

解説

光分解過程の励起サイト依存性

伊吹 紀男

京都教育大学

Photodecomposition Processes Observed in a Selected Molecular Site Excitation**Toshio IBUKI**

Kyoto University of Education

It has been observed that the photodissociation processes largely depend on the molecular site excited by synchrotron radiation and an electron impact. The decomposition mechanism will be discussed in the valence, inner-shell and two electrons excitation processes.

1. はじめに

分子を構成する原子間の化学結合の一般的な性質は、原子の最外殻の s 電子や p 電子の入った原子価軌道によって決められる。この軌道にある価電子は紫外～可視光線で励起されて分解、異性化、発光の他に新たな化学結合を形成するなどさまざまな光化学反応をひきおこす。このとき分子内の特定の結合や官能基が光を吸収することが反応開始のトリガーとなっており、こうして起こる反応については化学的にも物理学的にも非常に多くの実験や理論計算が精力的に、かつ精密に行われてきていることはここで改めて指摘するまでもない。価電子を励起したとき、分子がもつ数 eV の過剰エネルギーは、通常では原子の組替えが起こる以前に、ピコ (10^{-12}) 秒程度の時間で分子の振動や回転の内部自由度に再分配されて統計的な分布となってしまう。それゆえ比較的簡単な多原子分

子を紫外～可視領域の光で励起した場合、分子は最初に励起された位置の記憶を失っており、分子内の励起位置に依存した反応の違いを明確に確認できることは希である。

励起の光エネルギーが $10 - 30\text{eV}$ と高くなると、普通の分子では価電子 (外殻電子) のイオン化がおこる。イオン化ポテンシャルの直前には、リユードベリ状態と呼ばれる電子が殻から非常に離れた軌道に存在する高励起の状態がある。このリユードベリ状態の数は原理的には無限であり、それらのエネルギー準位はイオン化ポテンシャルに収斂する。現実には分光系の有限な分解能と状態の重なりのために、限られたリユードベリ状態しか観測できない。価電子のイオン化エネルギーを越えると内殻軌道のイオン化ポテンシャルが現れる (このイオン化ポテンシャルは価電子と比べて数十 eV 以上高い)。分子の内殻電子は化学結合に

ほとんど関与しないから、分子の内殻軌道のイオン化ポテンシャルは原子のそれとほぼ同じである。価電子と内殻電子のイオン化ポテンシャルの中間の領域には2電子励起過程のエネルギーレベルが見つかった。

リュードベリ分子、内殻励起分子や2電子励起分子のエネルギーは非常に高く、それが分子内自由度に完全に分配されるとは考えにくい。このことは分子に吸収された光エネルギーが統計的分布になる以前に、化学反応が起こり得ることを示唆する。このような場合には、分子は最初に受けた“刺激”を記憶したまま反応するであろうと期待される。以下にシンクロトロン放射と dipole (e, e) および (e, e + ion) 法を利用して、著者が行った測定のうち“分子の光分解過程における励起位置依存性”の視点から見た例を紹介する。

2. 実験

測定は分子科学研究所 UVSOR-BL2A, BL3A2 およびカナダのブリティッシュ・コロンビア大学化学科にある dipole (e, e) と (e, e + ion) 装置を使用した。UVSOR-BL2Aの測定装置は図1に示した¹⁾。励起用の放射光ラインにフッ化リチウム (LiF) 窓が挿入されているために、有効利用波長は105nmよりも長い波長 ($h\nu \leq 11.8\text{eV}$) に限られる。この装置では分子の光吸収断面積と蛍光励起スペクトルを同時に測ることができる。われわれはリュードベリ分子の分光測定を行った。UVSOR-BL3A2の利用可能な光エネルギーは35-130eVで、生成する光電子を時間差波高変換器 (TAC) のスタートパルスとし、フラグメントイオンのシグナルをストップパルスとする飛行時間質量スペクトル (TOFMS) とともに、2価イオンがどのような2つの1価イオンの組み合わせに分解するのかを決定する光イオン-光イオン同時計測 (PIPICO) が可能である²⁾。図2は dipole (e, e) および (e, e + ion) 測定システムで³⁾、小散乱角での電子エネルギー損失スペクトル (EELS) と TOFMSを得ることができる。ここでは衝撃電子のエネルギーが $E_0 = 8\text{kV}$ に固定されており、そのうちの高々 $E = 200\text{eV}$ が分子励起に供されるにすぎない (すなわち $E_0 \gg E$)。また衝撃電子と同一方向の散乱電子のみを測定するように設計されており (すなわち、散乱角 $\theta \sim 0^\circ$)、得られる EELS は光学的許容遷移を観測していることと等価であって、放射光の測定結果と直接比較できる³⁾。放射光を利用した場合に比べると、200eV程度までの測定で、十分な S/N比を得るためにはやや長いデータ積算時間を必要とするし、エネルギー分解能も劣る。しかしながら、広いエネルギー範囲にわたるデータが1つの装置で、かつ高次光の影響なしに得られる点は大きな強みであり、実験室規模で分子の全体像が把握できる測定法といえよう。

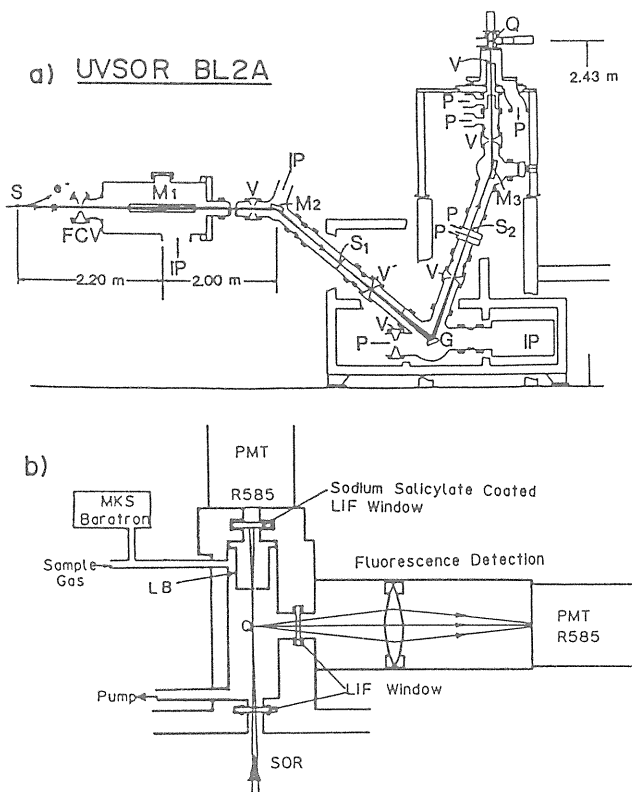


Fig. 1 a) Schematic side view of the apparatus for gas cell absorption and fluorescence experiments.
b) The expanded side view of the gas cell region.

