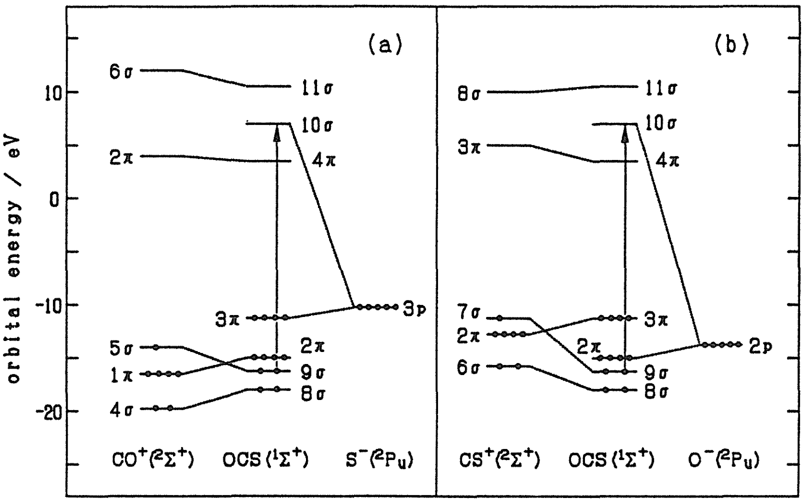


Fig.9　Orbital correlation diagrams between (a) OCS and $S^-$ ($^2P_u$) + $CO^+$($\tilde{X}$ $^2\Sigma^+$) and (b) OCS and $O^-$ ($^2P_u$) + $CS^+$ (X $^2\Sigma^+$). The approximate electron binding energies for occupied and vacant orbitals are taken from data of photoelectron spectra and results of ab initio calculations, respectively.

ン化状態 $(4b_2)^{-1}$，$(7a_1)^{-1}$，$(2b_1)^{-1}$に収斂するリュドベリ状態と思われるピークが多数存在する。解析の結果，図12に示す4つの振動のプログレッション$P1$～$P4$を見いだした。$P1$の振動数は740-970cm$^{-1}$であり$SO_2^+$ ($\tilde{D}^2A_1$) の対称伸縮振動$\nu_1$のそれ[33]に非調和性を含めてほぼ合致することから，$7a_1 \to 5sa_1{}^1A_1$リュドベリ状態に由来すると考えられる。$5sa_1$軌道への遷移に対する項値は1.62eVと求められ，Szeら[32]の報告した1.76eVにほぼ等しい。同様にして，$P2$と$P3$はそれぞれ$7a_1 \to 6sa_1$，$7a_1 \to 8sa_1$状態の$\nu_1$プログレッションに帰属される。Ericksonらは838-812Åの範囲で$SO_2^+$の光イオン化効率曲線上に$7a_1 \to 3d$と$2b_1 \to 4p$のリュドベリ状態を検出した[31]。これらのピークは$O^-$の効率曲線には観測されないことから，$7a_1 \to nsa_1$に比べて自動イオン化に対する寿命が短いと予想される。

## 7．飽和炭化水素

### 7.1　メタン

負イオンの解離効率曲線には，超励起状態のポテンシャル曲線の位置や形状だけでなく，擬似交差点における他のポテンシャルへの非断熱遷移に

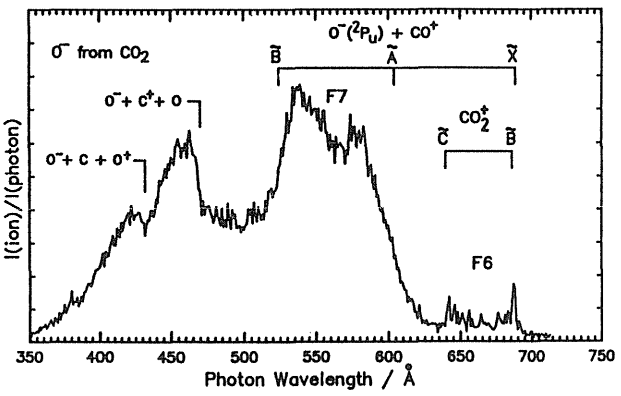


Fig.10　Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from $CO_2$ taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å and wavelength intervals of 1Å. Vertical lines indicate the adiabatic ionization potentials for the vibrational ground states of $CO_2^+$ ($\tilde{B}$ and $\tilde{C}$) and the thermochemical thresholds for the formation of $O^-$ ($^2P_u$) + $CO^+$($\tilde{X}$, $\tilde{A}$, and $\tilde{B}$), $O^-$ ($^2P_u$) + $C^+$ ($^2P_u$) + O($^3P_g$), and $O^-$ ($^2P_u$) + C($^3P_g$) + $O^+$($^4S_u$).

関する情報も含まれる。我々は，将来的に理論計算またはイオン対再結合反応の実験結果との比較が可能になるであろうと予想される系としてメタンを取り上げた[14]。図13に$CH_4$から生成する$H^-$の効率曲線を示す。$CH_4$の第一イオン化ポテンシャル付近に，$H^-$ ($^1S_g$) + $CH_3^+$ ($\tilde{X}^1A_1$) への直接遷移による幅広いピークが観測される。その立ち上が

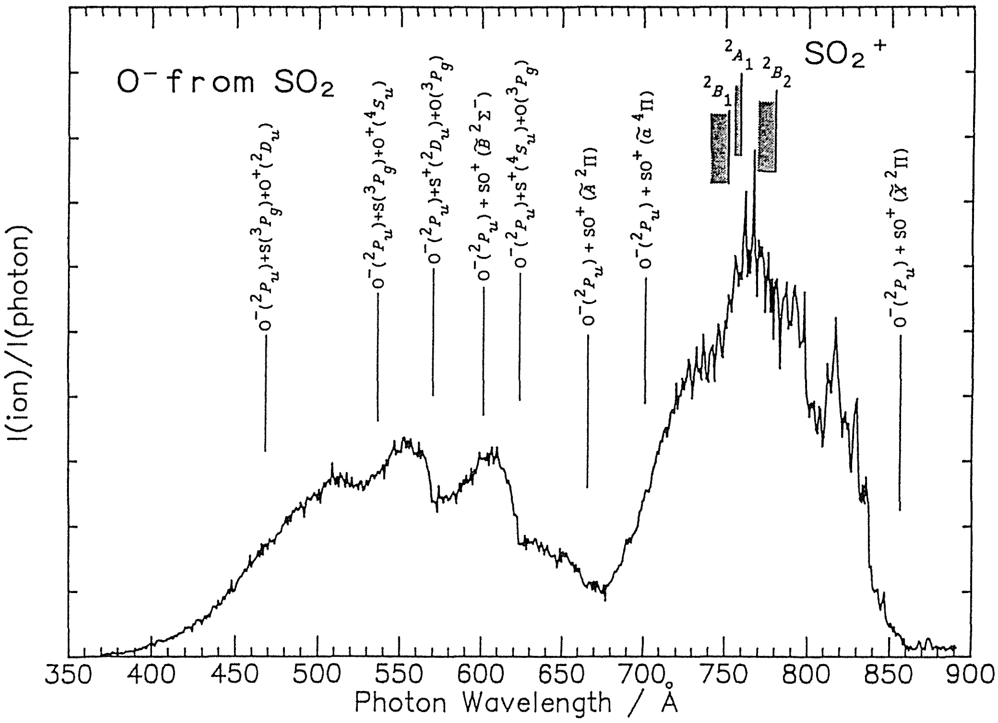


Fig.11 Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from $SO_2$ taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å and wavelength intervals of 1Å. Vertical lines indicate the adiabatic ionization potentials for $SO_2^+(\tilde{C}\ ^2B_2$, $\tilde{D}\ ^2A_1$, and $\tilde{E}\ ^2B_1)$ and the thermochemical thresholds for the possible ion-pair channels.

