

利用ビームライン： BL27SU c-branch

課題番号： 2006A1572

実験責任者： 田中 大 (0005673)

課題名： 電子衝撃加熱法による振動励起 O₂ 分子の内殻励起状態の研究

【目的及び背景】

分子分光学において、スペクトルの振動構造を理解することは重要な意味を持っている。分子の振動準位の違いは、分子内の原子核間距離が異なることを意味し、また励起される振動モードの違いは分子の構造変化と密接に関連している。したがって、振動構造の変化を理解することは、分子のポテンシャルやダイナミクスを理解するためには必要不可欠である。

従来の分光実験においては、ほぼ振動基底状態に分布した分子を対象としていたため、得られる情報は垂直遷移によるフランクコンドン領域に限定されていた。一方、振動励起された高温状態の分子をターゲットとした励起・緩和における振動構造の詳細な研究では、振動基底状態とは異なる状態への励起を可能にするため、分子のポテンシャルやダイナミクスのより精緻な理解につながる。我々のグループではこれまで SPring-8 の軟X線光化学ビームライン BL27SU において、抵抗加熱法を用いて直線三原子分子 (CO₂ 及び N₂O 分子) の変角振動励起状態を始状態とした角度分解イオン収量スペクトルの測定を行ってきた。その結果、CO₂ 及び N₂O 分子では振電相互作用 (Renner-Teller 効果) により縮退の解けた π^* 内殻共鳴状態のポテンシャルの変角座標に関する広範囲での実験的なプローブに成功した^[1,2]。さらに、熱励起された孤立励起分子の光吸収過程は、上記のような基礎物理的な面のみならず、地球及び他の惑星における大気科学の分野という応用面においても重要性を秘めており、近年、加熱分子の極端紫外光領域における光吸収断面積の測定が進められつつある^[3]。しかしながら、内殻励起分光実験において振動準位を明確に分離するための分解能の制約や、加熱分子線生成の技術的な困難さから、このような加熱分子線を用いた光吸収過程に関する研究は非常に希少である。

本研究では、電子衝撃加熱法を採用することで試料加熱装置を大幅に改造し、加熱の効率化及び様々な試料への適用を目指している。改造した装置のテストも兼ねて、本研究では振動励起 O₂ 分子を標的とした軟X線吸収過程の研究を行った。室温の O₂ 分子の O1s イオン化閾値近傍における軟X線吸収断面積の特異な共鳴増幅は Valence-Rydberg 混合に起因することが知られており、始状態を積極的に振動励起させることによって、この Valence-Rydberg 混合による軟X線吸収の共鳴増幅の始状態の核間距離依存性を観測できることが期待される。電子衝撃加熱では 1100K 程度まで容易に加熱可能であり、この温度で全体の 15%程度 of O₂ 分子を振動励起状態にすることがボルツマン分布から見積もられ、上記の効果の検証には充分である。

【実験】

実験は SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU c-branch において、Figure-8 アンジュレーターからの直線偏光の軟 X 線を励起光に用いて実験を行った。本研究では先ず、室温での O_2 分子の全イオン収量 (Total Ion Yield; TIY) スペクトル及び角度分解イオン収量 (Angle Resolved Ion Yield; ARIY) スペクトルの測定を行った。その後、1100K に加熱した O_2 分子の角度分解イオン収量スペクトルを測定した。ここでは最初に、全イオン収量法及び角度分解イオン収量法について概略を述べ、次に今回上智大学で新たに設計・製作した電子衝撃加熱法による分子線加熱装置について述べる。

軟 X 線吸収スペクトルの測定には全イオン収量法を用いた。一般に、軽元素で形成される分子が軟 X 線を吸収すると、短寿命(数十フェムト秒)の内殻励起状態(またはイオン化状態)が主として生成され、その緩和過程(主にオーজে崩壊)に伴いイオン生成やオージェ電子放出が起こる。したがって、軟 X 線吸収に伴う生成イオンを全て捕集することによって得られる TIY スペクトルは軟 X 線吸収スペクトルとほぼ等価であると考えられる。軟 X 線吸収時に生成される正イオンを全て捕集するために $-480V$ の引き込み電圧を印加し、TIY スペクトルの測定を行った。