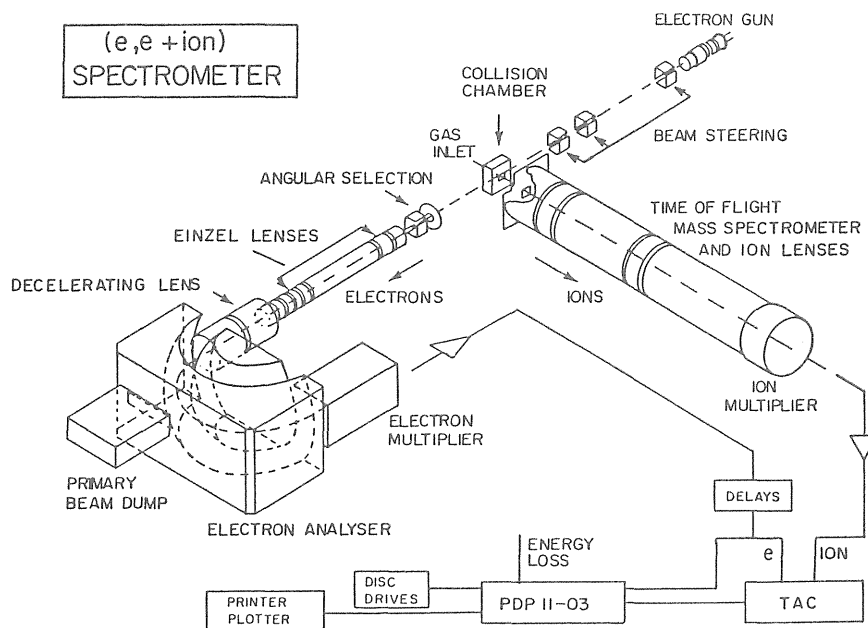


Fig. 2 Schematic diagram of the dipole (e, e) and (e, e+ion) apparatus.

3. 結果と考察

3.1 リュードベリ分子

原子のリュードベリ状態は古くから非常に詳しく研究されており、観測されるエネルギー準位($h\nu$)は次の式にしたがう⁴⁾。

$$IP - h\nu = R / (n - \delta)^2 \quad (1)$$

ここで、IPはイオン価ポテンシャル、 R はリュードベリ定数 ($R = 13.60\text{eV}$)、 n は電子の主量子数、 δ は量子欠損と呼ばれる。 δ の値は励起された電子が入るリュードベリ軌道の性質を非常に強く反映する。

図3はIIb族元素をもつジメチル金属化合物、 $M(\text{CH}_3)_2$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)、の光吸収スペクトルと蛍光励起スペクトルである⁵⁾。これらの化合物はオプトエレクトロニクスの原料ガスである。実線は光吸収スペクトルであり、破線は蛍光励起スペクトルを表している。 $M(\text{CH}_3)_2$ の外殻電子の分子軌道は

$$(2e')^4(2e'')^4(3a_1)^2(2a''_1)^2 \quad (2)$$

で表現される。たとえば、ジメチル水銀 ($M = \text{Hg}$) の場合、上記の分子軌道のエネルギーレベルは光電子分光法 (PES) によって求められており、 $2e'$ から $2a''_1$ まで順に 14.5 - 12.3, 11.60, 9.30eV である⁶⁾。ただし、 $2e'$ と $2e''$ との PES バンドは重なっており、エネルギーレベルは分離できていない。ここで図3cの 202, 177, 161.4, 147nm の吸収バンドについて考えてみる。これらのバンドは、それぞれ、6.14, 7.00, 7.68, 8.43eV に相当しており、ジメチル水銀の第1イオン価ポテンシャル ($2a''_1$)⁻¹ の 9.30eV との差 ($IP - h\nu$, 一般にこれを項値と呼ぶ) を求め、式(1)により n と δ の組を定めると表1のようになる。

水銀原子の最外殻電子は $(6s)^2$ であり、この $6s$ 電子が ns ($n = 7-21$)、 np ($n = 6-19$) あるいは nd ($n = 6-21$) という大きな主量子数の軌道に励起される時、式(1)の量子欠損 δ の値は s, p, d 軌道に依存して、それぞれ、 $\delta = 4.64, 4.03$ および 3.08 という一定値をとる⁷⁾ (δ の値は軌道的主量子数 n には無関係である)。リュードベリ電子はこのような特性を持っていることを考慮して、再度表1を見ると 202, 161.4 および 147nm の吸収

