

酸素 1s → リュードベリ状態における三原子分子イオン化解離ダイナミクス

(兵庫県立大学¹, UVSOR², 新潟大³, JASRI⁴)○下條 竜夫¹, 池上 剛史¹, 本間 健二¹, 繁政英治², 彦坂泰正³, 為則 雄祐⁴Ionization dynamics of three atomic molecules
excited to O1s → Rydberg states(University of Hyogo¹, UVSOR², Niigata University³, JASRI⁴)

OT. Gejo, T. Ikegami, H. Honma, E. Shigemasa, Y. Hikosaka and Y. Tamenori

【序論】水分子は 1s 電子のイオン化しきい値近傍のエネルギーの光 (~540 eV) を吸収して、光イオン化解離する。この時、解離生成物の一部は、高リュードベリ状態にある中性励起酸素原子(以下 O* とあらわす) となって生成する。これは内殻励起後、分子の高リュードベリ軌道にある電子が解離時に酸素イオン(O⁺)に移り、O* として生成するためである。この O* 原子は、最終的にイオンコアの電子状態を変化させ、リュードベリ軌道にいる電子を自動イオン化により放出する。したがって、低エネルギーの光電子スペクトルを観測することで、どのリュードベリ状態の O* が生成されているかを正確に決定することができる。これは、励起のリュードベリ状態と生成のリュードベリ状態、特に主量子数を両者で比較できるということの意味する。このような実験は原子では多数報告されているが分子ではなく、分子の解離過程がこの電子のダイナミクスにどのような影響を及ぼしているのかに興味を持たれる。

そこで、我々は軟 X 線を用いて、イオン化しきい値近傍において励起光エネルギーを変化させながら、O* から放出される電子の光電子スペクトルを測定し、励起エネルギーと O* の電子状態との関係性を求めた。

【実験】実験は SPring-8 の BL27SU で行った。測定は真空チャンバーに水、二酸化炭素、亜酸化窒素を噴出し、軟 X 線照射に伴う光電子スペクトルを Gamma data Scienta SES-2002 を用いて測定した。

【結果と考察】まず、励起エネルギーを変化させ光電子スペクトルを測定し、横軸に光電子エネルギー、縦軸に軟 X 線の光エネルギーをとった 2 次元マップを作成した(図 1)。その結果、O⁺(²P) と O⁺(²D) に収斂するリュードベリ励起状態酸素

