

氏 名 新 倉 弘 倫

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第447号

学位授与の日付 平成12年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Photodissociation and Photoionization Dynamics in
the Extreme Ultraviolet Region Studied by
Synchrotron
Radiation-Laser Combination Techniques

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 宇理須 恆雄
教 授 藤井 正明
助 教 授 鈴木 俊法
助 教 授 見附 孝一郎
教 授 永田 敬 (東京大学)

論文内容の要旨

極端紫外領域に存在する気体分子の超励起状態は、イオン化および解離という二つの異なる緩和過程が競合する励起状態として、その理論的および実験的取り扱いに興味を持たれている。ところが、放射光のみを光源とした実験では、超励起状態から生成したイオンまたは解離分子の内部状態分布、特に回転分布を測定することは困難であった。本研究では、レーザー誘起蛍光励起スペクトル法(LIF法)、レーザー多光子イオン化法(REMPI法)を用いて、放射光励起によって生成したイオン、解離イオン、中性解離種の内部状態分布を直接測定することを試みた。第2章にLIF法による測定装置系の開発について、第3章にLIF法によって測定された結果について、第4章ではREMPI法による中性解離種の検出実験について議論した。

第2章 放射光励起で生成したイオンのレーザー誘起蛍光励起スペクトル法による測定法の開発。

放射光とレーザーの併用実験が困難な理由の一つに、放射光で生成する解離種やイオンの数密度が少ないことがあげられる。そこで、最適な実験条件を選ぶために、窒素分子を放射光励起でイオン化し、それをLIF法で検出する場合について、最終的に得られる信号係数(Counts per second; cps)を見積もった。その結果、励起光源としてUVSORの分光されたアンジュレーター光(BL3A2)を使用し、アルゴンイオンレーザー励起のチタンサファイアレーザーの二倍波を検出光源として使用する場合、2-3 cpsの信号が得られると見積もられた。実際に測定したところ、同程度の数の信号が得られた。次に、生成するイオンの数密度を増大させるため、イオントラップを使用した。その結果、140倍の信号の増大がみられた。

第3章 レーザー誘起蛍光励起スペクトル法によるイオン、解離イオンの回転分布の測定。

3-1 窒素分子から生成した窒素イオン $\{N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)\}$ の回転分布の測定。

放射光励起によって窒素分子から生成した窒素イオン $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0, N)$ のLIFスペクトルを図1(a)に示す。放射光のエネルギー($E_{SR} = 15.983$ eV)を $N_2^+(A^2\Pi)$ に収斂するリドベルグ準位 $4d\sigma_g^{-1}\Pi_u$ の励起エネルギーに合わせてある。 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0, N') \leftarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0, N)$ の遷移に対応するP枝およびR枝が観測され、特にR枝では、核スピン重率の違いによる回転準位の強度交代がはっきりと観測された。従来の光電子分光法と比較して、一桁以上高分解能で測定することが可能になった。

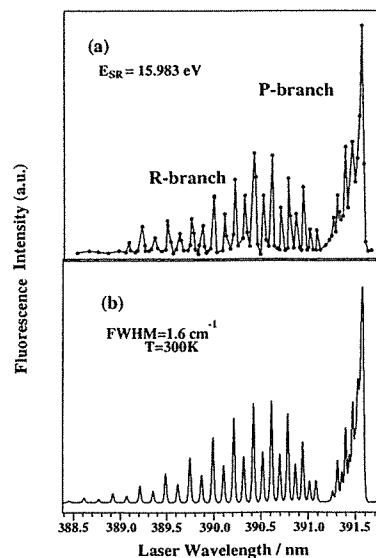


図1 N_2 から生成した N_2^+ のLIFスペクトル。(a)は実測、(b)は計算による。

3-2 窒素分子から放射光励起によって生成した $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0, 1)$ の効率曲線の測定。