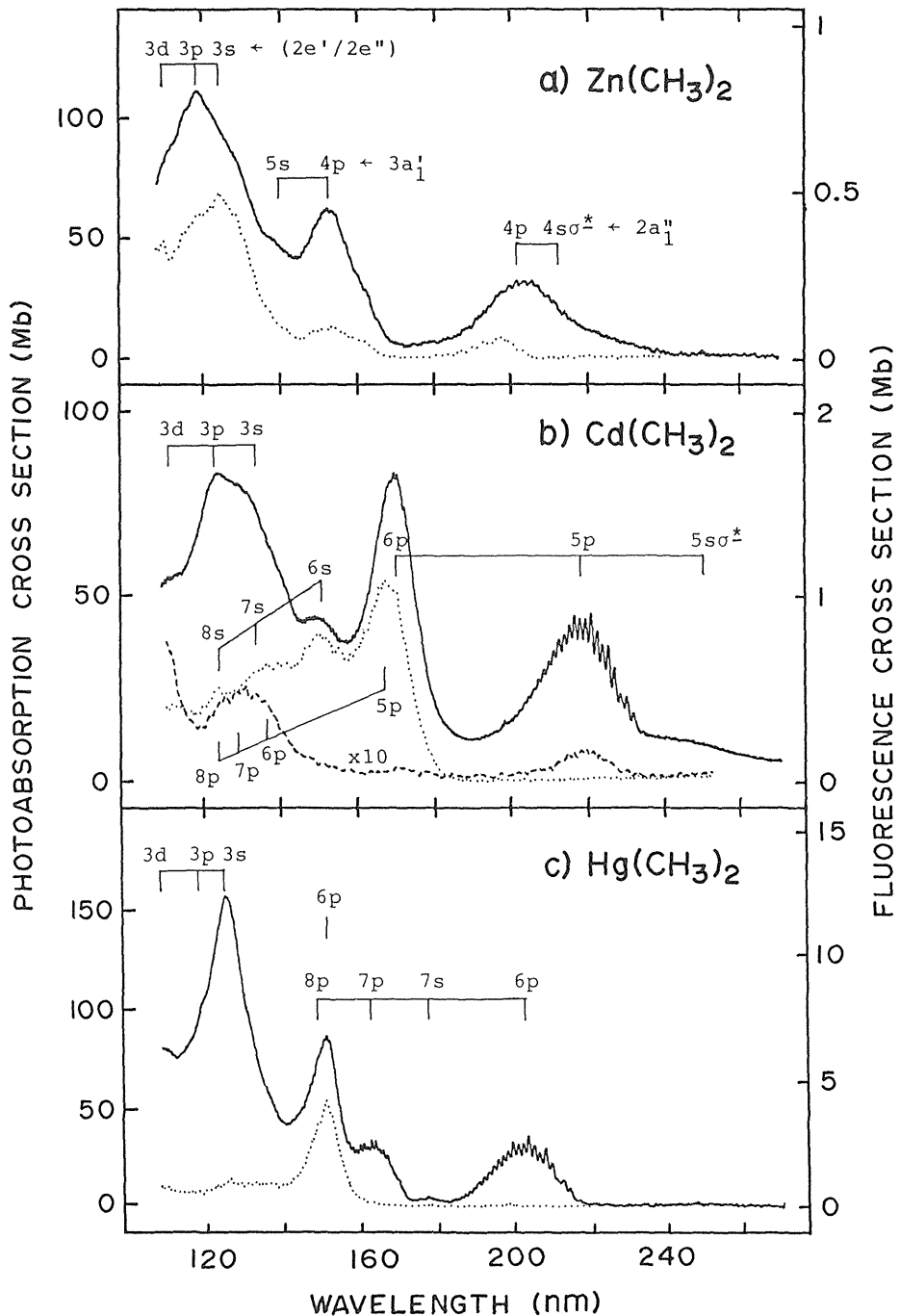


Fig. 3 Photoabsorption and fluorescence cross sections of (a) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$; (b) $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$; and (c) $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Solid curves: photoabsorption; dotted curves: fluorescence excitation spectra. The broken curve in (b) shows the intensity of CdCH_3 magnified by ten times.

バンドの量子欠損 δ は 4.00 ± 0.09 の範囲にあり、 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の $2a''_1$ 電子が np ($n = 6, 7, 8$) リュードベリレベルへ励起されたものと帰属するのが合理的である。同様な手法を用いれば、図3の光吸

収スペクトルのバンドを全て帰属することができる。 $M(\text{CH}_3)_2$ 化合物 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) に共通して観測された120nm付近の強い吸収バンドはメチル基のC-H結合を構成している $2e'$ と $2e''$ 電子

Table 1 Rydberg assignments for Hg(CH₃)₂.

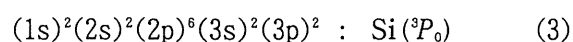
Band maximum (nm)	Term value (cm ⁻¹)	n*	δ	Assignment
202	25600	2.07	3.93	6p ← 2a'' ₁
177	18500	2.43	4.57	7s ← 2a'' ₁
161.4	13100	2.90	4.10	7p ← 2a'' ₁
150	26900	2.02	3.98	6p ← 3a' ₁
147	6980	3.96	4.04	8p ← 2a'' ₁
124.5	27800	1.99	1.01	3s ← (2e' / 2e'')
117.5	23200	2.18	0.82	3p ← (2e' / 2e'')
106.8	14400	2.76	0.24	3d ← (2e' / 2e'')

のリュードベリ準位への励起である。

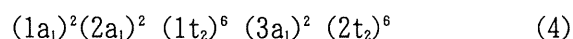
図3の蛍光励起スペクトル(波線)を与えている発光種は、蛍光分光の結果、M = Znの場合はZnCH₃ラジカルであった。M = CdではCdCH₃ラジカルとCd原子の2種類であり、M = HgではHg原子の253.7nmの発光のみであった。ここで、CdCH₃(図3の中央パネル太い破線)のとCd原子の蛍光励起スペクトル(細い破線)のプロファイルがまったく違うことは注目に値する。すなわち、CdCH₃ラジカルからの発光はC-H結合電子がリュードベリ状態に励起されたときに強く観測されているのに対して、Cd原子からの発光はCd-C結合(3a'₁, 2a''₁)の励起によって生じている。このような観点からジメチル亜鉛の場合を見ると、ZnCH₃ラジカルの蛍光励起スペクトルもC-H結合の励起で強く発光している。ジメチル水銀ではHg(³P₁)発光はHg-Cの結合励起に因るが、特筆すべき点は120nmの強い吸収バンドにおいて、エネルギー的にはHg(³P₁)状態が生成するのに十分であるにもかかわらず発光は観測されない。むしろ、それよりも低いエネルギーのHg-C励起で発光していることである。すなわち、C-H結合を励起してもHg(³P₁)原子は生じない。本測定によって、電子励起ラジカル(発光種)の生成が親分子の励起サイトに依存すると確認された。

3.2 内殻電子励起 SiH₄の場合

ケイ素化合物は、半導体関連の物質であるために注目を集めているが、素反応過程という観点からも大いに興味をもたれる。Si原子の電子配置は式(3)のようになっており、内殻軌道である2pと2sの電子のイオン化レベルは100eVおよび



150eVという浅いところにあるので、シンクロトロン放射やdipole(e, e)法を利用すれば比較的容易に、かつ選択的に励起できるという利点がある(1sの結合エネルギーは1839eV⁹⁾)。モノシランの電子配置は次の通りである。



Si1s Si2s Si2p Si-H 結合

Si2pのイオン化ポテンシャルは107.2と107.8eVであり、Si2sは155eVと見積もられている⁹⁾。モノシランの全光吸収断面積を電子衝撃によるdipole(e, e)法を用いて $h\nu = 8-180\text{eV}$ の範囲で測定し、その結果を、他の測定データとともに、図4に示した⁹⁻¹⁷⁾。実験方法の項で指摘したように、 $E_0 \gg E$ の条件下で測定される小角散乱電子エネルギー損失スペクトルが光励起過程と原理的に同じ

