

氏 名 服 部 秀 男

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第44号

学位授与の日付 平成9年9月30日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 題 目 Studies of superexcited states of acetylene
by using photoelectron spectroscopy with
synchrotron radiation

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 中村 宏樹
教 授 齋藤 修二
助 教 授 見附 孝一郎
助 教 授 木下 豊彦
助 教 授 鵜飼 正敏（東京農工大学）

論文内容の要旨

分子は極端紫外領域に大部分の振動子強度を持つので、ここでの光イオン化、光解離および種々のエネルギー失活過程の研究は分子科学において非常に重要である。イオン化や解離の連続状態と超励起状態が互いに強く相互作用を及ぼしあっていることがこの領域の特徴であり、したがって、超励起状態の存在は極端紫外励起過程に決定的な影響を与えている。それにもかかわらず、現在得られている知識は十分とは言えない。特に多原子分子の超励起状態の情報はまだ大いに不足している。

超励起分子の崩壊チャンネルは非常に多岐にわたるが、支配的な過程は自動イオン化である。この現象は超励起状態とイオン化連続状態の間の電子的結合によって起こり、生成するイオンの内部状態は、超励起状態の性質（ポテンシャルエネルギー曲面の形状、自動イオン化に対する寿命など）に密接に関係している。この観点から、エネルギー可変の励起光源を用いて、光電子をエネルギー分析することは、超励起状態の分光学や動力学的研究に特に有効である。本研究では、放射光を励起光源とした光電子分光によって、多原子分子の超励起状態の特質を調べることを目的とした。

本研究目的を遂行するため、著者は、分子科学研究所の極端紫外光実験施設で供給される放射光を利用した光電子分光装置を新たに製作した。励起エネルギー可変の利点を生かし、(1) 超励起状態に共鳴したエネルギーでの光電子分光、および(2) イオン振電準位を固定しイオン化収率の励起エネルギー依存性を測定するCIS分光法を可能にした。また、光強度がレーザー等に比べて弱いという放射光の欠点を補うために、電子の多チャンネル検出システムを導入した。これによって、(3) 励起エネルギーとイオン化エネルギーの関数として光電子収量を測定する2次元光電子分光を実現した。著者は、これらの手法を用いて、基本的な多原子分子であるアセチレンの、13.3eV近傍に存在する超励起状態に関する研究を行った。実験に用いた装置とその性能および実験手順が、第2章に記述されている。

アセチレンの光イオン化断面積曲線には、13.3および15.5eV付近に幅広い極大がある。特に、13.3eVの極大の起源をめぐって、多数の実験的および理論的研究がなされ、いくつかの妥当な解釈が提案されたが、本研究の開始時点ではまだ解決に至っていなかった。13.3eVの光イオン化で生成するイオンの振動分布を解析することにより、自動イオン化に関与する超励起状態の電子状態やポテンシャルエネルギー曲面の形状を推定し、かつ13.3eVの極大に結論的な解釈を与えることが可能であると考えられる。

3章では、上記の予測のもとに、13.3eV付近での光電子スペクトルを測定した（分解能60meV）。光吸収極大12.8~14.0eVの領域で得られる光電子スペクトルの $(1\pi_u)^{-1}$ バンド（イオンの電子基底状態）には、0.38eVの間隔の2つの振動プログレッションが0.22eVずれた位置に観測された。これらのプログレッションは、HeI光電子スペクトルには現れない。したがって、何らかの自動イオン化によって強い振動励起が起こったものと考えられる。アセチレン重水素置換体について同様の実験を行い、同位体置換による振動間隔の変化を解析した結果、 $C_2H_2^+(X^2\Pi_u)$ のC-H対称伸縮振動(ν_1 モード)が強く励起されていることが判明した。次に ν_1 モードの3量子励起に帰属される振動準位($\nu_1=3$)にイオン終状態を固定し、CIS法でイオン化収率の励起エネルギー依存性を測定した。CISスペクトルには13.3eVを中

心とした幅広い極大が存在し、さらにこの極大が2系列の振動プログレッション(0.19eV間隔)によって構成されていることが分かった。これらのプログレッションは超励起状態の振動構造であると考えられる。以上の結果から、13.3eVの極大の起源である超励起状態は分子あるいはイオン基底状態より大きなC-H平衡核間距離を持ち、かつ、C-H結合距離が変化できる時間スケール内では自動イオン化せずに生き残っていることが明らかとなった。以前の理論計算に基づいて、束縛型の価電子励起状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ がもっとも妥当な候補であると結論できた。

3章の研究を更に発展させ、13.3eV近傍で2次元光電子分光を行った結果が4章に記述されている。この方法によって、測定範囲内の全ての励起エネルギーでの光電子スペクトルおよび全ての振動準位に対するCISスペクトルを容易に得ることができる。2次元光電子スペクトルから再構成された $(v_1, v_2) = (3, 0), (3, 1), (4, 0), (4, 1)$ 振動準位(v_2 はC-C伸縮振動)のCISスペクトルにも、3章において観測されたものと同様のプログレッションが認められた。さらに、 $(3, 0)$ と $(4, 0)$ 準位もしくは $(3, 1)$ と $(4, 1)$ 準位のCISスペクトルを比較し、プログレッション中のピーク位置に20meV程度のずれを検出した。もし $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ 状態が、C-H対称伸縮振動の振動周期より十分に長い自動イオン化寿命を持つと仮定すると、上記のピークのずれは説明することができない。このような現象は共鳴性電子散乱過程についてHerzenbergが提唱した『ブーメランモデル』との類推から合理的に解釈される。すなわち、CISスペクトルに見られる特徴は、 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ 状態の自動イオン化寿命とC-H対称伸縮振動の周期がほぼ等しいことに起因していると結論した。

