

新博士紹介

1. 氏名 繁政英治 (物質構造科学研究所)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年7月
5. 題目 Symmetry-resolved *K*-shell photoabsorption spectra of free diatomic molecules using undulator radiation (アンジュレーター放射光を用いた二原子分子の対称性分離 *K* 殻光吸収スペクトル)

6. アブストラクト

分子が光を吸収して内殻正孔状態が形成されると、引き続いて起こる電子緩和過程によって、化学結合を維持している結合性の価電子が失われ、その結果分子は種々のフラグメントイオンに解離する。軽元素からなる分子の内殻正孔状態は、光子放出による量子収率は低く、主にオージェ過程により先ず電子緩和が起こり、引き続いて原子間結合の解離が起こるといった崩壊の筋道が考えられる。近年、VUV・軟X線領域のシンクロトロン放射光の利用技術、およびその光源としての特性を生かした実験技術の進歩に伴い、分子の内殻励起状態の形成およびその崩壊過程に関する詳細な情報が得られつつある。分子の励起状態を研究する上で、最も簡便で基礎的な情報が得られる方法は、光吸収スペクトル測定であり、シンクロトロン放射光の実用化以来盛んに行われている。しかしながら、分子の内殻光吸収スペクトルの帰属については、2原子分子でさえも統一的な見解が得られていない。これは、主として実験から得られる情報の不足と適切な近似法に基づく理論計算の欠如による。緩和過程や解離のダイナミクスを研究するためには、それらの出発点である内殻励起状態の電子構造を明らかにすることが求められる。本研究は、このような要請に応えるべく、研究対象を最も基礎的な2原子分子に絞り、内殻

励起状態の電子構造を明らかにすることを目的として、実験装置および手法の開発¹⁾を含めて遂行されたものである。

一般に、2原子分子の*K*殻光吸収スペクトル中には、空位の価電子軌道、Rydberg性軌道、連続状態中の形状共鳴、あるいは*K*殻電子の励起に伴う価電子励起状態(2電子励起状態)の各々に対応した構造が観測される。2原子分子の*K*殻励起の場合、双極子選択則に基づく遷移は $1s\sigma \rightarrow \sigma$ ($\Delta l = 0$: 平行遷移) または $1s\sigma \rightarrow \pi$ ($\Delta l = 1$: 垂直遷移) の2種類であるから、これらの構造も σ または π の対称性を持つ。実験的に対称性が決定できれば、理論計算からの情報と組み合わせると正確な帰属が可能になると期待される。また、内殻光吸収スペクトルが高分解能で測定されれば、内殻励起状態に関してより詳細な知見が得られるであろう。本研究では、直線偏光に対する2原子分子の*K*殻光吸収が、遷移の種類(平行または垂直)に依存して非等方性を示すことと、それが解離生成イオンの角度分布に直接反映されるという性質を応用して、内殻励起状態の対称性を分離して光吸収スペクトルを測定することができる分光法を開発した。内殻励起分子の解離過程は、およそ 10^{-14} sの時間スケールであり、分子の回転周期($\sim 10^{-10}$ s)に比べて十分に速いので、解離イオンの角度分布に光吸収の異方性が直接反映される。すなわち、偏光方向に対して 0° 方向に放出されるイオンは平行遷移を、 90° 方向に放出されるイオンは垂直遷移を反映するので、これらの信号強度の波長依存性を測定すれば、対称性を分離した光吸収スペクトルが得られる。この分光法は、挿入型光源であるアンジュレーター放射光の優れた直線偏光性と、角度分解光イオン分光法との組合せにより初めて可能になった。これを用いて、 N_2 , CO , O_2 , NO について対称性を分離した*K*殻光吸収スペクトルの観測を行った²⁻⁵⁾。さらに開殻系の O_2 および NO については、高分解能光吸収スペクトルを測定し、