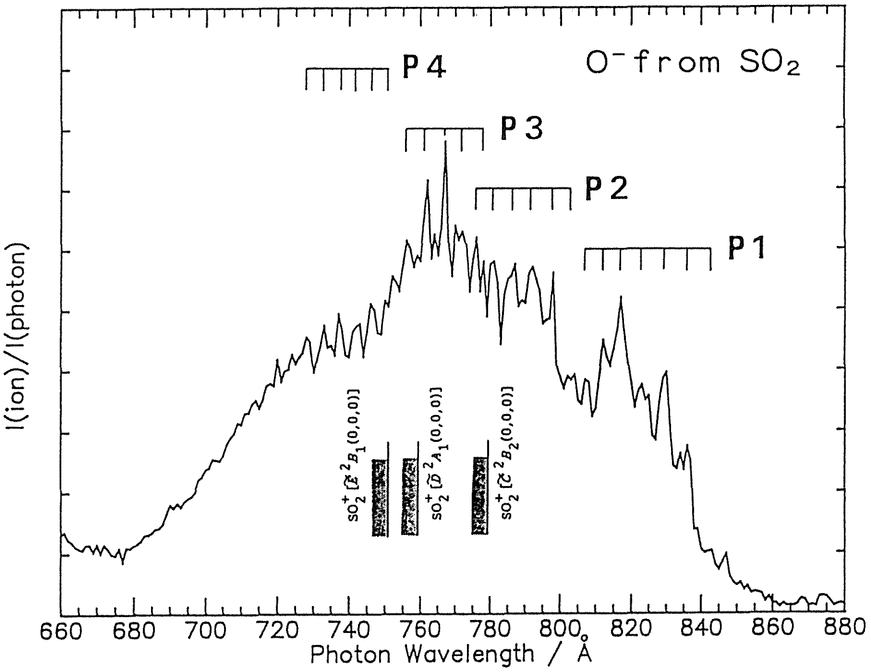


Fig.12 Photodissociation efficiency curve of $O^-$ produced from $SO_2$ taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å and wavelength intervals of 0.5Å. The adiabatic ionization potentials for $SO_2^+(\tilde{C}\ ^2B_2$, $\tilde{D}\ ^2A_1$ and $\tilde{E}\ ^2B_1)$ are indicated.

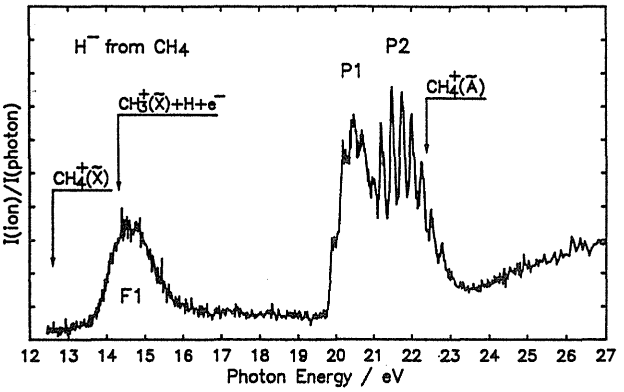


Fig.13　Photodissociation efficiency curve of $H^-$ produced from $CH_4$. The adiabatic ionization potentials for $CH_4^+(\tilde{X}\ ^2T_2$ and $\tilde{A}\ ^2A_1)$ and the appearance potential for the formation of $CH_3^+(\tilde{X}\ ^1A_1')+H(^2S_g)+e^-$ are indicated.

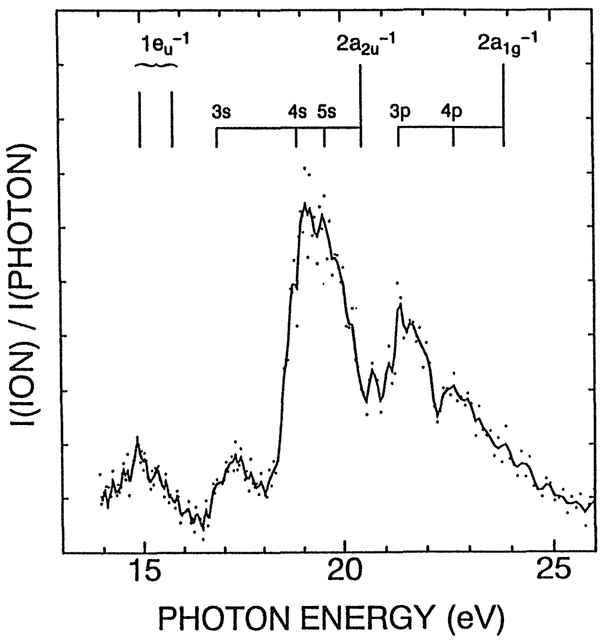


Fig.14　Photodissociation efficiency curve of $H^-$ produced from $C_2H_6$. The vertical ionization potentials of $C_2H_6$ are indicated by long lines with symmetry of the orbital from which an electron is removed. Short lines designate the excitation energies for the Rydberg states converging to $C_2H_6^+$. The final Rydberg orbitals of $s$- or $p$- type are specified above the lines.