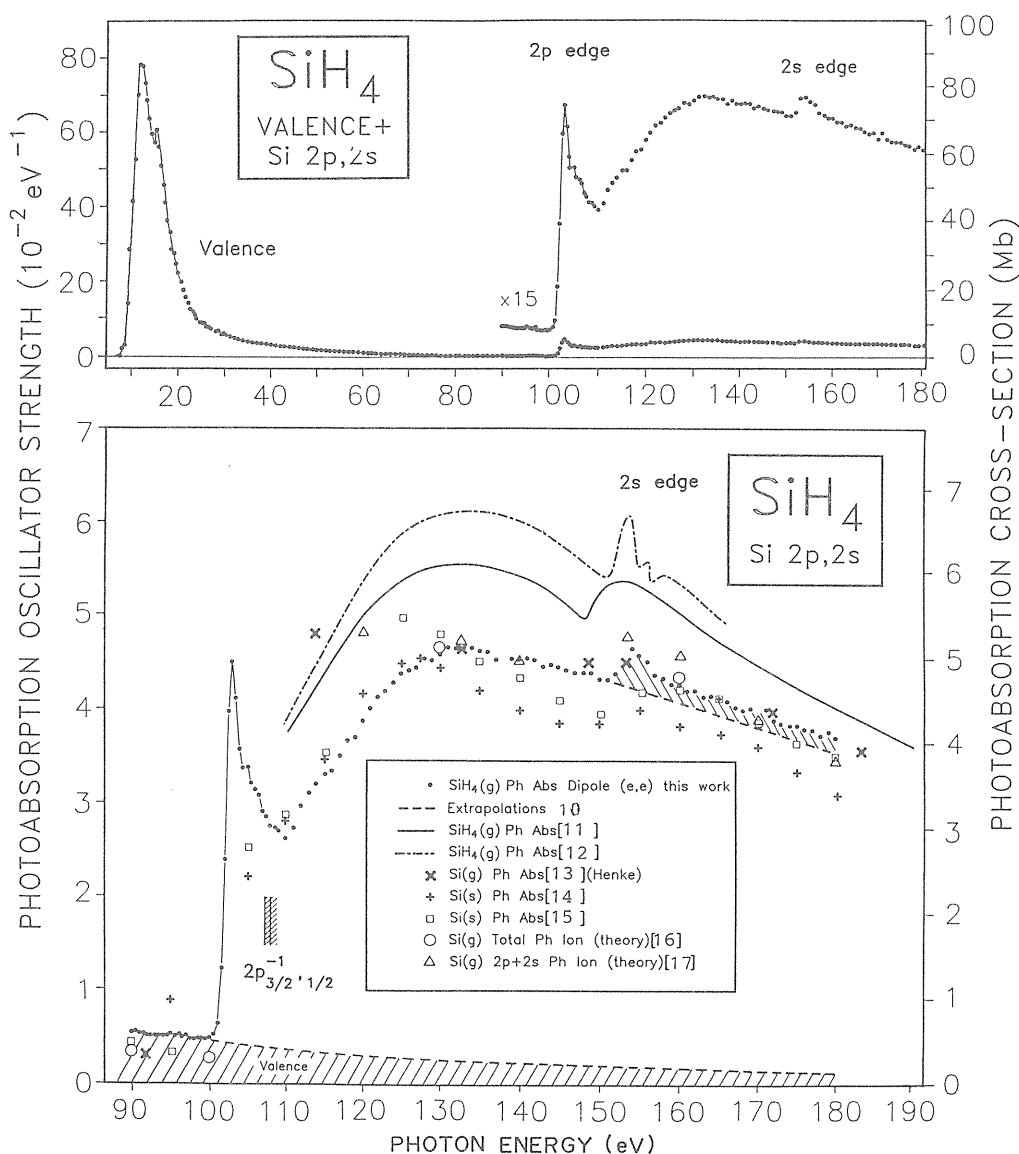


Fig. 4 Photoabsorption oscillator strengths for the valence, Si2p and Si2s shells of SiH₄.

結果を与えることの説明は、ここでは述べない(文献18を参照)。図4の $h\nu \geq 70\text{eV}$ 領域では、外殻軌道の光吸収振動子強度(df/dE)は $AE^{-\beta}$ なる関係式で非常によく近似される(光吸収断面積 σ と振動子強度の間には、 $\sigma(10^{-18}\text{cm}^2) = 1.0975 \times 10^2 df/dE(\text{eV}^{-1})$ の関係がある)。 $h\nu > 100\text{eV}$ の斜線部は上の指数関係式で見積もった外殻電子に因る光吸収断面積を示している。Si原子の内殻電子による光吸収断面積の大きさが無視できないほど大きいことがよく理解できよう。

外殻電子励起の分解過程

図5は $h\nu = 30\text{eV}$ のエネルギーでSiH₄を光分解したときのTOFMSである。各ピークの面積から求まる分枝比に、イオン化効率と全光吸収断面積の値(図4)を乗ずれば、各フラグメントイオンの部分光イオン化断面積となる。それを図6に示した。SiH₃⁺とSiH₂⁺は最外殻の $(2t_2)^{-1}$ イオン化と同時に生成し、第2イオン化エネルギー $(3a_1)^{-1}$ の点でもまったく変化が見られない。それゆえ、これら2つのフラグメントイオンは基底状態のSiH₄⁺(X)イオンが分解することによって生じると

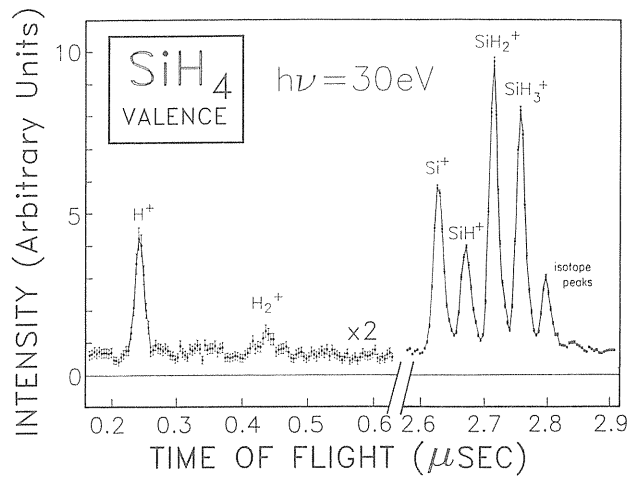


Fig. 5 TOFMS of silane at 30 eV.

