

あるとわかる。

文献

- 1) K. Mitsuke, Y. Hikosaka, *et al.*: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **79**, 395 (1996).

- 2) Y. Hikosaka, *et al.*: J. Chem. Phys. **105**, 6367 (1996).
3) Y. Hikosaka, *et al.*: J. Chem. Phys. *in press*.

(受付番号 97032)

新博士紹介

1. 氏名 町田俊太郎 (現 日立中研)
2. 論文提出大学 東京工業大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年3月
5. 題目 超励起分子の解離およびイオン化のダイナミックス

6. アブストラクト

分子と光との相互作用の大きさを表す振動子強度分布は、一般的に光の真空紫外・極紫外領域に最大値を持つことが知られている。真空紫外・極紫外領域に多数存在する分子超励起状態は、この領域の光吸収とその後続過程を特徴づけていると考えられ、解明すべき点の多い興味深い研究対象である。超励起状態は自動イオン化過程、中性解離過程、さらにはイオン対生成、蛍光放出などの崩壊過程により過剰な内部エネルギーを緩和する。それら崩壊過程のなかで、崩壊の分岐比の多くの部分を占める自動イオン化過程と中性解離過程の研究は、超励起状態の崩壊のダイナミックス、さらには超励起状態そのものについての知見を得る上で重要である。自動イオン化過程に対しては、光電子分光やイオン発光の観測などの詳細な研究により多くの知見が得られている。しかし中性解離過程についての研究は相対的にきわめて少なかった。

以上のような見地から、基本的な二原子分子である O_2 および N_2 、三原子分子である N_2O および CO_2 を対象として中性解離過程についての新しくかつ詳細な知見を得ることを目的として、極紫外領域の広い励起エネルギーにわたって解離断

片からの真空紫外発光を測定して、解離断片の状態を観測した。また、特に O_2 に対しては、中性解離断片からの真空紫外発光に加えて O_2^+ からの発光も測定し、超励起状態の中性解離過程と自動イオン化過程の競合について詳細な知見を得た。

実験は KEK-PF において単色化放射光を励起光として用いて行った。放射光は、真空紫外・極紫外領域の光を大強度でしかもエネルギーを連続的に変化させることができ本研究の目的にきわめて適した光源であるが、微弱な中性解離断片からの真空紫外発光を分光するため、曲率半径 20 cm、線刻数 1200 line/mm の回折格子で分散させて結像面上の位置敏感検出器で検出し、1つの励起エネルギーに対する中性解離断片からの発光スペクトルを得た。発光スペクトルを励起エネルギーに対して連続的に測定し、励起エネルギーと発光波長両者の関数として2次元表示した。これにより通常の1次元スペクトルでは捉えにくかった解離の励起過程のほぼ全体像を鳥瞰することができる。比較のため全発光収量を、中性解離断片からの真空紫外発光に対しては MgF_2 窓とマイクロチャンネルプレートを用い、イオンからの発光に対しては光電子増倍管と光学フィルターの組み合わせにより、発光波長領域を選別して測定した。分散発光の測定に比べて収量が大幅に増加し、励起スペクトルを高分解能測定できる。

以下に典型例として N_2O について得られた結果を抄述する^{1,2)}。図1は、 N_2O に対して得られた2次元発光励起スペクトルである。励起エネルギーと発光波長に対する発光強度の対数を灰色濃淡で示した。左側は各励起エネルギーにおける発光強度の積算値を励起スペクトルとして示した