りの13.37±0.15eV（927±10Å）は高分解能電子衝撃法[34]によって報告されているしきい値13.25±0.08eVにほぼ一致する。19.88eVおよび21.21eVから始まる振動構造（それぞれ$P1$，$P2$）は$CH_4^+$ $[(2a_1)^{-1}\tilde{A}\,^2A_1]$に収斂するリュドベリ状態$2a_1\rightarrow npt_2\,^1T_2$（それぞれ$n=3$，4）の全対称伸縮振動$\nu_1$モードのプログレッションである。$P1$の各ピークには微細構造が乗っており低い振動数モードの励起も同時に起こっていることが予想される。重メタンから生成する$D^-$の効率曲線と比較した結果，21.7eVより高エネルギー側の領域に$2a_1\rightarrow 5pt_2\,^1T_2$の振動構造が$P2$に重なって存在することがわかった。また，$4pt_2$状態への遷移の振動子強度は$3pt_2$状態への遷移のそれよりも小さいにもかかわらず$P2$の強度は$P1$に比べて強い。Leeらが報告した$CH_4$の蛍光励起スペクトルによると[35]，$4pt_2$状態から解離励起種［$H^*$ $(n\geqq 3)$，$CH^*$ $(\tilde{A}, \tilde{B})$など］を生成するチャネルが開けていることがわかっている。以上の事実から，$4pt_2$状態は一旦，中性の解離性状態へ乗り移り，$CH_3$-H結合がかなり伸びたところでイオン対状態へ断熱的に移行し$H^-(^1S_g)$ $+CH_3^+(\tilde{A}\,^1E'')$を生成するものと結論される。

### 7.2　エタン，プロパン，$n$-ブタン，$iso$-ブタン，$neo$-ペンタン

各種飽和炭化水素からのイオン対生成の効率曲線を測定し，関与するリュドベリ軌道を同定することによって，それらの解離機構について検討した[18]。各炭化水素から$H^-$が検出され，その生成断面積は約$2\times10^{-21}cm^2$と見積もられた。エタンから生成した$H^-$の光解離効率曲線を図**14**に示す。主なピークは，炭素$2s$性軌道（$C_{2s}$軌道）に収容されている深い価電子がリュドベリ軌道に励起された超励起状態に帰属される。これらのピークを詳細に観察すると，リュドベリ状態$(2a_{2u}\rightarrow 4s,\ 5s)$の振動励起（$\nu_1$：C-H伸縮，$\nu_3$：C－C伸縮）に対応するプログレッションが存在することがわかる。プロパンから生成した$H^-$の光解離効率曲線を図**15**に示す。すべてのピークは，$4a_1$または$2b_2$の電子が励起されたリュドベリ状態に帰属される。他の炭化水素に対しても同様の傾向が見られるこ

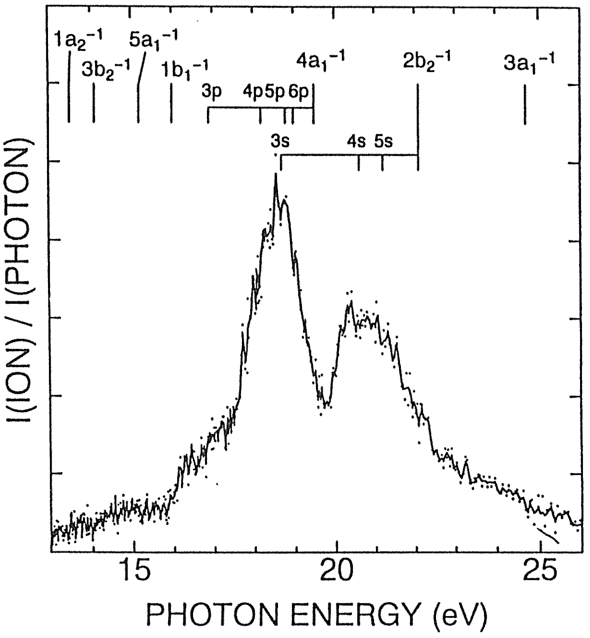


Fig.15 Photodissociation efficiency curve of $H^-$ produced from $C_3H_8$. The vertical ionization potentials of $C_3H_8$ are indicated by long lines with symmetry of the orbital from which an electron is removed. Short lines designate the excitation energies for the Rydberg states converging to $C_3H_8^+$. The final Rydberg orbitals of *s*- or *p*- type are specified above the lines.

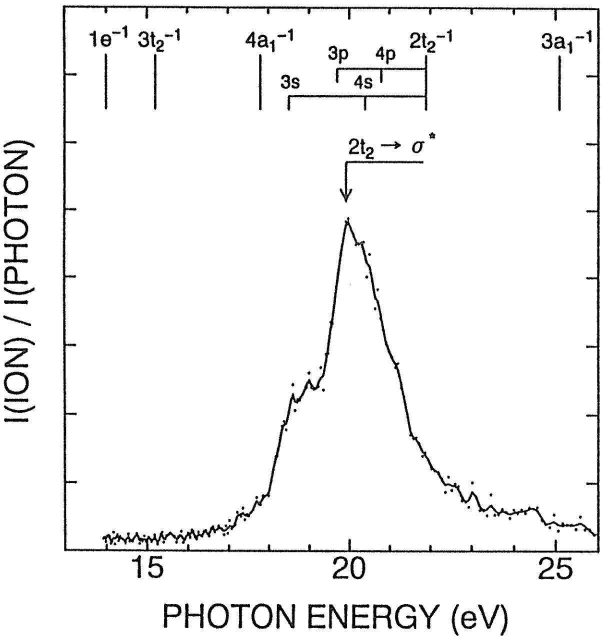


Fig.16 Photodissociation efficiency curve of $H^-$ produced from *neo* - $C_5H_{12}$. The vertical ionization potentials of *neo* - $C_5H_{12}$ are indicated by long lines with symmetry of the orbital from which an electron is removed. Short lines designate the excitation energies for the Rydberg states converging to *neo* - $C_5H_{12}^+$. The final Rydberg orbitals os *s*- or *p*- type are specified above the lines. The strong peak at 19.97 eV is considered to arise from $2t_2 \rightarrow \sigma^*$ transitions.

とから，イオン対生成は$C_{2s}$軌道のイオン化状態に収斂するリュドベリ状態を経由して起こり，炭素2*p*性軌道（$C_{2p}$軌道）のイオン化状態に収斂する状態からは起こらないことが分かった。このことは後者の状態が他の競争過程，主に自動イオン化や中性解離，を経由して緩和することを示している。一方，反結合性の$C_{2s}$軌道から電子が励起した状態においては，対称性の大きく異なる$C_{2s}$と$C_{2p}$軌道の波動関数同士の重なり積分は小さく，$C_{2p}$の電子が$C_{2s}$の正孔に落ちて自動イオン化する確率は低い。

*neo*-ペンタンの$H^-$効率曲線（図16）は他の炭化水素と大きく異なる特徴を示す。第1に，$4a_1$軌道は反結合性の$C_{2s}$軌道であるにもかかわらず$4a_1 \rightarrow np$等のリュドベリ状態に対応するピークが全く存在しない。それに対して，光吸収曲線[36]には$4a_1 \rightarrow 3p$，$4p$，$5p$状態に帰属される強い共鳴構造が生ずることから，これらの状態はイオン化の速度が大きく，そのため前期解離への分岐比が小さくなると考えるのが妥当である。しかし，なぜイオン化連続状態との相互作用が強くなるのか，その理由については不明である。第2に，19.97eVに極大を持つ強いピークは励起エネルギーから判断してリュドベリ状態には対応しない。$H^-$の生成断面積が他の炭化水素に比べて3-4倍大きいこと，および20eV付近のエネルギー領域に3つの$2t_2 \rightarrow \sigma^*$遷移が存在するという拡張Hückel計算の結果[37]等から考えて，何らかの励起価電子状態を経由してイオン対状態へ移行している可能性が高いと結論した。