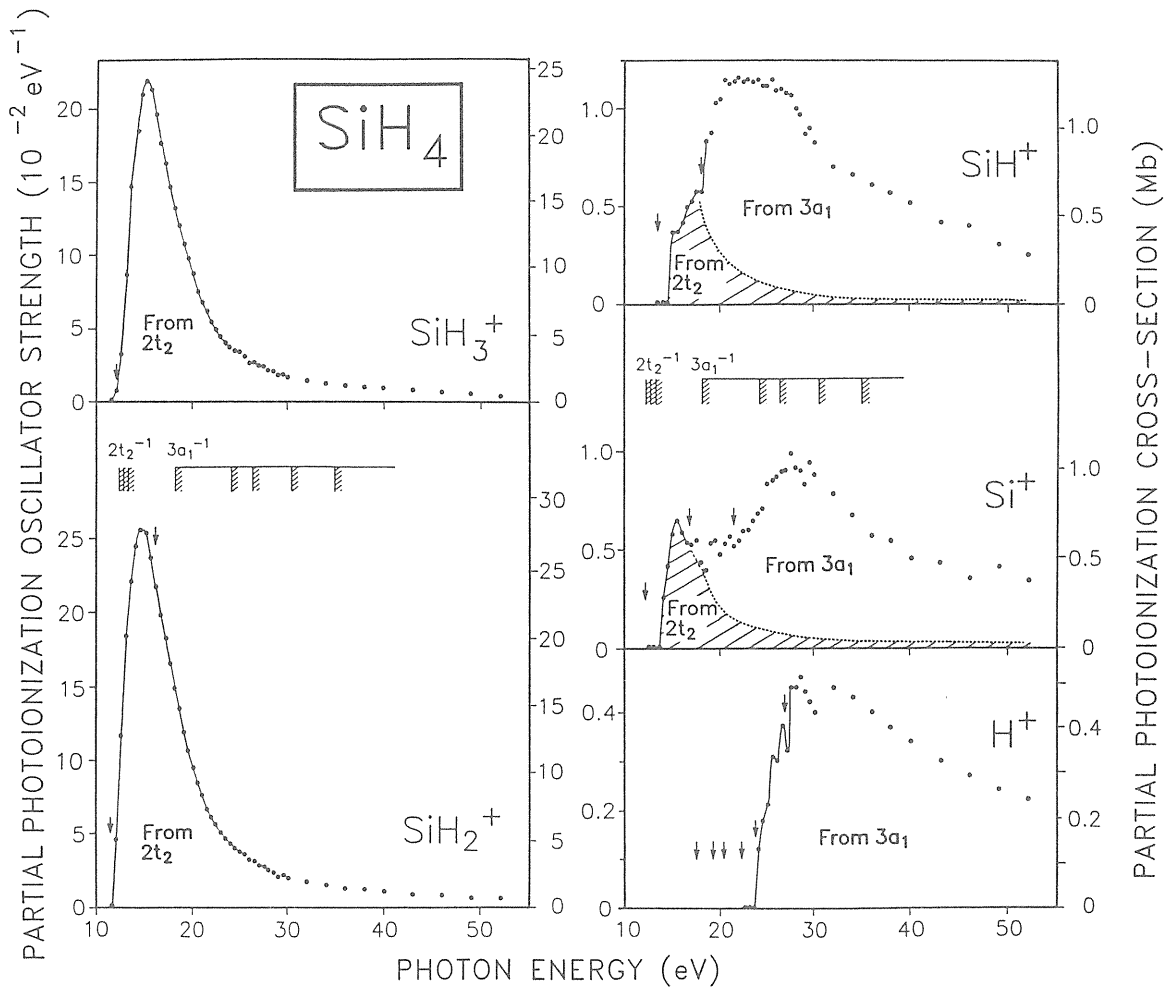


Fig. 6 Absolute oscillator strengths for dissociative photoionization of silane. The vertical arrows indicate expected thermodynamic appearance potentials.

いえる。これに対して, SiH^+ , Si^+ および H^+ のイオンは明らかに $(3a_1)^{-1}$ の点, すなわち $\text{SiH}_4^+(A)$ 状態が増加している。そこで, $\text{SiH}_4^+(X)$ 状態から生じる SiH^+ および Si^+ イオンの割合を図6の斜線部(SiH_3^+ または SiH_2^+ の部分イオン化断面積の相似形である)のように考えると, 残りの部分は $\text{SiH}_4^+(A)$ 励起状態から生じたことになる。このようにして得られた結果をまとめたものが図7である。基底状態 SiH_4 イオンの95%以上は SiH_3^+ と SiH_2^+ フラグメントに分解し, 電子励起状態 $\text{SiH}_4^+(A)$ の95%が SiH^+ , Si^+ および H^+ を生じるという親分子の励起サイト依存性が観測された。

Si2p 内殻励起の分解過程

図4において, 103eVの強い吸収バンドはSi2p $\rightarrow \sigma^*$ 共鳴吸収である。この共鳴吸収バンドと $h\nu = 120\text{eV}$ (Si2pの連続吸収帯) で測定したTOFMSを図8(a)および(b)に示した。120eVでのMSスペクトルを103eVのそれの比べると, 2つの点で違っている。

- ① H^+ の相対強度が極端に大きい。
 - ② SiH_2^{2+} , SiH^{2+} および Si^{2+} の2価イオンが検出されている。
- これらの相違は次のように解釈される。すなわち, Si2p電子は120eVで直接イオン化され, そこにホールがあく。このホールは通常のオージェ過

程により, $2t_2$ あるいは $3a_1$ の外殻電子によって埋められる。このとき同時に外殻電子の1つが飛び出して, 結果的に2価イオンが生じる。2価イオンは2つの1価イオンに分解するが, その1つが H^+ イオンとなり相対生成量が増す。また, 2価イオンの一部分は中性のフラグメントを放出して SiH_2^{2+} 等の2価イオンとして残る。

一方, 103eVのエネルギーはSi2pイオン化ポテンシャル(107eV)より低いので, 直接イオン化は起こらない。しかし, Si2pにホールが空くので, それが外殻電子で埋められる。このときやはり1個の外殻電子が飛び出して1価のモノシラン親イオンが生じる。この親イオンはどちらかと言えば, 外殻電子のイオン化で生じる1価親イオンと類似した反応を示すであろう。実際, 図5と図8(a)を比べると, SiH_n^+ ($n=0-3$)の全生成量は H^+ のそれよりも多いという点で共通性がみられ, 図8(b)とは明らかに異なっている。

3.3 2電子励起 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ の場合

$\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ を分子科学研究所UVSOR-BL3A2の放射光で分解すると図9のようなマススペクトルが得られた¹⁹⁾。同じ条件でのPIPICOスペクトルが図10である。この結果, $\text{CH}_2 = \text{CF}_2^{2+}$ の2価イオンが生じており, それは次のような組み合わせで分解していることが分かる(CH_2^+ と CF_2^+ イオンを

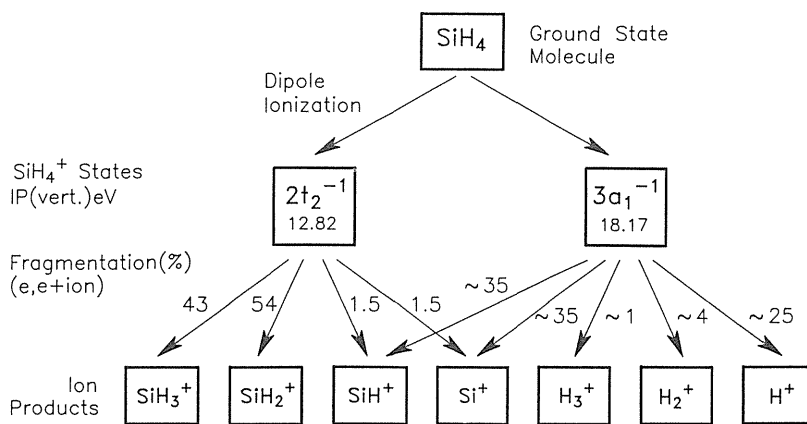


Fig. 7 Dipole induced breakdown scheme for the photoionization of SiH_4 .