一方、角度分解イオン収量法とは直線分子の分子軸に対する直線偏光の吸収の異方性を利用して内殻励起状態の対称性に関する知見を得る測定法である。直線分子の K 殻励起では、遷移モーメントが分子軸に対して平行な平行遷移と垂直な垂直遷移に限られるので、偏光方向に対して平行方向及び垂直方向にそれぞれ分離イオン検出器を設置し、励起光のエネルギーを掃引しながらそれらの信号強度を測定することにより、平行遷移(Σ 対称性)と垂直遷移(Π 対称性)に分離して観測することが可能となる。この ARIY スペクトルは、TIY スペクトルを測定した 250mm 下流に設置されている 2 台の阻止電場型アナライザー (Energetic Ion Detector; EID) を用いて測定した。2 台の EID は励起光の偏光ベクトルに対して 0° と 90° 方向に設置し、内殻励起状態を経由した運動エネルギーを持った分離イオンのみを検出するために 2 台の EID それぞれに $+6V$ の追い返し電位を印加した。2 台の EID の acceptance angle は共に $\pm 9^\circ$ となっている。

図 1 に今回新たに設計を行った電子線衝撃加熱による分子線加熱装置を示す。ガスノズルには反応性の低い石英管を用い、その周囲に内側から順に、円筒形のリチウム製のフィラメント、熱反射用のステンレス製の円筒を付け、一番外側には輻射によ

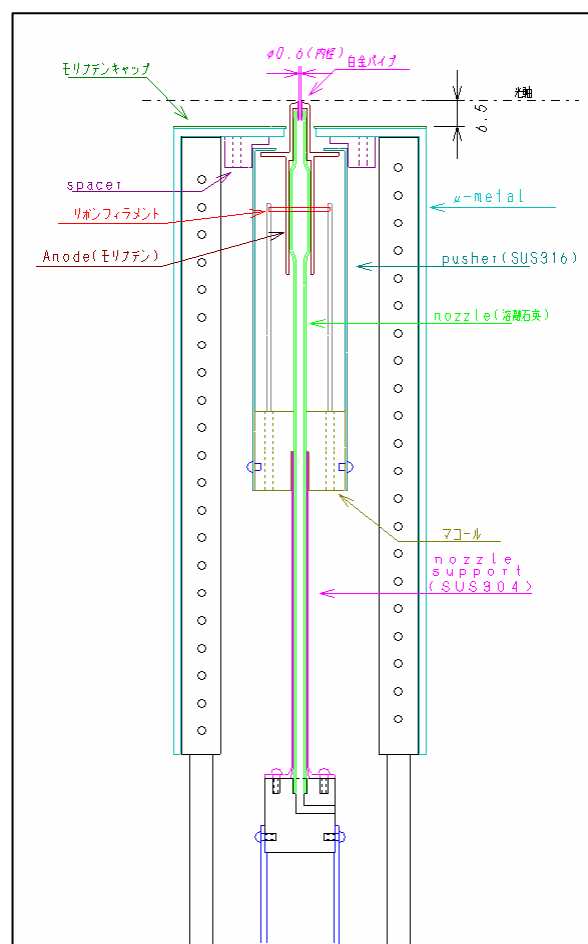


図 1: 電子衝撃加熱装置

る熱放出防止のため水冷ジャケット(約 290K の純水を循環)を設置した。ステンレス製の円筒状のカバーには正の電圧を印加し、電子がフィラメントからモリブデンのアノード方向へ効率的に放出されるように設計した(図 2 の回路系参照)。また、試料ガスである O_2 分子がモリブデンアノードの温度と熱平衡状態にするため、加熱部の石英管の径を太くし石英製のウールを詰め、加熱部分のコンダクタンスを小さくすることによって加熱の効率化を図った。モリブデン製のアノードに白金-ロジウム製の熱電対(R 対)を装着し、温度モニターを行った。

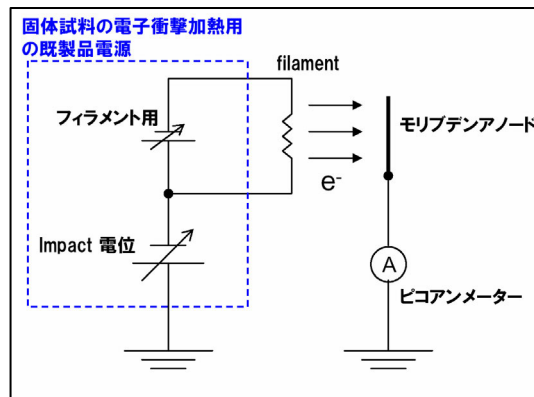


図 2: 電子衝撃加熱の回路図

以上のような装置を用いて、 O_2 分子の室温の TIY スペクトル及び ARIY スペクトルと、1100K で ARIY スペクトルの測定を行った。励起光のエネルギー領域は $O1s \rightarrow \pi^*$ ($\sim 530\text{eV}$) と $O1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起 ($\sim 540\text{eV}$) 領域で、その際の分解能は 15,000(35meV)で行った。