## 8. フッ化物

### 8.1 六フッ化硫黄

$SF_6$の真空紫外あるいは軟X線領域での光吸収

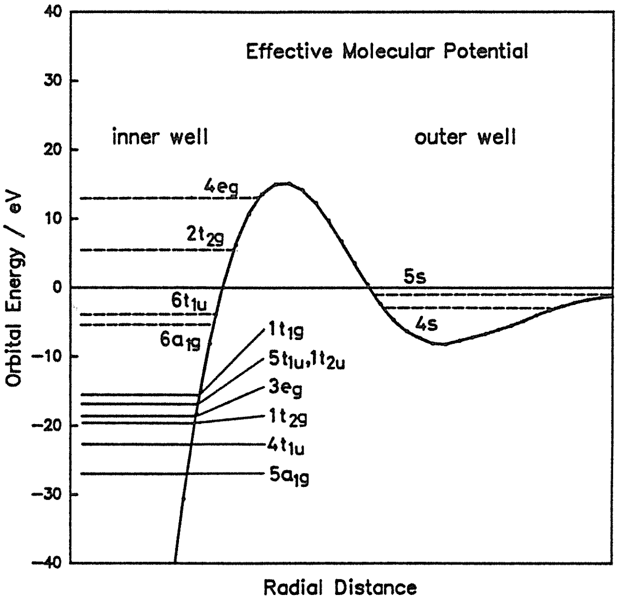


Fig.17　Schematic representation of the effective potential acting on an excited electron of $SF_6$. Broken lines indicate vacant virtual orbitals, and full lines occupied valence orbitals.

過程については1965年以来，実験・理論の両面から多くの研究が行われてきた。Dehmerら[38]は電気陰性度の大きなF原子の回りの電子密度が高いために，光励起される電子はF原子の作る正八面体の周辺でかなり高いポテンシャル障壁を感じると主張している。彼らのモデルに従えば，ポテンシャル障壁の内側に大きな確率振幅を持つinner-well軌道と，障壁の外側に広がったリュドベリ的なouter-well軌道との2通りが考えられる（図**17**)。$SF_6$の場合，価電子的なinner-well軌道への遷移の振動子強度が普通の分子に比べて強く，さらに電子が抜け得る占有軌道が多数あるために，光吸収スペクトルのピークがどういった励起状態に帰属されるかまだ確定していない。我々は，$SF_6$から生成する$F^-$負イオンの効率曲線と光吸収曲線を比較・検討し，観測される中性励起状態の帰属を行った[13]。

図**18**に（a）我々が得た$F^-$の解離効率曲線と（b），（c）報告されている光吸収曲線[35, 39-41]を示す。解離効率曲線にはS原子の$3p$あるいは$3s$原子軌道成分を持つ価電子軌道$4t_{1u}$，$5a_{1g}$からouter-well軌道への遷移$4t_{1u}\rightarrow 4s$（$F6$），$5a_{1g}\rightarrow np$（$F9$）に対応するピークが特徴的に強く観測される。本来これらの遷移は，価電子軌道とリュドベリ軌道との波動関数の重なりが小さいために振動子強度が小さく，実際に，光吸収スペクトルにおける強度は著しく弱い。一方，$4t_{1u}\rightarrow 6a_{1g}$（$F5$），$5a_{1g}\rightarrow 6t_{1u}$（$F11$）などのinner-well軌道への光吸収断面積は極めて大きいにもかかわらず，$F^-$の効率曲線にはこれらの遷移はほとんど見られない。これは，自動イオン化の速度が極めて大きいことで説明される。以上の議論を一般化し，さらに①$SF_6$の垂直イオン化ポテンシャル[42]から求めた価電子軌道

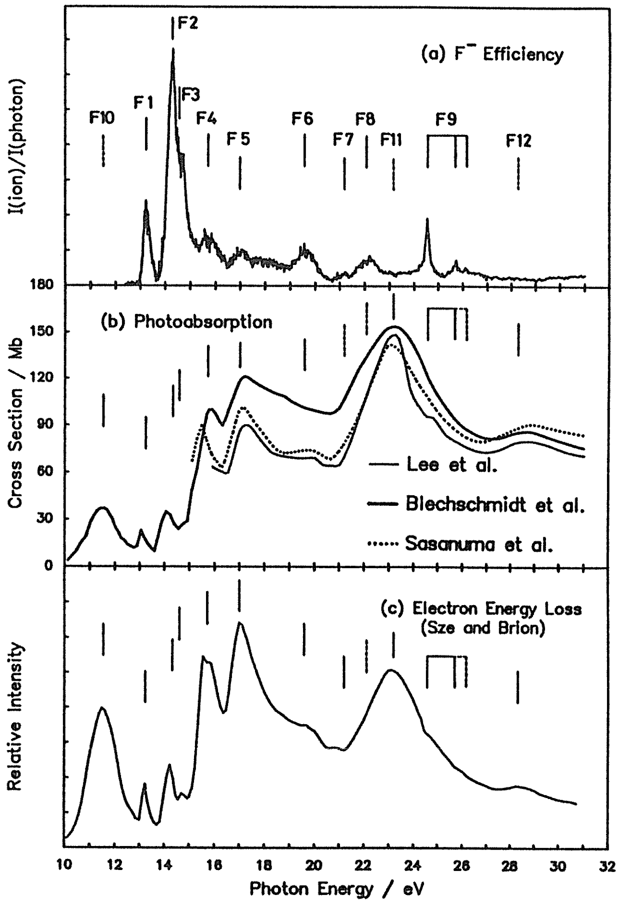


Fig.18　Comparison among (a) photodissociation efficiency curve of $F^-$ produced from $SF_6$ (Ref. 13), (b) photoabsorption cross section curves (Refs. 35, 39, 40), and (c) high resolution electron energy loss spectrum (Ref. 41). The $F^-$ curve is taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å and wavelength intervals of 1Å.