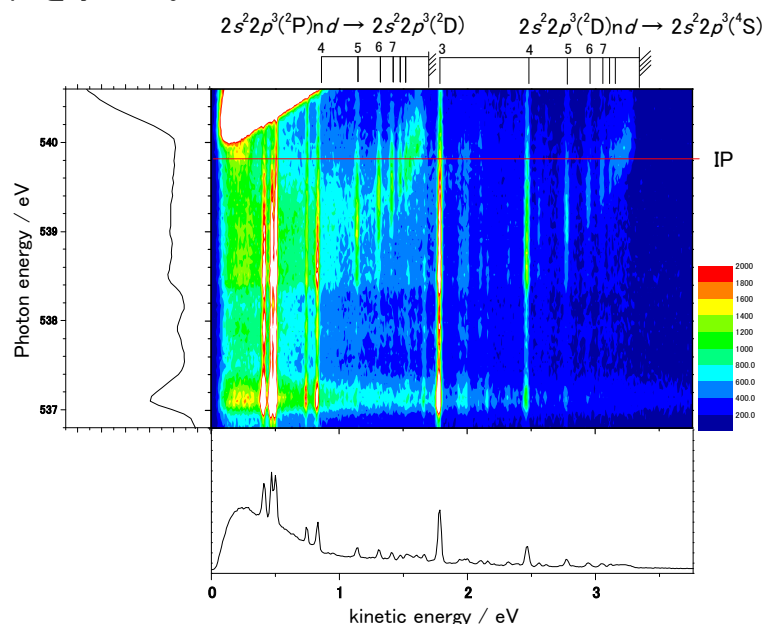


図1: 低エネルギー光電子スペクトルと光励起エネルギーの二次元マップ。縦に見られる縞模様がリュードベリ状態にある励起酸素原子から放出された電子である。

原子が生成していることがわかった。

次に、その結果から、光励起時のリュードベリ状態の主量子数と生成酸素のリュードベリ状態の主量子数の比較を行った。励起エネルギーの低い状態では、光励起の主量子数と O^* のリュードベリ軌道的主量子数がほぼ一致し、断熱的な遷移がメインであることがわかった。一方、イオン化極限付近の励起では、2つの状態の差が大きくなり、主量子数に対して光励起エネルギーが大きくなってしまふ。図2には光励起エネルギーによる O^* 生成収量依存性を示した。図2から、励起エネルギーの低い状態では、光励起の主量子数と O^* の主量子数がよく一致しているが、しきい値付近でその関係が崩れているのがわかる。そこで、PCI (post-collision interaction) 効果を考慮して再フィッティングを行った。具体的には、イオン化しきい値近傍に必要な光の余剰エネルギーを評価した。その結果、ほぼ0.25 eV 程度のエネルギーをPCI 効果により失っており、このエネルギーを考慮することで、この違いが説明できることがわかった。

一方、二酸化炭素の酸素1sの内殻励起において、同様の測定を行った。図3には光励起エネルギー539.4 eV のときに得られた、上と同領域の光電子スペクトルを示す。光電子分光装置に対して、偏光を水平(horizontal)および垂直(vertical)の2つに変化させ、測定を行った。図に示すように、スペクトルにはドップラー分裂が観測された。これは、二酸化炭素は両端に酸素があるため、解離時の大きなフラグメントの並進エネルギーによりドップラー分裂したと考えられる。

過去のドップラー分裂計算方法を参考にして、独自に異方性 β の計算を行い、光吸収の異方性と生成フラグメントの異方性を比べて評価した。光吸収よりも生成フラグメントの異方性の方が高いため、特定の光吸収、すなわち、この場合主に $\Sigma-\Sigma$ 遷移により酸素原子のリュードベリ状態が生成していると考えられる。このことは、分子平面内にあったリュードベリ状態の電子が、解離時に酸素イオンに捕獲され、中性励起した酸素原子フラグメントが生成するという動力的な描像を示唆している。

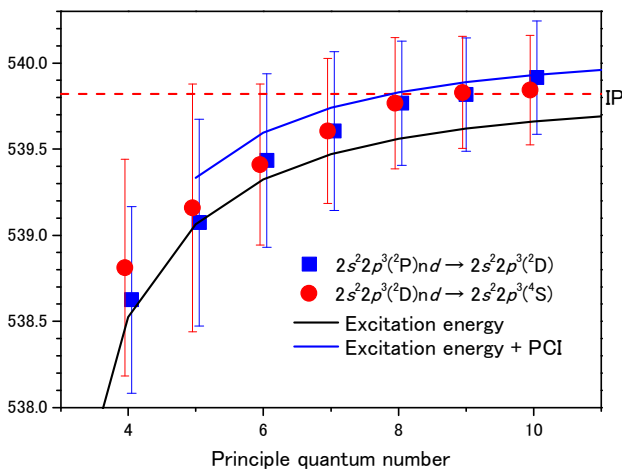


図2: 生成するリュードベリ励起状態の主量子数と励起エネルギーの関係。印とバーは生成の中心エネルギーと半値幅を示す。二つの実線は黒が水の $1s^{-1}np$ 状態の励起エネルギーを示し、青はそれにPCI 効果を考慮に入れている。

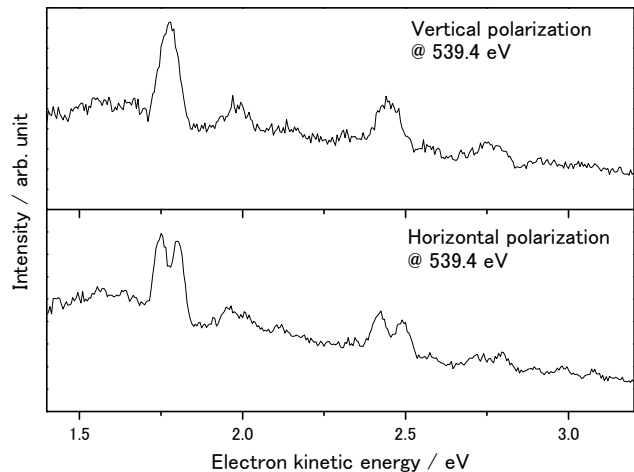


図3: 二酸化炭素の 539.4 eV の光励起時の光電子スペクトル。ピークは生成した中性励起酸素原子の自動イオン化時に $2s^2 2p^3 (^2P)nd \rightarrow 2s^2 2p^3 (^2D)$ の遷移により放出された電子である。分裂は中性励起酸素原子が偏光方向に強く放出されていることを意味する。