【実験結果及び考察】

室温で測定した O_2 分子の TIY ス及び ARIY スペクトルの結果を図 3(π^* 励起領域)、図 4(Rydberg 励起領域)にそれぞれ示す。

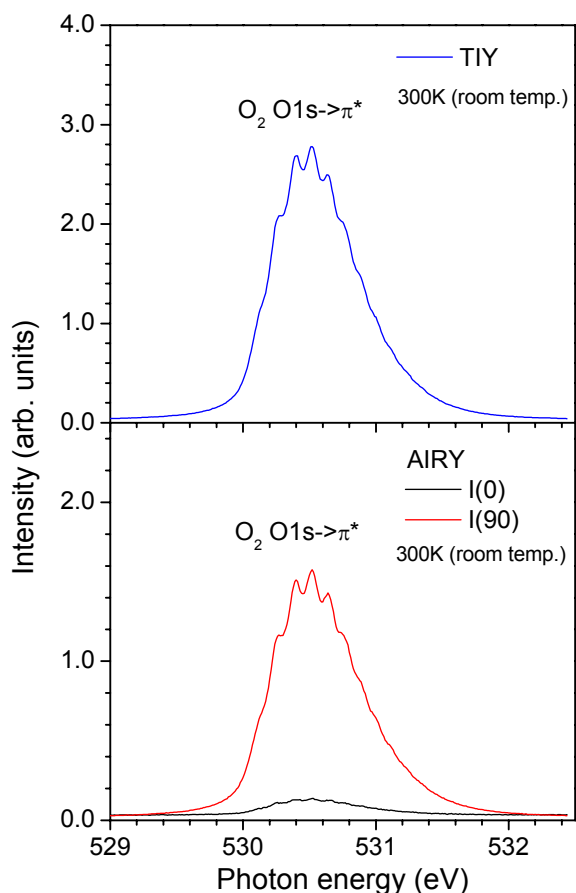


図 3: 室温における O_2 分子の $O1s \rightarrow \pi^*$ 内殻共鳴領域における TIY 及び ARIY スペクトル

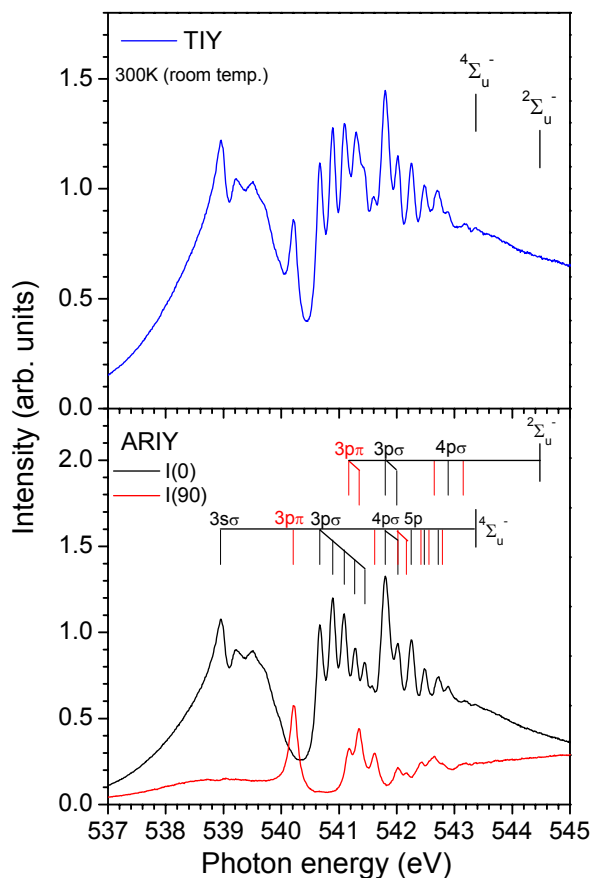


図 4: 室温における O_2 分子の $O1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 内殻共鳴領域における TIY 及び ARIY スペクトル

O_2 分子の基底電子配置は $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 ; ^3\Sigma_g^-$ であるため、 $O1s \rightarrow \pi^*$ 内殻共鳴状態は Π 対称性を有する。そのため、 $O1s \rightarrow \pi^*$ 内殻共鳴状態では偏光ベクトルに対して 90° 方向に分子軸は配向する。図 3 の ARIY スペクトルにおいて、偏光ベクトルに対して 90° 方向のイオン収量 $I(90)$ のみ TIY と同様のスペクトルが観測された。この結果より、 O_2 分子においては Axial-Recoil 近似が成立しているといえる。 $I(90)$ の 10% 程度の強度ではあるが、 0° 方向の ARIY スペクトル $I(0)$ にもピークが観測されている。しかし、これは主に角度分解能によるものであると考えられる。