の軌道エネルギー，および②推定される励起空軌道の項値を用いて，各ピークの帰属を表2のように行った。例えば，**図18**（**a**）の中で最も強い$F1$と$F2$はそれぞれ主に$1t_{1g}\rightarrow 4p$，$5t_{1u}\rightarrow 4s$のouter-well軌道への遷移であると結論される。また，光吸収スペクトル中で幅広い$5a_{1g}\rightarrow 6t_{1u}$（$F11$）のピークに隠れている$5t_{1u}\rightarrow 2t_{2g}$($F8$)の遷移が新たに確認された。$2t_{2g}$軌道はinner-wellに存在するが$6a_{1g}$や$6t_{1u}$に比べて弱く束縛されており空間的な広がりが大きい。そのため，他の価電子状態に比べてイオン対状態への分岐比が大きくなると予想される。

## 8.2　四フッ化メタン

**図19**に$CF_4$の光解離によって生成する$F^-$イオンの効率曲線を示す[15]。イオンの出現電位は$F^-$ ($^1S_g$) + $CF_3^+$($\tilde{X}\,^1A_1$) の生成に対応する熱化学的しきい値よりも2eVほど高くなった。スペクトルには$^1T_2$対称性のリュドベリ状態への遷移に対応するピークが観測され，全吸収断面積のデータ[35,43]に基づいてそれらの同定を行った。$CF_4^+$($\tilde{X}\,^2T_1$，$\tilde{A}\,^2T_2$)に収斂する解離性のリュドベリ状態が幅広く強いピークを与えることから，F + $CF_3$へ解離する際にリュドベリ状態とイオン対状態のポテンシャルエネルギー曲面間の擬似交差が起こり，効率よく$F^-$ + $CF_3^+$を生成するものと考えられる。たとえば，ピーク$F1$と$F2$はそれぞれ$1t_1\rightarrow 3pt_2$，$4t_2\rightarrow 3sa_1$の遷移に対応しており，基底状態のF原子と$CF_3^{**}$（$3pe'$ $^2E'$）または$CF_3^{**}$($3sa_1'$ $^2A_1'$)（のラジカルにそれぞれ解離する。これらのラジカルは鷲田ら[44]が$CF_3Br$等の光分解発光分光で検出した$CF_3^*$($1^2E'$)または$CF_3^*$($2^2A_1'$)と同じものであると予想される。両ラジカルの励起エネルギーは$CF_3$（$\tilde{X}\,1^2A_1$）から測って6.4eVと報告されており，これから，$CF_4\rightarrow CF_3^{**}$($3pe'$ $^2E'$，$3sa_1'$ $^2A_1'$) + F ($^2P_u$)の解離限界は約11.9eVと見積もられる。これらの結論は，Leeらの$CF_4$の蛍光励起スペクトルのデータ[45]からも支持される。$CF_4^{**}$($\tilde{C}\,^2T_2$)へ収斂する$3t_2\rightarrow npt_2$リュドベリ状態（$n\geqq 4$）への遷移に対応するピークは，長い振動のプログレッショ

Table 2　Summary of the observed features in the $F^-$ photodissociation efficiency curve of $SF_6$ (Ref. 13), photoabsorption spectrum of $SF_6$ (Ref. 40), and electron energy loss spectrum of $SF_6$ (Ref. 41). Photon energies and term values for transitions to the virtual orbitals are in eV.

| Feature | Photon Energy[a] | Assignment | Term value[b] |
|---|---|---|---|
| $F1$ | 13.2 | $1t_{1g}\rightarrow 4p$ | 2.5 |
| $F2$ | 14.3 | $5t_{1u}\rightarrow 4s$<br>$3e_g\rightarrow 6t_{1u}$ | 2.6<br>4.4 |
| $F3$ | 14.6 | $1t_{1g}\rightarrow 5p$ | 1.1 |
| $F4$ | 15.7 | $5t_{1u}\rightarrow 5s$<br>$1t_{2g}\rightarrow 6t_{1u}$ | 1.2<br>4.1 |
| $F5$ | 17.0 | $4t_{1u}\rightarrow 6_{1g}a$ | 5.7 |
| $F6$ | 19.6 | $4t_{1u}\rightarrow 4s$ | 3.1 |
| $F7$ | 21.2 | $4t_{1u}\rightarrow 5s$ | 1.5 |
| $F8$ | 22.1 | $5t_{1u}\rightarrow 2t_{2g}$<br>$4t_{1u}\rightarrow ns(n\geqq 6)$ | -5.2<br>0.6 |
| $F9$ | 24.6 | $5a_{1g}\rightarrow 4p$ | 2.4 |
| | 25.7 | $5a_{1g}\rightarrow 5p$ | 1.3 |
| | 26.2 | $5a_{1g}\rightarrow 6p$ | 0.8 |
| $F10$ | 11.52[c] | $1t_{1g}\rightarrow 6t_{1u}$<br>$5t_{1u}\rightarrow 6a_{1g}$ | 4.2<br>5.4 |
| $F11$ | 23.2[c] | $5a_{1g}\rightarrow 6t_{1u}$<br>$(5t_{1u}\rightarrow 2t_{2g})$ | 3.8<br>-6.3 |
| $F12$ | 28.3[c] | $4t_{1u}\rightarrow 2t_{2g}$ | -5.6 |

[a] The energies for features $F1$ - $F9$ are estimated from the peak maximum positions in the $F^-$ efficiency curve.
[b] Calculated by using eq. (2) in the text. The vertical ionization potentials for the ionic states of $SF_6$ are taken from the He I and He II photoelectron spectra reported by other workers (Ref. 42).
[c] from Refs. 40 and 41. These features are not observed in the $F^-$ efficiency curve.

ンを示す(バンド$F6$, $F7$)。この状態からイオン対を生成する過程としては次の2通りが考えられる。(1) $4t_2 \rightarrow npt_2\,{}^1A_1$ または $1t_1 \rightarrow npt_2\,{}^1T_2$ リュドベリ状態へ輻射遷移し,それぞれ$CF_3^{**}(npa_2''\ {}^2A_2'')$ + $F(^2P_u)$ または$CF_3^{**}(npe'\ {}^2E')$ + $F(^2P_u)$ への解離の途中でイオン対状態へ乗り移る。(2) $CF_2^{**}$ + F + Fへ解離し,その途中で$F^-(^1S_g)$ + $CF_2^+$ + Fのポテンシャルに移行する。

## 9. 正イオンと負イオンの飛行時間同時計測

### 9.1 概念

これまではイオン対解離で生成する負イオンのみに着目し,その解離効率曲線を測定することによって得られた研究成果を主に紹介してきた。しかしこの方法では相手側の正イオンの電子状態,前期解離に伴う運動エネルギー放出,初期生成する超励起状態の対称性等についての情報が不足している。最近,我々は正イオンと負イオンの飛行時間同時計測法(PINICO法)を開発し,多彩なイオン対生成過程のいっそうの理解に向けて大きな進展を遂げた[19,20]。この手法は光イオンの単分子分解の研究に従来から用いられている電子・イオン同時計測法(PEPICO法)のバリエーションとみなすことができる。ただし,PINICO法では磁場やパルス電場を使って,電子による擬似信号を極力抑える工夫をしている。