SCF-CI法による理論計算に基づいてスペクトル構造の帰属を行った。

新開発の電子-イオン同時計測装置 (EICO 装置)¹⁾は、位置敏感型検出器を備えた平行平板型静電式エネルギー分析器 2 台と、飛行時間型質量分析器 (TOF) 1 台を内蔵し、かつ、それぞれ光軸の回りに回転することができ、解離のダイナミクスの研究には不可欠な、オージェ電子と解離イオンの同時計測実験およびそれらの角相関測定が可能である。アナライザーを 2 台用いることにより、電子・電子同時計測や、本研究の主たる実験手法である対称性を分離した光吸収分光を行うことができる。KEK-PF, BL-3B でのテスト実験の結果はきわめて良好であり、実験装置の性能および同時計測の実験方法の妥当性が確認された。

本研究における実験は、KEK-PF のビームライン BL-2B のアンジュレーター放射光を用いて行われた。アンジュレーター放射光は、優れた直線偏光性を示すことが He 光電子角度分布測定により確かめられており、本研究には非常に適している。このビームラインに設置されている 10 m 斜入射分光器は、疑似ローランドマウントを採用したことと、大半径の球面回折格子を用いて分散を大きくしたことにより、光子エネルギー 270 eV~1 keV の範囲で最高分解能 $\lambda/\Delta\lambda\sim 5000$ を達成出来るように設計され、光学素子の綿密な調整により、理論分解能に近い性能を定常的に発揮することができる⁶⁾。分光器により単色化された放射光は、EICO 装置のイオン化領域の中央に集光される。イオン検出には 2 台の平行平板型静電式エネルギー分析器を、偏光方向に対して 0°, 90° の位置に固定し、運動エネルギーを持って解離してくるフラグメントイオンだけを検出するように偏向電圧を調節した。十分な信号強度を得るために、分光器の入射、出射スリット幅は 50 μm とした。また、高分解能光吸収分光の実験は、飛行時間型質量分析器を用いて全電子、全イ

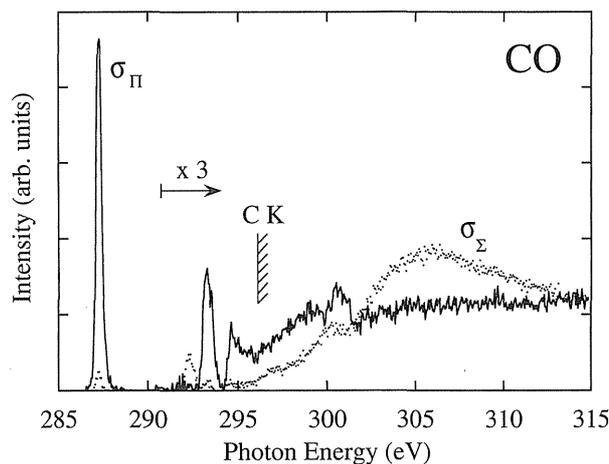


Figure 1. Symmetry resolved C K-edge photoabsorption spectra of CO: dotted curve, σ symmetry; solid curve, π symmetry.

オン収量法により、入射、出射スリット幅 5 μm の条件で行った。

測定例として、図 1 に CO の C-K 殻励起領域における対称性分離光吸収スペクトルを示す²⁾。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向、点線は 0° 方向で検出した解離イオン収量であり、それぞれ π 対称性、 σ 対称性光吸収スペクトルに対応する。通常の光吸収スペクトルからは、エネルギー位置と光吸収強度に関する情報しか得られないため、スペクトルの同定には多くの曖昧さが残ってしまう。一方、図 1 から分かるように対称性分離分光法では、スペクトルの重なりを対称性に関して分離することができ、スペクトルの同定は確かなものになる。図 1 中の 293 eV 付近のピークでは、Rydberg 性の $3p\pi$ 状態と $3p\sigma$ 状態に帰属されるピークが明確に分離されているのが分かる。この $3p\sigma$ 状態は、通常の光吸収スペクトルでは直接検出することは困難で、対称性分離によりはじめて観測可能になった。観測された σ および π 対称性成分のスペクトルは、どの分子に対しても K 殻光吸収スペクトルを対称性についてほぼ完全に分離していることが確認され、空位の価電子軌道および Rydberg 性軌道の対称性に関する帰属を実験的にはじめて行うことが可能となった。特に、対称性は異なるが、エネルギー

