

(分子研・総研大、千葉大工) ○見附孝一郎、小野正樹

Kinetic energy distribution and anisotropy of fragment ions produced by photodissociation of SF₆ in the extreme ultraviolet(Inst. Molec. Sci., GUAS, Chiba Univ.) K. Mitsuke and M. Ono

序 近年、高輝度放射光源と各種分光法との組み合わせで、気相分子の内殻励起・イオン化過程の精密な研究が急速に進歩している。少数原子系に限れば、オージェ電子分光と電子イオン多重同時計測を用いて内殻励起状態の構造変化および後続の電子遷移や解離過程が詳細に調べられ、サブピコ秒スケールの分子動力学がかなり明らかになってきた。しかし構成原子数が増えると同同時計測のデータ量が莫大化するだけでなく、オージェ終状態や解離のポテンシャルエネルギー曲面の数が増大し、しかも電子振動結合の効果が複雑化するなどの問題が生じるため、研究例は多くない。本研究では SF₆ の硫黄 2p 内殻励起領域を対象とした。これまでのオージェ電子イオン同時計測や(e,e⁺ion)同時計測などの研究で、オージェ終状態が速やかに解離して多種のイオンに解離することが報告されている[1,2]。我々は放射光照射して生成する解離イオンの運動エネルギー分布と角度異方性パラメータβを求め、内殻励起状態の崩壊機構を検討した[3]。

実験 分子科学研究所 UVSOR の 2B2 斜入射分光器ラインで実験した。装置の詳細は昨年の特論会で報告済みである。2つのイオン検出器が放射光の偏光ベクトルに対し 0° と 90° の 2 方向に取りつけてある。運動エネルギー (KE) 分布はイオン化点と検出器の間に設置された阻止電場型エネルギー分析器 (分解能 0.12 eV) で測定した。一方、β の決定には理論式

$$\sigma(\theta) = \frac{\sigma_0}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{4} (1 + 3P \cos 2\theta) \right] \quad (1)$$

を適用し、2 方向でのイオン強度と偏光度 $P=0.73$ ($h\nu=200\text{eV}$) を考慮して導出した。その際、高速のイオンのみを観測するように、+5 V の阻止電位を印加した。

結果と考察 図1に硫黄 2p (S 2p) 励起領域のイオン収量曲線を示す。イオン化端より下で空軌道 6a_{1g} への遷移が、上で 2t_{2g}, 4e_g への遷移が観測される。矢印の 5ヶ所で KE 分布を測定した。得られたデータから価電子イオン化の寄与を差し引いた分布を、図 2 の上パネルに示す。ここで縦軸は、KE に関する積分が 1 になるように規格化されている。すべての分布は、0 から 2eV にかけてピークを持ち、高エネルギー側へ裾を引いている。また図 2 より、価電子イオン化に比べて内殻励起・イオン化の方が、高速イオンの相対量が多いことがわかる。さらに、170 eV の価電子イオン化と 6a_{1g} 共鳴励起とを比較すると、KE>2 eV では、分布曲線の形状にほとんど差が無いことが明らかとなった(図 2 の挿入図参照)。これらの知見から、以下にフラグメントイオンの生成機構を論ずる。

まず KE>2 eV に観測されるイオンは主に F⁺である。過去の実験から、あらゆる F⁺フラグメントは、2 価イオン SF₆²⁺の解離の結果生ずると結論されている。従って、KE>2eV での 6a_{1g} 励起の分布との類似性から、価電子イオン化でも、共鳴オージェ終状態に相当する SF₆^{+*}が最初に生成し、そのカスケード(自動イオン化)で生ずる SF₆²⁺からの解離が起きている事が示唆される。一方、Bancroft らのオージェ電子分光の研究によれば[4]、6a_{1g} 内殻励起状態の主たる崩壊過程はスペクタータ型のオージェ遷移である。これらの情報から価電子イオン化に続く F⁺生成は次のメカニズムに従うと結論された。(a)光イオン化で 2 正孔 1 電子状態のシェークアップ状態 SF₆^{+*}