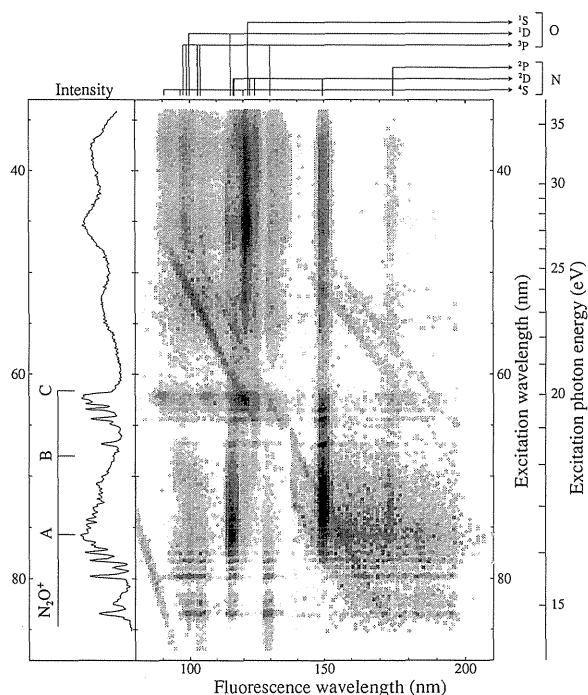


Figure 1. Two dimensional fluorescence excitation spectrum of N_2O as a function of both excitation photon energy in the region of 14.6–36.3 eV and fluorescence wavelength in the region of 80–200 nm. The fluorescence intensity increases from light to dark. The left panel shows the total fluorescence yields.

ものである。2次元スペクトル上に見られる縦軸に平行な構造は、解離生成した励起 O, N 原子の発光励起収量に対応し、それら発光線の位置と、発光の際の下準位の状態を図上に示した。励起エネルギー15–19 eV、発光波長140–200 nm には、解離生成した $N_2(a^1\Pi_g)$ の発光が連続的な発光スペクトルとして現れている。この N_2 断片発光は、励起エネルギーの増加とともに短波長へと推移し、 N_2 断片の振動分布が励起エネルギーによって異なることを示している。スペクトル上には、この構造以外に分子発光は観測されていない。スペクトル上の斜め線は、励起光の散乱光が2次分光器の高次成分として現れたものである。

励起エネルギー15–16.5 eV あるいは19 eV 付近に見える横軸に平行な構造は、図中左に示した1電子的なイオン状態 $N_2O^+(A^2\Sigma^+, C^2\Sigma^+)$ に収束するリュードベリ状態によるものであり、多段階の前期解離を経て種々の断片生成が occurring

ることがわかる。 $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ に収束するリュードベリ状態に対しては、そのリュードベリ電子の軌道角運動量が、解離生成する原子のリュードベリ電子の軌道角運動量と一致する結果が得られた。これは、リュードベリ状態を、収束するイオン核とその周りを回るリュードベリ電子から成ると考える“コア-イオン”モデルが、これらのリュードベリ状態に対して成り立つことを示す。

連続的な発光の強調は、各断片で互いに異なった励起エネルギー依存性を示しているが、フランク-コンドン領域での超励起状態のポテンシャルの形と、ポテンシャルの解離極限への相関の仕方の違いを反映すると考えられる。断片原子の発光収量には、リュードベリ状態による離散的な発光の強調の他に、励起エネルギーに対して連続的な変化をも示しており、フランク-コンドン領域において反発型のポテンシャルを持つ超励起状態の解離によると考えられる。特に励起エネルギー20 eV 以上では、連続的な幅の広い構造のみ観測されている。この領域では、中性解離過程の他に解離性イオン化・励起過程によって生成する断片の発光も出現可能であるが、2次元スペクトルの解析により、ほとんどの発光が中性解離過程によるものと同定され、これを通じて反発ポテンシャルを持つ N_2O 分子の2電子励起状態が分光学的にはじめて観測されたことになる。

同様な2次元スペクトルが他の分子についても得られ、超励起状態の中性解離過程に関する様々な新しい知見を得ることができた。 O_2 分子については、高分解能の真空紫外発光励起スペクトル、イオン発光スペクトル、2次元スペクトルを比較することにより、中性解離過程と自動イオン化過程の競合についての新側面を明らかにすることができた^{3,4)}。

以上を通じて超励起分子の生成と崩壊そしてポテンシャル構造について質的にも量的にも詳細な理解を深めることができた。

文献

- 1) S. Machida, *et al.*: J. Phys. Chem. **101**, 656 (1997).
- 2) S. Machida, *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 25 (1996).
- 3) M. Ukai, S. Machida, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **74**, 239 (1995).
- 4) S. Machida, *et al.*: J. Chem. Phys. *to be published*.

(受付番号 97033)