### 9.2 実験方法

UVSOR軌道放射光施設のビームラインBL2B2に設置されている分子線光イオン化分光装置で実験を行った。図20に実験装置を示す[19]。偏向磁石からの軌道放射を1m瀬谷-波岡型分光器で分光した後($\Delta\lambda = 0.8$ Å),100$\mu$mのノズルから噴出した試料気体に照射し,生成した負イオンと正イオンを質量分析して検出する。光の偏光は質量分析計の対称軸に垂直な方向を向いている。以下,酸素分子を例にとり説明する。真空紫外光で励起された$O_2$分子は,$O_2^+$に収斂するリュドベリ状態を経由してイオン対を生成する(5.1節参照)。$O^+$と$O^-$は弱い電場(10V/cm)によってそれぞれ反対の方向に加速され,別々の2重集束飛行時間型質量分析計で質量選別されたのちに検出される。$O^+$の信号を時間電圧変換器のスタートに入れ,$O^-$の信号をストップに入れて両者の飛行時間差に対応した同時計測の信号を得る。$O^+$と$O^-$の計算上の飛行時間はそれぞれ3.64$\mu$sと17.04$\mu$sであり,図21に示すとおりその差にほぼ近い位置(14.2$\mu$s)に顕著なピークが現れる。したがってこのピークは同時計測信号であると考えられる。

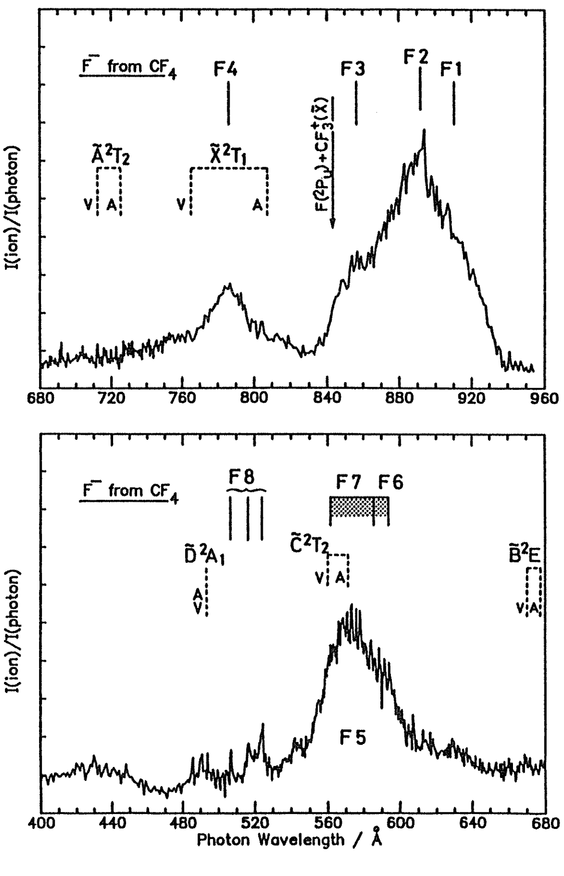


Fig.19　Photodissociation efficiency curve of $F^-$ produced from $CF_4$ taken at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å. Wavelength intervals are 0.5Å at 480-750Å or 1Å at the other regions. The adiabatic and vertical ionization potentials for the five lowest ionic states of $CF_4^+$ are indicated by the dashed lines with marks A and V, respectively. The thermochemical threshold for the formation of $F(^2P_u)$ + $CF_3^+(\tilde{X}\ {}^1A_1')$ is also indicated.

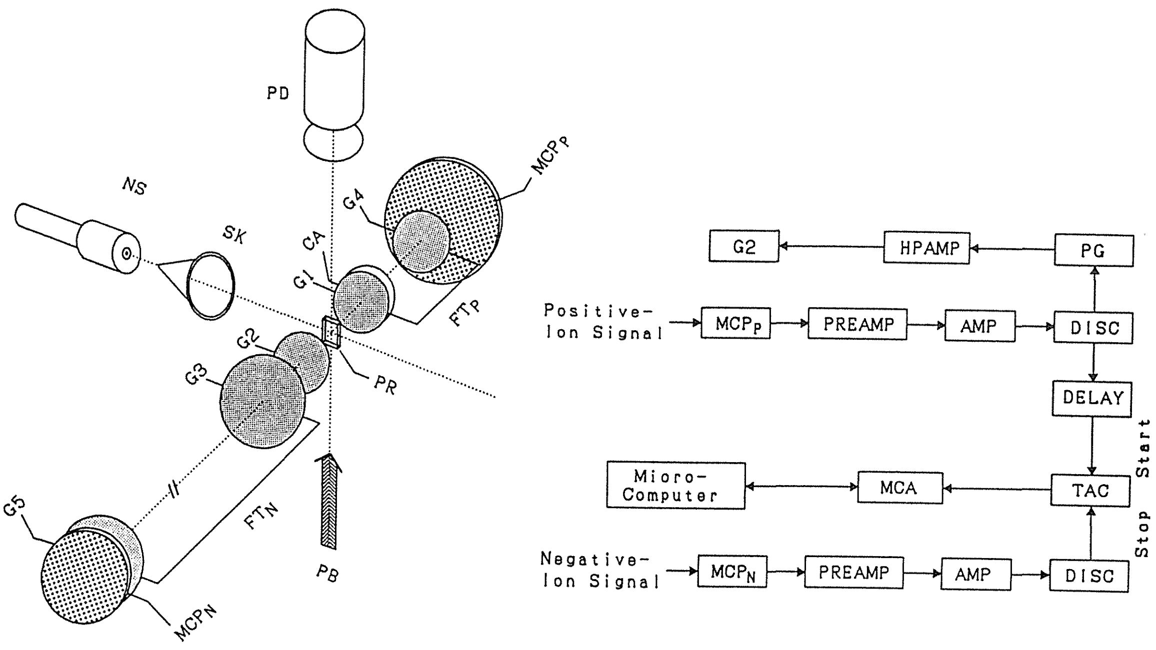


Fig.20　Schematic diagram of the time - of - flight mass spectrometers and data acquisition system for coincidence spectroscopy. NS: nozzle source; SK: conical skimmer; PR: photoexcitation region; PB: monochromatized photon beam; PD: photon detector; G1 - G5: grids; CA: capillary array plate; $FT_P$ : flight tube for positive ions; $FT_N$: flight tube for negative ions; $MCP_P$: microchannel plates for positive-ion detection; $MCP_N$: microchannel plates for negative-ion detection; PREAMP: pre-amplifier; AMP: main-amplifier; DISC discriminator; TAC: time-to-amplitude converter; DELAY: delay circuit; MCA: multichannel analayzer; PG: pulse generator; HPAMP: high-speed power amplifier.