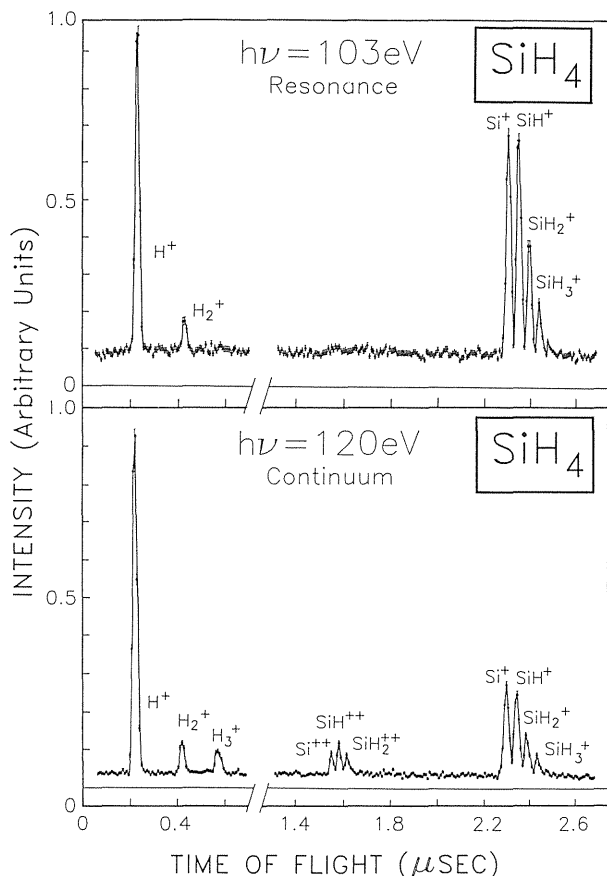


Fig. 8 TOFMS of SiH₄. (a) At 103 eV corresponding to Si2p → valence excitation. (b) At 120 eV corresponding to the Si2p ionization continuum.

区別するために CH₂ = CF₂を用いた)。

CH₂+CF₂⁺, CH₂+CF⁺, CH₂+C⁺, CH⁺+CF⁺, C⁺+CF⁺
C₂HF₂⁺+H⁺

および

H⁺+C₂HF⁺, H⁺+CF⁺, F⁺+C₂H⁺, H⁺+CH⁺, CH⁺+CF₂⁺
H⁺+C₂H⁺, H⁺+C₂, H⁺+C₂F⁺, H⁺+C⁺, F⁺+CF⁺
C⁺+CF₂⁺

これらの組み合わせの相対強度を励起光のエネルギーを変えてプロットすると、図11と12のようになる。このデータから各々の組み合わせについて細かな議論はできないが、大きく2つのグループに分けられる。その1つは37eVよりも低い出現エネルギーを持つグループであり、他の1つは37eV以上のエネルギー領域で観測できるペアである。

ところで、以前に測定されていたエチレン、CH₂ = CH₂、のオージェ電子スペクトル²⁰⁾が最近になって理論的に解析された²¹⁾。CH₂ = CH₂の分子軌道は

内殻電子 (1a_g)²(1b_{1u})²

外殻電子 (2a_g)²(2b_{1u})²(1b_{2u})²(3a_g)²(1b_{3g})²(1b_{3u})² (5)

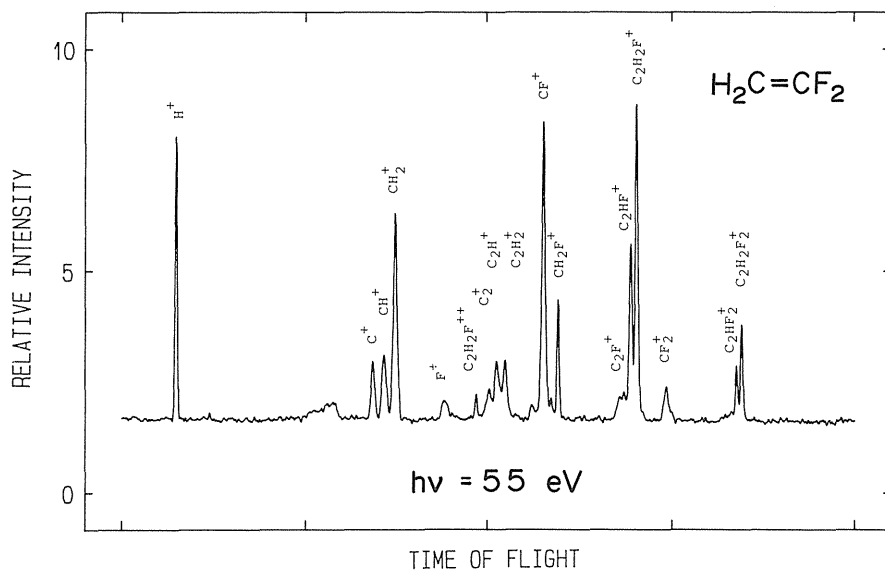


Fig. 9 TOFMS of CH₂=CF₂ observed at 55 eV.

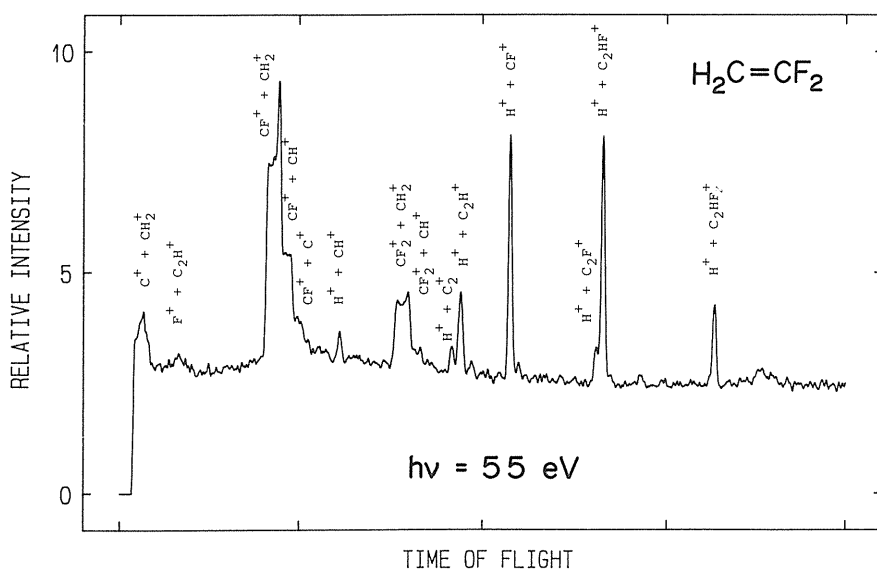
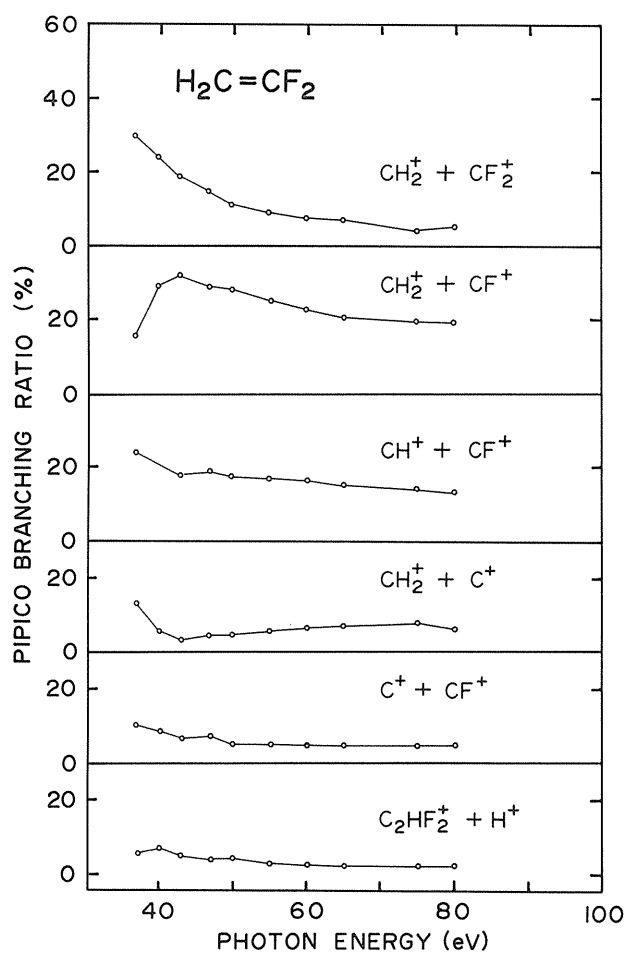
Fig.10 PIPICO spectrum of $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ measured at 55 eV.