図 4 の $O1s \rightarrow$ Rydberg 内殻共鳴領域での TIY スペクトルは、2 つのブロードな構造の上に微細構造が観測されている。ブロードな構造は Valence 性の内殻共鳴状態である $O1s \rightarrow \sigma^*$ 内殻共鳴励起を反映している。 O_2 分子は基底電子配置において開殻構造を有するため、 $O1s$ 電子のイオン化エネルギーはスピン-軌道相互作用によってスピン多重度毎に (O_2 分子の場合、 4Σ と 2Σ の二準位に) 分裂する (分裂幅は約 1.1 eV)。このため、 $O1s \rightarrow$ Rydberg 及び σ^* (Valence) 内殻共鳴状態もスピン多重度毎に分裂する。 O_2 分子の $O1s$ イオン化閾値近傍ではこのように多くの内殻共鳴状態が存在するため、TIY 及び ARIY スペクトルは非常に複雑なものとなる。

図 4 の 0° 方向の ARIY スペクトル $I(0)$ において、541 eV 近傍の $3p\sigma$ (4Σ) 内殻共鳴励起が特異な振動分布を取ることが分かる。これは、 $3p\sigma(4\Sigma)$ Rydberg 励起と同じ対称性を有する σ^* 励起 (Valence) が Valence-Rydberg 混合により avoided-crossing が生じ、特異的なポテンシャルを有することに起因する。本研究では加熱により始状態を振動励起状態にし、振動基底状態とは異なるフランク-コンドン領域において、この特異的なポテンシャルをプローブすることを試みた。

実際に O_2 分子がノズル温度と熱平衡状態にあるかを確認するため、スペクトルの変化から温度の見積もりを行った。 $O1s \rightarrow \pi^*$ 内殻励起状態は他の励起状態と混合することが無く、また振動準位ごとに分離が可能のため (図 3 参照)、温度の見積もりにはこの領域での ARIY スペクトルを用いた。 $O1s \rightarrow \pi^*$ 内殻励起状態のポテンシャルは Morse ポテンシャルで近似し、各振動準位からのフランクコンドン因子を計算し、フランクコンドン因子と各温度でのボルツマン分布から分子線の温度の確認を行った。図

5 に各温度での 90° 方向の ARIY スペクトル $I(90)$ 及び、フランクコンドン因子の結果を示す。

加熱により $O1s \rightarrow \pi^*$ 励起に伴うピークが全体的にブロードになることが確認された。一方、フランクコンドン因子も高温状態では両方のエネルギー側に広く分布することが分かる。これは実験結果と定性的に一致することが分かり、 O_2 分子

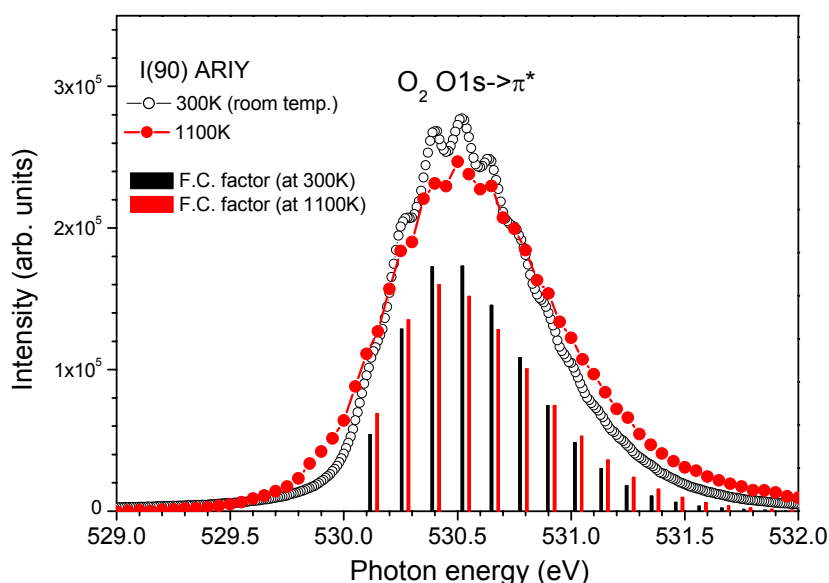


図 5 : 各温度での $O1s \rightarrow \pi^*$ 内殻励起領域における 90° 方向の ARIY スペクトル $I(90)$ 及び、フランクコンドン因子