このPINICO信号を17-19eVの光エネルギーの範囲で測定して得た効率曲線は，ビームラインBL3Bで測定した$O^-$の解離効率曲線とおおむね一致した。また，20-25eVの範囲では図3の実線のような効率曲線が得られた。この曲線は$O^-$の効率曲線（図3の破線，5.1節参照）とはかなり異なった振る舞いを示す。これは，図20の配置で，放射光の偏光方向に大きな運動エネルギーを放出しながら解離したイオンは偏光方向と垂直に解離したイオンに比べて検出感度が格段に悪くなることで理解される。このため，$\Sigma \rightarrow \Sigma$の平行遷移で生成するリュドベリ状態の信号強度は，イオン対生成の解離限界を越えて離れれば離れるほど見かけ上弱くなる。

### 9.3　亜酸化窒素からのイオン対と中性種への3体解離過程

6.1節で述べた$N_2O$からのイオン対生成過程をPINICOを行うことで再検討した[20]。その結果，光のエネルギーが低い領域では2体解離$N_2O \rightarrow O^- + N_2^+$が主要であるが，25eV以上では3体解離$N_2O \rightarrow O^- + N^+ + N$でばらばらに壊れてしまうことを見いだした。本稿では紙面の関係で結果の概略のみ紹介する。

図22に飛行時間同時計測スペクトルを示す。長波長側では，$N_2^+$と$O^-$の飛行時間差に対応する位置（6.5$\mu$s）に2体解離の顕著なピークが現れる。454Åでは，2体解離のピークがほとんど消滅し，代わりに7.2$\mu$sに3体解離のピークが観測された。その形状から前期解離における運動エネルギー放

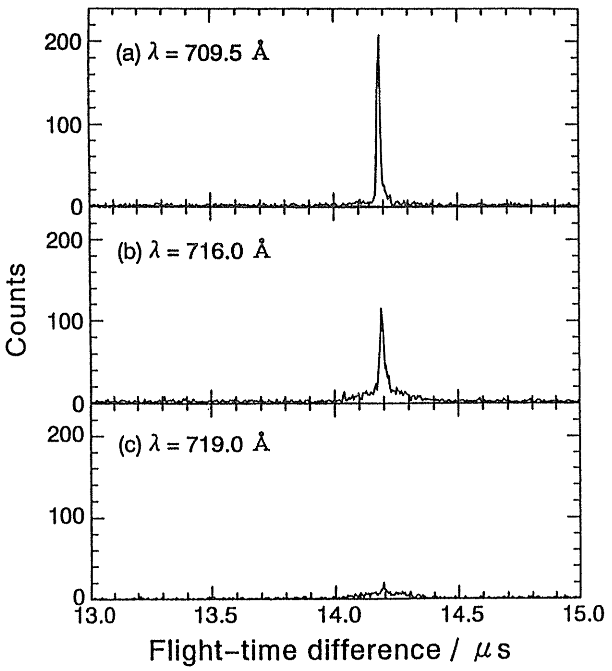


Fig.21　Coincidence spectra of $O^+$ and $O^-$ produced from $O_2$ measured at three photon wavelengths. A wavelength resolution (FWHM) is set at 0.8Å. The thermochemical threshold for the lowest ion-pair formation channel, $O^-(^2P_u) + O^+(^4S_u)$, is 17.272eV (717.81Å).

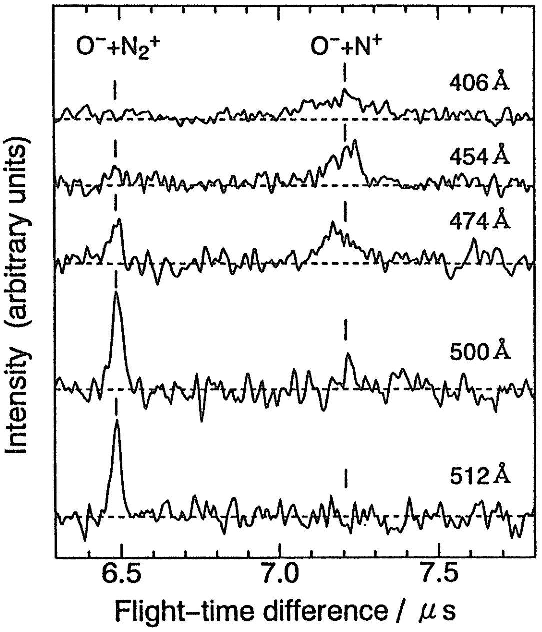


Fig.22　Coincidence spectra of ion pairs produced from $N_2O$ measured at a wavelength resolution (FWHM) of 0.8Å. The two-and three-body dissociation processes are denoted by $O^- + N_2^+$ and $O^- + N^+$, respectively. The thermochemical threshold for the formation of $O^-(^2P_u) + N^+(^3P_g) + N(^4S_u)$ is 24.48 eV (506.5 Å).

出を見積もった結果，3体解離では$N^+$イオンは分子中央のN原子に由来すること，2つの化学結合がほぼ同時に切断されること，光励起で生成する超励起状態は$^1\Sigma^+$の対称性を持つことなどが明らかになった。また，2体解離と3体解離のPINICO信号の面積強度を光のエネルギーに対してプロットして得られた解離効率曲線（図23）には多くの構造が見られる。一部を除き，これらは2電子励起したリュドベリ状態に帰属される。

## 10．まとめ

我々は，イオン対解離によって生成する負イオンあるいは正・負両イオンを検出する実験手法を確立し，それらが分子のリュドベリ状態や2電子励起状態の鋭敏なプローブとなることを実証した。その際に，通常のイオン化と異なり電子の放出がないので，光のエネルギーがそのまま分子の内部エネルギーに対応づけられる。これらの特徴を生かすことによって，今後はクラスターや擬縮相中

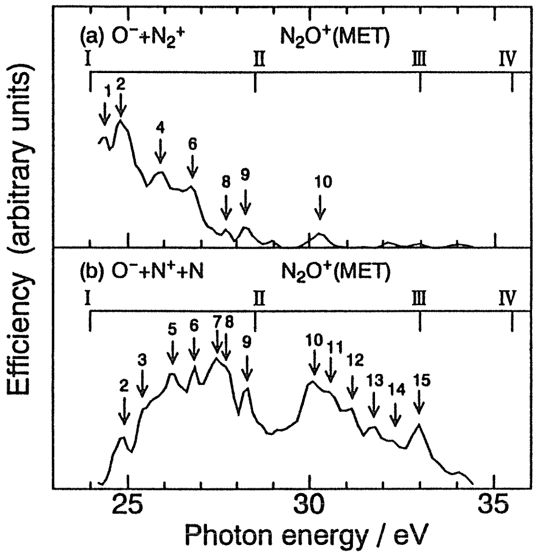


Fig.23　Photodissociation efficiency curves for the ion-pair formation from $N_2O$. (a) the two-body dissociation $N_2O + h\nu \rightarrow O^- + N_2^+$ and (b) the three-body dissociation $N_2O + h\nu \rightarrow O^- + N^+ + N$. The positions of the vertical ionization potentials for multiple-electron excited states are indicated by vertical lines and Roman numerals.