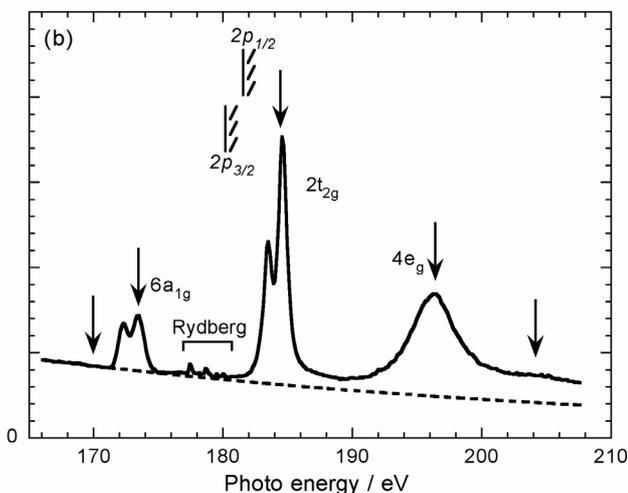


Fig. 1. SF₆ のイオン収量スペクトル。破線は価電子イオン化の寄与を示す。

が生成し、(b)自動イオン化で SF_6^{2+} に移り、(c)最後に $F^+ + SF_n^+ + (5-n)F$ に解離する。

図2の下パネルに、 $2t_{2g}$ 共鳴での KE 分布と他の共鳴励起での分布との差分を示す。S 2p 端を越えると KE 分布には差が見られないこと及び、 $6a_{1g}$ 共鳴励起の KE = 5-15 eV 領域の差分が負になることが読み取れる。これらから、イオン化端より上では、硫黄の LVV オージェイオン化による2価イオンを経由して高速 F^+ イオンが生成すること、また $6a_{1g}$ 共鳴励起からの F^+ イオン生成機構とは異なることが推察される。

図3に阻止電位+5V で得られた β パラメータを示す。170 – 181 eV では $\beta = 0.06 - 0.07$ と計算された。対称性の良い SF_6 からこのような非等方的解離が起こるためには、価電子イオン化状態が振電相互作用を受けて、偏光ベクトルと相関を持つある方向へ、対称性を低下させるような運動が引き起こされる必要がある。この効果は SF_5^+ 生成の場合にさらに顕著であることがわかっており[5]、事実、阻止電位の代わりに引き込み電位を印加して低速のイオンまで観測できる条件にすると、 $\beta = 0.09$ まで上昇する。

図3の β 曲線は 182 – 183 eV で急減し、その後ほぼ 0 となる。即ち S 2p イオン化端を過ぎるとイオン角度分布は等方的になる。上述の通り、この領域では主に S LVV オージェイオン化による2価イオンが生成する。佐藤らのオージェ電子イオン同時計測の研究を参考にすれば[1]、この2価イオン状態の内部エネルギーが3重イオン化しきい値よりも高い場合には、一旦 SF_6^{3+} に自動イオン化し、その後、多段解離を経て原子状の F^+ , S^+ まで断片化し観測される。このような激しい解離を被れば、イオン化端より上で角度分布が等方的になることは妥当であろう。

References

- [1] Y. Sato, K. Ueda, H. Chiba, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Letters* **196** (1991) 475.
- [2] A. P. Hitchcock and M. J. Van der Wiel, *J. Phys.* **B 12** (1979) 2153.
- [3] M. Ono and K. Mitsuke, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [4] G. M. Bancroft, K. H. Tan, O.P. Sairanen, S. Aksela and H. Aksela, *Phys. Rev.* **A 41** (1990) 3716.
- [5] M. Ono and K. Mitsuke, *Chem. Phys. Letters* **366** (2002) 595.

Fig. 3. SF_6 の S 2p 電子励起によって生成するイオンの異方性パラメータ β

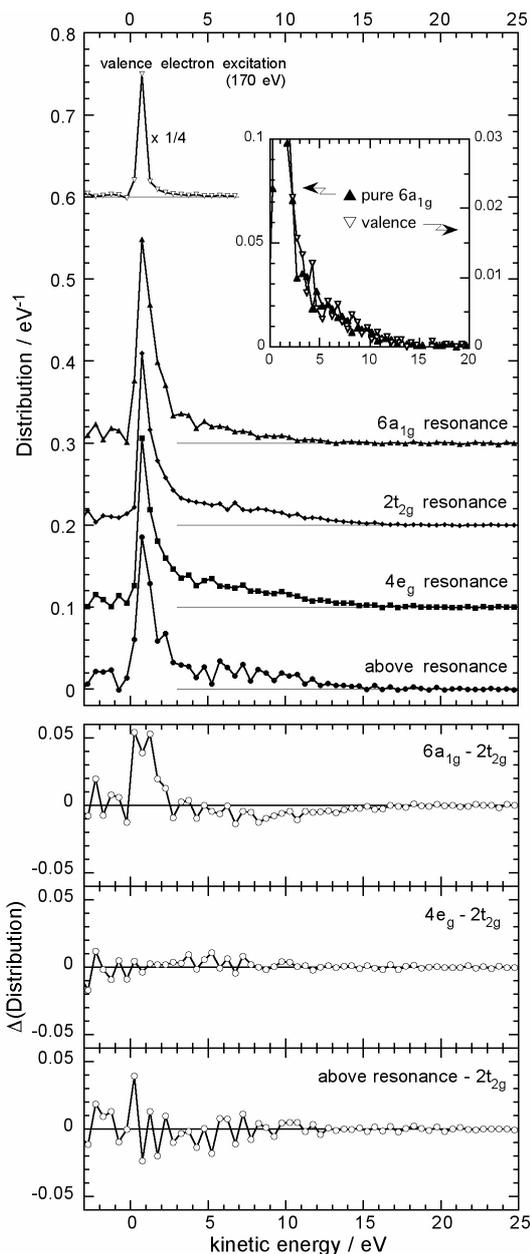


Fig. 2. SF_6 の S 2p 電子励起によって生成するイオンの運動エネルギー分布とその差分

