

| | | | |
|----------|--------------------------------------|-----|--------|
| 氏 名 | 益田 周防海 | | |
| 学位（専攻分野） | 博士（理学） | | |
| 学位記番号 | 総研大甲第 834 号 | | |
| 学位授与の日付 | 平成 17 年 3 月 24 日 | | |
| 学位授与の要件 | 物理科学研究科 機能分子科学専攻 学位規則第 6 条第 1 項該当 | | |
| 学位論文題目 | 簡単な分子の内殻励起状態に於ける価電子ダイナミクス | | |
| 論文審査員 | 主査 | 助教授 | 大森 賢治 |
| | | 教授 | 小杉 信博 |
| | | 教授 | 繁政 英治 |
| | | 教授 | 見附 孝一郎 |
| | | 教授 | 柳下 明 |

論文内容の要旨

この研究では、軽元素からなる簡単な分子での、内殻励起・脱励起過程に着目している。内殻ホールは特定原子に局在しているため、内殻ホール生成に伴い分子内の静電場は大きく変化し価電子の再配列が起こる。その為、内殻励起後の脱励起過程において、価電子の効果が重要になってくる。このような価電子の効果としては、静電相互作用と交換相互作用があり、静電相互作用の方が支配的である。一方、近年、高分解能の分光測定が可能になった為、内殻電子の局在性の為により小さい交換相互作用の寄与も見える様になってきた。そこで、この研究では、内殻励起・脱励起過程の中で、交換相互作用の効果が重要になる系に着目している。交換相互作用の寄与は、開殻系と閉殻系では異なっている。閉殻の等核二原子分子では、内殻電子と隣接する原子価電子の交換反発が、内殻準位の *gerade-ungerade* 分裂の大きさを決めている。一方、開殻系では交換相互作用は多重項状態間の交換分裂に寄与している。先ず、閉殻系としては、窒素とアセチレンについて内殻準位の高分解能の吸収スペクトルを測定し、*g-u* 分裂を決定している。更に、Rydberg 状態と近接する価電子状態との混合による振電相互作用も明らかにしている (第 2 章)。開殻系については、OCS のイオウ 2*p* 共鳴光電子放出過程における、スピン禁制四重項イオン化状態などの通常の方法では観測できない禁制イオン化状態を明らかにすることに成功している (第 3 章)。第 3 章では、内殻励起状態を中間状態としたイオン化終状態を調べたが、第 4 章では、レーザーにより価電子励起された分子の紫外光電子分光を行う為の装置開発について述べている。

第2章 アセチレンの内殻励起ダイナミクス

窒素やアセチレンの XPS では、 $1\sigma_g$ と $1\sigma_u$ からのイオン化に対応する *g-u* 分裂が観測されている。束縛状態への遷移の場合、選択則により $g \rightarrow u$ と $u \rightarrow g$ の遷移のみが可能で、さらに、偏光励起スペクトルを与える角度分解イオン収量法 (ARPIS) を用いると、励起状態の \square, \square の対称性も分離することが出来る。その為、ARPIS を用いた内殻-Rydberg 励起スペクトルでは、*g-u* 分裂の大きさを XPS よりも高精度で決定出来る。また、振動構造も明瞭に

観測される。この研究では、SPring-8 に於いてアセチレンと窒素の分解能 10000 程度の高分解能 ARPIS を測定し、内殻準位の g-u 分裂と、内殻-Rydberg 領域の価電子状態との混合による振電相互作用のメカニズムを詳細に議論し、分子軸方向に反発的に解離する σ^* チャンネルにおいて、変角構造を持つ π^* チャンネルと円錐交差する現象を始めて発見した。

第3章 OCS の内殻共鳴光電子ダイナミクス

光電子スペクトルでは、一電子準位に対応する主線に加え、電子相関や脱励起の効果で shake-up 状態等のサテライト構造が多く観測される。入射光のエネルギーを内殻励起状態に共鳴させると、特定のサテライトが強調されたり、非共鳴では観測されない禁制のサテライトが観測されたりする。イオウ 2p 内殻励起での共鳴光電子スペクトルでは、2p 電子を含む交換相互作用とスピン軌道相互作用が同程度 (1~2 eV) である為に、中間状態である内殻励起状態に於いて一重項と三重項が混合し、イオン化終状態では、スピン禁制の四重項状態が二重項状態と併せて観測され得る。この研究で、OCS 分子のイオウ 2p \rightarrow 4 π^* 共鳴で光電子スペクトルを測定したところ、スピン禁制四重項状態 $^4\Pi$ 状態や、対称性禁制の $^2\Phi$ 状態が観測された。また、これらのサテライトの強度則を調べる為に、内殻励起中間状態からの Auger 様二電子過程の行列要素を解析的に求めて議論している。