の超励起状態の分光学ならびに動力学的研究を発展させるうえで，本手法の重要性がさらに増していくものと確信している。

本稿で述べた成果の大部分は姫路工業大学の小谷野猪之助教授，環境研究所の今村隆史博士，東京都立大学の鈴木信三博士との共同研究によるものである。また，正イオン負イオン同時計測法の成果は分子科学研究所の吉田啓晃博士，服部秀男氏の協力によるものである。以上の共同研究者およびUVSOR施設のスタッフの方々に対して，深謝の意を表明する。

## 文献

1) 中村宏樹, 高木秀一：日本物理学会誌 **45**, 87 (1990).
2) J. Berkowitz: Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy (Academic, New York, 1979).
3) M. B. Robin: Higher Excited States of Polyatomic Molecules (Academic, New York, 1985) Vol. 3.
4) I. Nenner and J. A. Beswick: Handbook on Synchrotron Radiation, ed. G. V. Marr (North-Holland, Amsterdam, 1987) Vol. II.
5) 小谷野猪之助：分子科学講座 11 励起分子の化学, 田中郁三編 (共立出版, 1987) 10章.
6) 伊吹紀夫：日本分光学会 測定シリーズ24 シンクロトロン放射光-化学への基礎的応用, 市村禎二郎・籏野嘉彦・井口洋夫編 (学会出版センター, 1991) 3章.
7) V. H. Dibeler and J. A. Walker: J. Opt. Soc. Am. **57**, 1007 (1967).
8) P. M. Dehmer and W. A. Chupka: J. Chem. Phys. **62**, 4525 (1975).
9) W. A. Chupka, P. M. Dehmer, and W. T. Jivery: J. Chem. Phys. **63**, 3929 (1975).
10) H. Oertel, H. Schenk, and H. Baumgärtel: Chem. Phys. **46**, 251 (1980).
11) K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano: J. Chem. Phys. **92**, 6556 (1990).
12) K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano: J. Chem. Phys. **93**, 1710 (1990).
13) K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano: J. Chem. Phys. **93**, 8717 (1990).
14) K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano: J. Chem. Phys. **94**, 6003 (1991).
15) K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano: J. Chem. Phys. **95**, 2398 (1991).
16) S. Suzuki, K. Mitsuke, T. Imamura, and I. Koyano: J. Chem. Phys. **96**, 7500 (1992).
17) K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano: Org. Mass Spectrom. **28**, 335 (1993).
18) K. Mitsuke, H. Hattori, and H. Yoshida: J. Chem. Phys. **99**, 6642 (1993).
19) K. Mitsuke, H. Yoshida, and H. Hattori: Z. Phys. D **27**, 267 (1993).
20) H. Yoshida and K. Mitsuke: J. Chem. Phys. **100**, 8817 (1994).
21) L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, and K. Codling: Phys. Scr. **10**, 183 (1974).
22) K. Codling and A. W. Potts: J. Phys. B **7**, 163 (1974).
23) B. Narayana and W. C. Price: J. Phys. B **5**, 1784 (1972).
24) P. M. Guyon, T. Baer, and I. Nenner: J. Chem. Phys. **78**, 3665 (1983).
25) L. C. Lee, R. W. Carlson, D. L. Judge, and M. Ogawa: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **13**, 1023 (1973).
26) J. Berkowitz and J. H. D. Eland: J. Chem. Phys. **67**, 2740 (1977).
27) P. M. Guyon and I. Nenner: Appl. Opt. **19**, 4068 (1980).
28) U. Fano: Phys. Rev. **124**, 1866 (1961): U. Fano and J. W. Cooper: ibid. A **137**, 1364 (1965).
29) 佐藤幸紀：日本分光学会 測定法シリーズ24 シンクロトロン放射光-化学への基礎的応用, 市村禎二郎・籏野嘉彦・井口洋夫編 (学会出版センター, 1991) 5章.
30) C. Y. R. Wu and D. L. Judge: J. Chem. Phys. **74**, 3804 (1981).
31) J. Erickson and C. Y. Ng: J. Chem. Phys. **75**, 1650 (1981).
32) K. H. Sze, C. E. Brion, X. M. Tong, and J. M. Li: Chem. Phys. **115**, 433 (1987).
33) L. Wang, Y. T. Lee, and D. A. Shirley: J. Chem. Phys. **87**, 2489 (1987).
34) P. Plessis, P. Marmet, and R. Dutil: J. Phys. B **16**, 1283 (1983).
35) L. C. Lee, E. Phillips, and D. L. Judge: J. Chem. Phys. **67**, 1237 (1977).
36) E. E. Koch, V. Saile, and N. Schwentner: Chem. Phys. Lett. **33**, 322 (1975).
37) E. Lindholm and J. Li: J. Phys. Chem. **92**, 1731 (1988).
38) J. L. Dehmer: J. Chem. Phys. **56**, 4496 (1972).
39) D. Blechschmidt, R. Haensel, E. E. Koch, U. Nielsen, and T. Sagawa: Chem. Phys. Lett. **14**, 33 (1972).
40) M. Sasanuma, E. Ishiguro, H. Masuko, Y. Morioka, and M. Nakamura: J. Phys. B **11**, 3655 (1978).
41) K. H. Sze and C. E. Brion: Chem. Phys. **140**, 439 (1990).
42) L. Karlsson, L. Mattsson, R. Jadrny, T. Bergmark, and K. Siegbahn: Phys. Scr. **14**, 230 (1976).
43) W. R. Harshbarger, M. B. Robin, and E. N. Lassettre: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 319 (1972 / 1973).
44) N. Washida, M. Suto, S. Nagase, U. Nagashima, and K. Morokuma: J. Chem. Phys. **78**, 1025 (1983).
45) L. C. Lee, X. Wang, and M. Suto: J. Chem. Phys. **85**, 6294 (1986).

# きいわーど

## 前期解離

中性分子やイオンの励起状態が束縛性のときに，すなわち結合性のポテンシャル曲線をもつときに，内部エネルギーがその解離限界に届かないにもかかわらず分子が解離を起こすことがある。この現象を前期解離と呼ぶ。たとえば，束縛性状態がある核間距離において別の解離性状態と摂動相互作用しているとする。このとき，内部エネルギーがポテンシャル交差点（2つの電子状態の対称性が同じであれば擬似交差点）のエネルギーに近ければ，束縛性状態から解離性状態へ移行してそのまま解離する道筋が開けてくる。これ以外の状況としては，単一の振動モードの励起が起こったときに，対応する基準座標に沿って解離するにはエネルギーが不足しているとしても，振動エネルギーの再分配によって別の振動モードが励起されその座標に沿った解離が起こる可能性が考えられる。

## 自動イオン化

分子の2電子励起状態または深い価電子や内殻電子が励起した状態は，イオン化の電子的連続状態の中に離散的に存在する。したがって，$10^{-13}$－$10^{-15}$秒のうちに電子間相互作用によって分子から電子が放出されてイオン化が起こる。これを自動イオン化と呼ぶ。自動イオン化は真空紫外光で分子を励起したときの後続過程として普遍的な現象であり，光吸収曲線やイオン化効率曲線上に直接イオン化の連続状態に重なった共鳴構造として観測される。さらに，励起光波長を変えながら光電子スペクトルを測定すれば，直接イオン化と自動イオン化を明確に区別し，生成するイオンの振動状態分布を解析して関与する中性励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を推定することができる。