

正負イオン対解離からの負イオンフラグメントの画像観測

(分子研UVSOR) ○彦坂泰正、金安達夫、繁政英治

分子の正負イオン対解離は、真空紫外領域で広く見られる光反応である。正負イオン対解離の観測は、質量分析で負イオンを選別することにより簡便に行なうことができ、ほぼ全ての基本的な分子について負イオン収量曲線が測定されている。負イオン収量は超励起状態に共鳴するエネルギーで増大することが多く、これは超励起状態からイオン対状態への前期解離による。ここで、負イオン収量曲線上には吸収スペクトルには顕著でない超励起状態が見られることが多い。そのため、負イオンの観測を超励起状態の特異なプローブとして用いることができる。

我々は、負イオンの観測をより高度に行なう目的で運動量の画像観測装置を新たに作成した。運動量画像観測の利点は、(1)フラグメントの放出角度分布から、共鳴状態の対称性を決定できる、(2)フラグメントの運動エネルギーからフラグメントの内部状態を決定し、反応に関わったポテンシャル曲面について考察できる、(3)全立体角に亘り捕集するため高検出効率である、ことである。

図1に、作成した負イオン画像観測装置[1]の概念図を示す。分光した放射光を紙面垂直に入射し、小孔からの漏れ出し分子線と交差させる。イオン化領域に配した電場により負イオンを飛行管に導き、その運動量の3次元分布を位置敏感型検出器上に射影させる。ここでは、イオン化領域側方の永久磁石による磁場によって、光イオン化からの光電子の観測画像への混入を殆ど無くしている。

測定は、放射光施設UVSORのビームラインBL7Bで行った。これまでに、幾つかの分子に対して、負イオン画像の観測を行ない、超励起状態の対称性や解離機構の議論を行なっている。ここでは、酸素分子の測定について述べる。

図2に、画像観測装置により測定した、酸素分子から生成した O^- の収量曲線を示す。 O^- の収量曲線上には、多くの共鳴

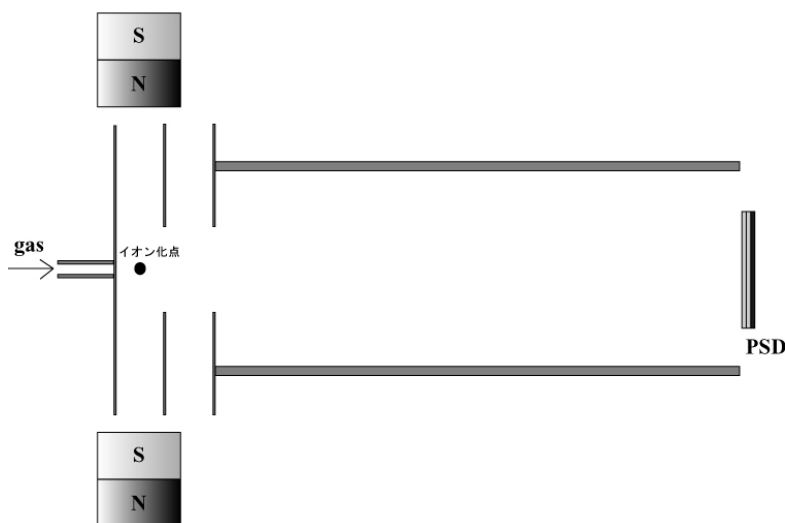


図1 負イオン画像観測装置の概念図。

構造が見られる。23eVよりも高エネルギーの構造は、吸収スペクトルにも対応する構造が見られており、 $O_2^+(c^4\Sigma)$ 状態に収斂するRydberg状態と帰属される。しかし、各共鳴のピーク形状は吸収スペクトルと O^- 収量曲線では異なっている。この差異は、各共鳴状態との相互作用がイオン化連続状態とイオン対解離とで異なることによる。21.5–22.8eVの弱い構造は、吸収スペクトルには見られない。これらはおそらく、 $O_2^+(3^2\Pi)$ 状態に収斂するRydberg状態であろう。

図2中には、21.96eVと22.77eVで観測した O^- の画像が示されている。これらのエネルギーでは共鳴状態の寄与は少ないため、画像は主にイオン対状態への直接遷移を表していることになる。21.96eVでの観測画像には、 $O^+(^2P)+O^-(^2D)$ への解離相関に対応するリングが見られる。このリングに沿った強度分布は、電気ベクトルに対する異方性を示し、電気ベクトル方向に強い。これは、このエネルギーでは、 Σ 対称性のイオン対状態への遷移が Π 対称性のものへの遷移よりも優勢であることを示している。22.77eVでの O^- の画像には、内側に新しいリングが現れているが、これは新たな解離極限 $O^+(^2P)+O^-(^2P)$ が開けたことによる。

討論会では、 N_2O 等の測定結果についても報告する予定である。

[1] Hikosaka and Shigemasa, J. Electron Spec. Relat. Phenom. 148 (2005) 5.

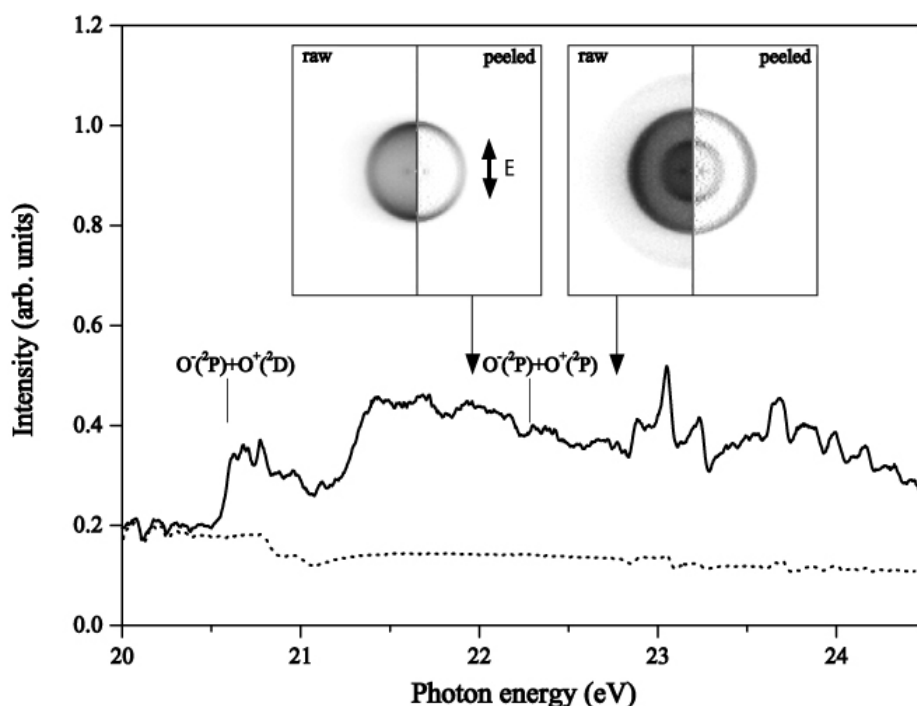


図1 O_2 からの O^- 収量曲線と、21.96eVと22.77eVで観測された O^- の画像。収量曲線の下に破線はバックグラウンドの量を示している。イオン化光の電気ベクトルは画像上の上下方向にある。