的に分離し得ない構造の観測に対して、対称性分離分光法がきわめて有効であることが確認された。また、連続状態に関しては、対称性を分離したことにより、通常の光吸収分光法や光電子分光法では観測し得ない $1s\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma, \varepsilon\pi$ の縮重した2チャンネルの部分断面積を直接観測できた。これにより、形状共鳴状態および2電子励起状態は、理論的予測通り σ 対称性および π 対称性であることが検証された。 N_2, CO については、連続状態における各チャンネルの断面積の理論計算との定量的な比較が可能となり、内殻電離断面積の計算においては、core-relaxation の効果を取り入れることが本質的に重要であることが明らかになった^{2,3)}。また、 CO 、および NO の $O-K$ 殻電離領域では、2電子励起状態に対応するスペクトル構造が実験的にはじめて観測された^{2,4)}。これらの2電子励起状態は、 σ^* 形状共鳴による断面積の増大に埋もれており、通常の光吸収分光法では、その存在を予言することさえ困難であった。

O_2 および NO について行った高分解能光吸収分光の実験では、イオン化閾値に収斂する Rydberg 遷移に対応する多くの構造を新たに発見した^{4,5)}。これらの構造は、観測された対称性分離光吸収スペクトルおよび非経験的 SCF-CI の計算結果に基づいて同定され、従来のスペクトル帰属の誤りを指摘し、より信頼性の高い帰属を行うことができた。 O_2 の Rydberg 性状態については、 σ 対称性の構造に関して valence-Rydberg 混合の可能性が示唆された。また、 O_2 の K 殻励起領域、 NO の K 殻電離領域中に観測される $1s\sigma \rightarrow 2p\sigma^*$ の分裂は交換相互作用によるものであることが見出された⁵⁾。このことは、内殻励起状態の帰属によく用いられる equivalent-core モデルは、開殻系に対しては有効でなく、内殻電子のスピンをあらわに考慮した理論計算がスペクトルの正しい解釈に不可欠であることを意味している。

文献

- 1) E. Shigemasa et al.: Rev. Sci. Instrum., **63**, 1505 (1992).
- 2) E. Shigemasa et al.: Phys. Rev., A **47**, 1824 (1993).
- 3) E. Shigemasa et al.: Phys. Rev., A **45**, 2915 (1992).
- 4) N. Kosugi, E. Shigemasa et al.: Chem. Phys. Lett., **190**, 481 (1992).
- 5) N. Kosugi, E. Shigemasa, et al.: J. Chem. Phys., **97**, 8842 (1992).
- 6) A. Yagishita et al.: Rev. Sci. Instrum., **63**, 1351 (1992).

(受付番号97036)

新博士紹介

1. 氏名 永園 充 (分子科学研究所)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年9月
5. 題目 Mechanisms of ion desorption induced by electronic transitions from core level of condensed molecules using electron ion coincidence spectroscopy

6. アブストラクト

固体表面での内殻電子遷移によるイオン脱離研究は、分子科学、表面科学、放射光科学の境界領域において、急速に発展している研究分野である。内殻電子遷移に直接由来するイオン脱離モデルとして、オージェ刺激イオン脱離 (ASID) 機構が提案されている。ASID 機構では、最初に内殻電子遷移が起き ($\sim 10^{-16}$ s)、次にオージェ過程 ($10^{-15} \sim 10^{-14}$ s) が、最後にイオン脱離が生じる ($10^{-14} \sim 10^{-13}$ s)。これまで内殻電子遷移に由来するイオン脱離の実験研究は、脱離イオンの励起波長依存性の測定により調べられ、イオン収量の閾値や特徴的なピークに基づいて脱離機構を推測している。しかしながら、これまでの測定法では、ASID 機構で重要な役割を果たすオージェ遷移過程とイオン脱離の直接的な関係を得られないため ASID 機構、競合する脱励起過程、イ