Fig.11 PIPICO branching ratios for the central C=C bond cleavage type.

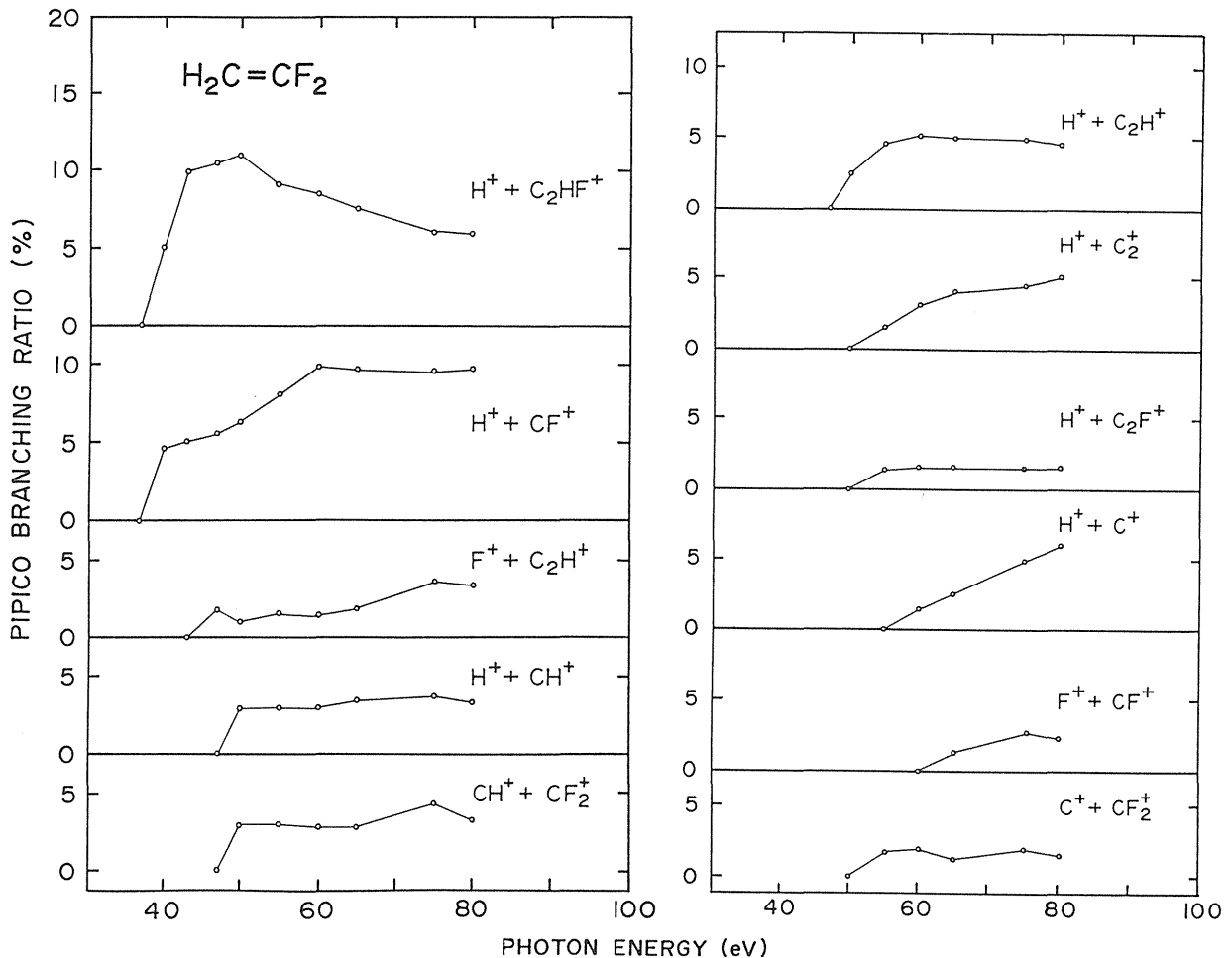


Fig.12 PIPICO branching ratios for the C-H bond cleavage type.

最外殻の $1b_{3u}$ 軌道は π_{C-C} 結合の、 $1b_{3g}$ と $1b_{2u}$ は C-H 結合の、 $3a_g$ は C-C 結合電子の性質を持っており、その他は $C2s$ である。これらのイオン化ポテンシャルは $23.6 - 10.7\text{eV}$ の間にある²²⁾。内殻電子は $C1s$ でそのイオン化ポテンシャルは 290.8eV と報告されている²³⁾。エチレンのオージェ電子スペクトル²⁰⁾ によれば、 $30 - 65\text{eV}$ に少なくとも6本のバンドが観測され、それらは式(5)に示した外殻電子のうち2つが同時にイオン化する準位であることが理論計算により判明した²¹⁾。この計算結果によれば、2価イオンを生成する状態の数は少なく見積もっても27あり、それらの状態のいくつかが重なって結果的に6~8本のバンドを与えている。そして、 $h\nu < 37\text{eV}$ の2価イオン化では π_{C-C} (すなわち $1b_{3u}$) のイオン化が起こる (他の1つは

C-Hや σ_{C-C} などである)。37eVを越えた領域では、もっぱらC-Hあるいは $C2s$ 電子のイオン化レベルが現れて、 π_{C-C} 電子のイオン化の寄与は極めて小さい。