が 1100K 程に加熱されていることが確認できた。

O1s→Rydberg 内殻励起状態の領域で角度分解イオン収量スペクトルの測定 1100K で行った。図 6 に各温度での 0° 方向の ARIY スペクトル I(0)の結果を示す。

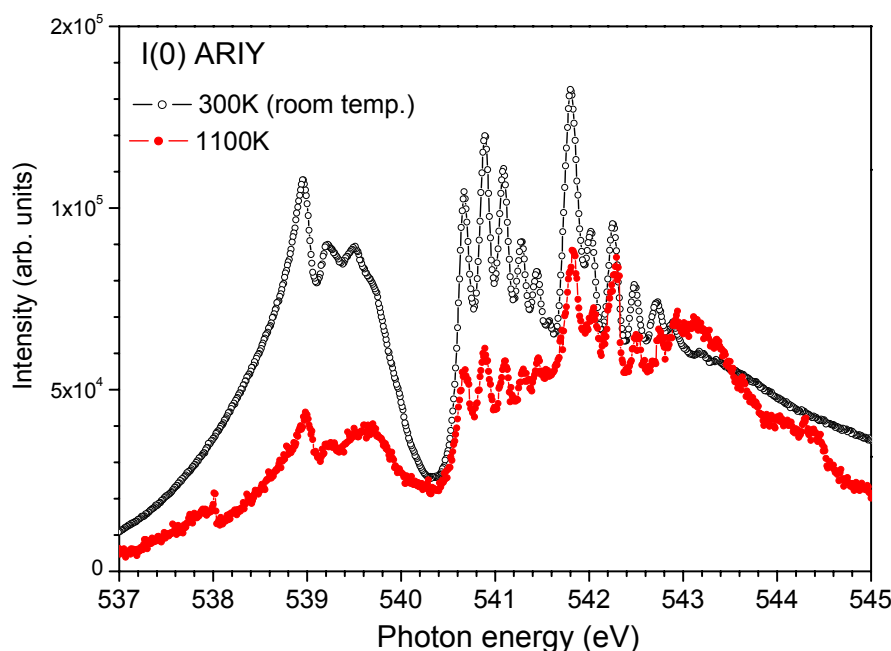


図 6: 各温度での O1s→Rydberg 内殻励起領域における 0° 方向の ARIY スペクトル I(0)

541eV の 3pσ (4Σ)内殻共鳴励起において遷移強度の大幅な減少が観測された。しかし、この他にも 539eV において強度の減少が、また 543eV 及び 544.4eV にブロードな構造が観測された。これらは、チャージアップまたは放電の可能性が挙げられる。ノズルには絶縁体である石英を用いているため衝突領域でのチャージアップが懸念されるが、室温のスペクトルが測定できていたため、その可能性は低い。今回の場合チャージアップが懸念されるのは、むしろ加熱領域にあると考えられる。図 1 の装置図からもわかるとおり、石英管から加熱用のフィラメントが見えているため、加熱によりフィラメントからの電子が石英管にチャージアップする可能性が考えられる。このようなチャージアップを防止するためには、石英管全体をモリブデンのアノードで被うことが考えられる。

もう 1 つの原因である放電についてであるが、比較的高電圧の電極が近接している加熱領域に O₂分子が流れ込むことに起因すると思われる。今回の装置では、ノズルである石英管にモリブデンのアノードを被せているので気密性が弱く、O₂分子がその部分から漏れるのではないかと考えられる。さらに、一般的に分子は高温になるほど絶縁性が失われるので、放電をより誘発すると考えられる。

上記のように、今回の分子線加熱装置では改良の必要性が考えられる。しかし、図 5,6 からわかるとおり振動のポピュレーションは大きく変化しているので、今後、装置を改良し再測定を行えば良い結果が得られると考えられる。

最後に、本研究を遂行するにあたり多大なるご支援をいただいた、高輝度光科学研究センター様にこの場を借りまして厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] T. Tanaka, C. Makochehanwa, H. Tanaka, M. Kitajima, M. Hoshino, Y. Tamenori, E. Kukk, X. J. Liu, G. Prümper, and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 203002 (2005).
- [2] T. Tanaka, C. Makochehanwa, H. Tanaka, M. Kitajima, M. Hoshino, Y. Tamenori, E. Kukk, X. J. Liu, G. Prümper, and K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 34 (2006).
- [3] C. Y. Robert. Wu, D. L. Judge, and T. Matsui, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 123 (2005).