第4章 レーザー励起分子の光電子分光の為の装置開発

中性の電子励起状態やラジカル等の不安定種からのイオン化の信号は、通常基底状態からイオン化の信号に埋もれてしまい一般に検出が困難である。近年、二次元検出器の利用により、電子分光器の検出効率が飛躍的に改善され、強度の小さい状態も効率的に検出することが可能になってきた。そこで、本研究では、高効率・高分解能な半球型電子分光器 (SES200) を改造し、微弱で時間構造を持った信号を捕まえる方法を開発して、レーザー励起分子やラジカル等の光電子分光を可能にするシステムを開発し、試行実験を行った。具体的には近紫外領域の色素レーザーの第二高調波を用いて、電子励起・解離した分子を、ECR タイプの He 光源を用いてイオン化し、レーザーパルスに同期したゲートを組み込んだ、

検出器を用いて、レーザー照射後 1 μ sec の間だけの信号を検出する方法である。今後は、放射光軟 X 線による光電子分光への展開を考えている。

論文審査結果の要旨

最近の放射光源の進歩により、軟 X 線を利用した高分解能分光による価電子状態の研究が盛んになってきたが、まだ、あまり価電子状態の電子構造やダイナミクスの全体像についての理解が進んでいない。そこで、益田周防海君は終状態となる価電子状態から見ると中間状態となる内殻励起状態の電子構造の詳細を調べるとともに、その中間状態の特性が価電子終状態にどのように反映されるかについて明らかにすべく博士論文の研究を行った。博士論文は 5 章と付記からなっており、その主要部分はずでに国際論文雑誌に 2 報発表されている。論文は第 1 章の研究背景に続き、第 2 章では軟 X 線吸収による分子の内殻励起状態に於ける価電子構造、第 3 章ではスピン軌道相互作用の強い内殻励起状態を中間状態とする共鳴価電子イオン化状態、第 4 章ではレーザー励起分子を真空紫外光で価電子イオン化する実験手法、についての実験成果をまとめている。さらに、第 5 章で全体をまとめ、今後の研究の展開を提案し、さらに、付記として実験の解釈に使った励起状態に関する R 行列法や量子欠損理論についても説明している。

第 2 章では窒素とアセチレンをとりあげ、平行遷移と垂直遷移を分離した内殻励起スペクトルの Rydberg 帯の帰属を行い、量子欠損理論に基づいて項値を外挿して、収束先を精度良く決定した。その結果、これらの分子の窒素 1s 軌道、炭素 1s 軌道の内殻準位はひとつでなく、反転対称操作に対し対称と反対称の状態が非常に小さなエネルギー差で存在することを明らかにした。また、各 Rydberg 系列の強度変化を調べた結果、アセチレンの 3s Rydberg 状態と帰属された状態に強度異常を見つけた。スペクトルの詳細な解析の結果、C-H 反結合性 s 型価電子軌道への励起状態の存在を明らかにし、この反結合性 s 型励起状態が、Rydberg 状態に摂動を与えて C-H 伸縮振動を励起すること、変角振動と振電相互作用して反結合性 p 型励起状態と混ざること、そのため分子軸方向に解離するはずの反結合性 s 型励起状態が分子軸と垂直方向にも解離すること、を初めて明らかにした。

第 3 章ではスピン 1 重項基底状態にある OCS 分子において、イオウ 2p 電子が反結合性 p 型励起状態に励起した内殻励起状態を中間状態とする価電子イオン化状態を実験的に詳しく調べた。その結果、通常の光電子スペクトルで観測される 2 重項イオン化状態に加えて、4 重項イオン化状態の存在を見つけた。これは中間状態である内殻励起状態において、スピン軌道相互作用により 1 重項と 3 重項状態が混合するためである。この手法は、通常の光電子分光法と同じ 1 光子イオン化でありながら、閉殻 1 重項分子から 3 つのスピンの平行になった 4 重項スピン禁制状態にイオン化できるユニークな実験手法である。第 4 章では異なるアプローチとしてレーザー励起分子に対する光電子分光法を開拓するために、パルスレーザー同期のゲート付き電子検出システムの開発とそれを使った試行実験の結果について報告している。

このように益田君は軟 X 線吸収で生じる内殻励起状態についての詳しい電子構造の知見を基礎に 1 光子イオン化スピン禁制光電子分光を新たに開発したり、2 重共鳴実験手法を開発したりして、価電子ダイナミクスを明らかにするための新たな軟 X 線分光研究を進めており、その成果は今後、この分野の進歩に大きく貢献するものと判断された。よって、益田君の論文は博士論文に値するものであると審査委員全員が結論した。