$CH_2 = CF_2^{2+}$ 2価イオンの分解モードと上に述べた $CH_2 = CH_2$ の2電子励起イオン化過程を比較検討すると、出現ポテンシャルが低いフラグメントイオンの組み合わせにおいて、 $C_2HF_2^+ + H^+$ の組を除けば、 $CX_m^+ + CY_n^+$ というC=C二重結合切断型である。これは $h\nu < 37\text{eV}$ で $(1b_{3u})^{-1}$ のイオン化が起こるために、中央のC=C結合が切れたと考えられる。37eV以上では、主として、 $CX^+ + H^+$ (または F^+) タイプの分解である。このエネルギー領域ではC-Hおよび $C2s$ 電子の2価イオン化が起っており、分子に残されたプラス電荷がどち

らか一方の炭素原子に局在して、強いクーロン反発力のために速やかに分解するものと推察される。その典型が $\text{CH}^+ + \text{H}^+$ および $\text{CF}^+ + \text{F}^+$ の組み合わせである。高いエネルギー領域でも、 π_{c-c} 電子のイオン化がまったく起こらないわけではない。理論計算においても、 π_{c-c} 電子の脱離を含む2価イオン化の閾値が42.3および46.7eVに報告されている²⁰⁾。それゆえ、図12の中に見られるように、2価イオンの一部分は $\text{CF}_2^+ + \text{CH}^+$ (C^+)のペアとして観測されている。

当然のことながら、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ の電子配置は $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ と同じではない。しかし、その外殻電子のイオン化ポテンシャルは25.2 – 10.7eVの範囲にあり²⁰⁾、2電子励起に関してはエチレンと同様の状況にあると思われる。現在 $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$ を用いて測定を行い、データを解析中であるが、上に述べたことは $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$ においても基本的には再現されている。

謝辞

ここで紹介した測定結果は分子科学研究所UVSOR施設およびカナダのブリティッシュ・コロンビア大学化学科との共同実験によって得られたものである。共同研究者である正畠宏祐、平谷篤也、小谷野猪之助、今村隆史、増岡俊夫、G. CooperおよびC.E. Brionの各氏と、実験に際して多大なご協力をいただいたUVSOR実験施設のスタッフの方々に心から感謝いたします。

文献

- 1) K. Shobatake, A. Hiraya, K. Tabayashi and T. Ibuki, in *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, edited by C.Y. Ng (World Scientific, 1991), p.505.
- 2) T. Matsuoka, T. Horigome and I. Koyano, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2179 (1989).
- 3) F. Carnovale and C.E. Brion, *Chem. Phys.* **74**, 253 (1983).
- 4) M.B. Robin, in *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic Press, 1974), p.7.
- 5) T. Ibuki, A. Hiraya and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **92**, 2797 (1990).
- 6) J.S. Tse, G. M. Bancroft and D. K. Creber, *J. Chem. Phys.* **74**, 2097 (1981).
- 7) C.E. Moore, in *Atomic Energy Levels*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. 35 (U.S. GPO, Washington, D.C., 1971).
- 8) D. Vaughan, ed. in *X-ray Data Booklet* (Lawrence Berkeley Lab., 1986).
- 9) G. Cooper, T. Ibuki and C.E. Brion, *Chem. Phys.* **140**, 133 (1990).
- 10) G. Cooper, T. Ibuki and C.E. Brion, *Chem. Phys.* **140**, 147 (1990).
- 11) W. Hays and F.C. Brown, *Phys. Rev. A* **6**, 21 (1972).
- 12) H. Friedrich, B. Sonntag, P. Rabe, W. Butscher and W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **64**, 360 (1979).
- 13) B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimbukuro and B.K. Fujikawa, *At. Data Nucl. Data Tables* **27**, 1 (1982).
- 14) C. Gahwiller and F.C. Brown, *Phys. Rev. B* **2**, 1918 (1970).
- 15) D.H. Tombouljian and D.E. Bedo, *Phys. Rev.* **104**, 590 (1956).
- 16) R.F. Reilman and S.T. Manson, *Astrophys. J. Suppl. Series* **40**, 815 (1979).
- 17) J.J. Yeh and I. Lindau, *At. Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- 18) C. Backx, R.R. Tol, G.R. Wight and M. J. Van der Wiel, *J. Phys.* **B8**, 2050 (1975).
- 19) T. Ibuki, T. Imamura, T. Matsuoka, I Koyano

- and C. E. Brion (to be published).
- 20) R.R. Rye, T.E. Madey, J.E. Houston and P.H. Holloway, *J. Chem. Phys.* **69**, 1504 (1978).
- 21) E. Ohrendorf, H. Köppel, L.S. Cederbaum, F. Tarabelli and A. Sgamellotti, *J. Chem. Phys.* **91**, 1734 (1989).
- 22) G. Bieri and L. Asbrink, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **20**, 149 (1980).
- 23) H. - O. Beckmann, W. Braun, H. - W. Jochims, E. Rühl and H. Baumgärtel, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 499 (1985).
- 24) G. Bieri, L. Åsbrink and W. von Niessen, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **23**, 281 (1981).

きいわーど

リュードベリ分子

分子中の電子の1つが空の s , p あるいは d 軌道に励起された状態である。この電子 (リュードベリ電子) の軌道は分子の径よりも大きく広がっており、イオン芯の正電荷を実質的には点電荷として感じている。リュードベリ電子は大部分の時間イオン芯から遠く離れているが、イオン芯に近づいたとき、芯の径が大きいため、その中にもぐり込まざるを得ず、芯の近くでは全電荷がリュードベリ電子に作用を及ぼす。それゆえ、特に芯を貫通できる s 軌道ではその影響が大きい。量子欠損はリュードベリ電子と芯とのこのような相互作用の大きさを示しており、 s , p , d となるにしたがってその値は小さくなる。リュードベリ電子のイオン化ポテンシャルは数百ミリeV以下であり、イオン芯の振動や回転エネルギーをもらってイオン化する (自動イオン化)。

Dipole (e, e) および dipole (e, e + ion) 法

電子が分子と衝突すると、電子は運動エネルギーの一部を分子に与えると同時に、その運動量も変化する。もし、電子のエネルギーが数百eVよりも大きければ、散乱電子と分子との2次散乱過程が無視できて、Born近似の理論が適用できる。Betheの行った解析の結果、電子の運動量変化が0に近づき、分子への移行エネルギーが入射エネルギーに比べて無視できるならば、測定される微分散乱断面積は光吸収断面積に比例することが明らかにされた。すなわち、実験的なdipole (e, e) 法では、一定のエネルギーを持った高速電子を分子に当て、入射電子の方向と同じ方向に散乱された電子のエネルギーを測定してやれば、dipoleの誘起による光学許容遷移の吸収スペクトルが得られる。Dipole (e, e + ion) 法では、散乱電子のエネルギーとフラグメントイオンとの同時計測により、飛行時間型マススペクトルが測定できる。