5章では、さらに高い分解能で1次元および2次元光電子スペクトルを測定し、 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ 状態およびイオン $C_2H_2^+[(3\sigma_g)^{-1}A^2\Sigma_g^+]$ に収斂するリドベルグ状態の自動イオン化に関して、詳細な議論が展開されている。13.3eV近傍の $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ 状態の自動イオン化では、終状態 $C_2H_2^+(X^2\Pi_u)$ の v_1 および v_2 モードが励起されるのに対し、励起エネルギー14.0-14.2eVに存在するリドベルグ状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\pi_u)^1$ の自動イオン化では v_1, v_2 に加えてトランス変角振動 v_4 の強い励起が引き起こされる。一方、2次元光電子スペクトルには、励起エネルギー 13.8 ± 0.1 eVに不連続なイオン振動分布が観測された。13.82eVに励起光を固定し高分解能(30meV)の光電子スペクトルを測定したところ、イオン振動分布は、 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\pi_u)^1$ 状態の自動イオン化の場合の分布と良い一致を示した。コアイオンモデルを考慮して、さらに、報告されている理論計算に基づき、著者は13.8eV付近にリドベルグ状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ が存在すると結論した。この状態は現在まで他の手法では観測されていない。また、複数のイオン振動準位を選び、それらのCISスペクトルの形状を比較・検討することにより、価電子励起状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ とリドベルグ状態 $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ のポテンシャルエネルギー曲面が、初期励起のフランク-コンドン領域内で擬交差していると推定した。

以上のとおり、著者は放射光を励起光源とする気相光電子分光装置を開発し、アセチレンの光電子スペクトルの結果から13.3-14.2eV付近に存在する3種類の超励起状態を帰属しその自動イオン化の機構を解明した。本研究の成果は、これまで不明な点が多かった超励起分子の動力的過程の研究に対して、放射光を用いた光電子分光法が極めて有効であることを実証するものである。

論文の審査結果の要旨

本学位論文は、アセチレン分子の光イオン化効率曲線の13.3eV付近に現れる幅広い極大の源となっている超励起状態を明らかにし、しかもその自動イオン化機構を解明して長い間に亘る議論に決着をつけたものである。

本研究では分子科学研究所の極端紫外光実験施設の放射光を利用した実験研究であるが、まず放射光源の特性を生かした光電子分光装置の開発を行っている。特に、イオンの振動準位を固定してイオン化収率の励起エネルギー依存性を測るCIS(Constant-ionic-state)装置、多チャンネル電子検出システム、及び2次元光電子分光装置の開発は特筆に値する。

まず、60meVの分解能で13.3eV付近の光電子スペクトルを観測し、2系列の振動プログレッションが存在する事や生成イオン $C_2H_2^+(X^2\Pi_u)$ の ν_1 (C-H対称伸縮振動)モードが強く励起されている事などを見出し、中間状態としての超励起状態が大きいC-H平衡核間距離を有ししかもその振動周期と同程度の自動イオン化寿命を有する $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ 状態である事を突きとめた。

次に、2次元光電子分光を実施し興味あるエネルギー領域全域に亘る光電子スペクトル及び ν_1 が4以下の全振動準位に対するCISスペクトルを測定し、やはり振動プログレッションを観測するとともに、 ν_1 の値によってCISスペクトルのピークにずれがある事を見出した。後者については、電子・分子散乱で生成される共鳴負イオン状態の自動電子脱離に関するブーメランモデルで同様に説明出来る事を示した。

更に、高分解能2次元光電子分光によって、電子励起したイオン $C_2H_2^+(A^2\Sigma_g^+)$ に収束するリュードベリー型の第一種超励起状態が2つ近くにある事を確認した。1つは14.0~14.2eV付近にある $(3\sigma_g)^{-1}(3p\pi_u)^1$ で ν_1 に加えてトランス変角振動 ν_4 が励起したもので、もう1つは13.8eV付近の $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ 状態である。後者については上記 $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ 状態との擬似交差を介しての強い相互作用がある事をも明確にした。

以上述べた通り、3種類の超励起状態が幅広い極大の源であると初めて明確に同定し、しかもそれらの自動イオン化機構を明らかにして長年に亘る議論に決着をつけた。更に、開発した手法は今後多原子分子の超励起状態の研究に有効に活用出来る物であり、その意味でも本研究の意義は大きい。既に、権威ある欧文雑誌に3報の論文が発表されており、これらを総合的に判断して、本論文は論文博士としての学位授与の対象として十分資格を有すると判断する。

審査委員会に於いては、本論文の発表を行わせ、その内容及び関連する基礎的知識等について試問を行った。発表は研究の目的、手法及び結果の解析と解釈について明解になされた。また関連分野についての理解及び基礎知識に関しても十分に合格水準以上であると判断された。公開発表会における発表も十分良いものであった。また、本論文は英語で書かれており、英語力についても合格水準以上の学力を有するものと判断された。