検出用レーザーの波長を、 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0) \leftarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ および $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=1) \leftarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=1)$ 遷移に固定して、それぞれ放射光の励起エネルギーを掃引することで、 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$ および $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=1)$ の生成効率曲線を測定した(図2)。図中のスペクトルの構造は、 $N_2^+(A^2\Pi_u)$ に収斂するリドベルグ準位であると同定された。771.7Åに位置するリドベルグ準位の $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=1)$ の生成効率が、他のリドベルグ準位に比べて大きいことが観測された。

3-3 亜酸化窒素(N_2O)から生成した窒素イオン $\{N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)\}$ の回転分布の測定。

放射光励起によって N_2O から生成した $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ の LIF スペクトルを図3に示す。放射光のエネルギー($E_{SR}=18.556$ eV)を $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ に収斂する $N_2O^{**}(3d\pi)$ リドベルグ準位の励起エネルギーに合わせてある。検出された $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ は、直接イオン化過程または $N_2O^{**}(3d\pi) \rightarrow N_2O^+(B^2\Pi) + e^-$ という自動イオン化過程を経て生成した $N_2O^+(B^2\Pi)$ から、 $N_2O^+(B^2\Pi) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P)$ という解離過程によって生成したものと考えられる。回転線の理論的な強度分布と検出用レーザーの波長分解能($FWHM = 11$ cm^{-1}) から様々な回転温度における理論スペクトルを求めた。これを実測のスペクトルと比較することで $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ の回転温度は 200 - 250 K と見積もられた。図3の線は、回転温度を 220 K として計算された理論スペクトルである。親分子である N_2O の回転温度は室温 (300 K) であることから、解離に際してイオン解離種 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ の回転温度が低下することがわかった。

$N_2O^+(B^2\Pi) \rightarrow N_2^+ + O$ の解離過程において放出されるエネルギーは、解離限界、励起エネルギー、放出される電子の運動エネルギーと N_2O^+ の解離前の回転エネルギー(300 K, 約 200 cm^{-1}) から約 $3200 - 10500$ cm^{-1} と見積もられた。観測された $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ の回転エネルギーを約 150 cm^{-1} (220 K) であるとするれば、解離過程で放出されたエネルギーのうちのおよそ 2 - 5% しか $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ の回転エネルギーに分配されていないことになる。3原子分子の解離に関して、Impulsive Model を仮定した解析から、 $N_2O^+(B^2\Pi)$ の結合角は、 $130-180^\circ$ の範囲であることがわかった。

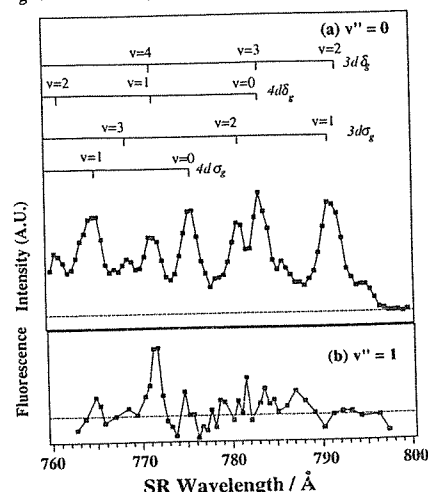


図2 (a) $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$, (b) $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=1)$ の収量曲線。

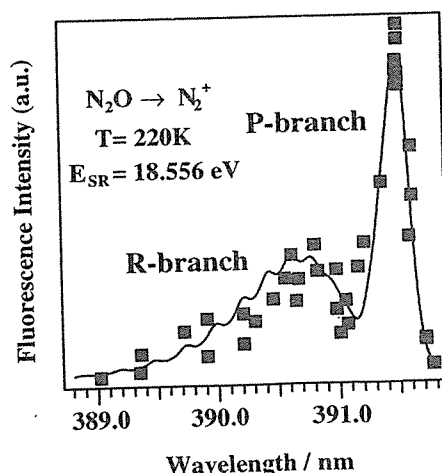


図3 N_2O から生成した N_2^+ の LIF スペクトル。

第4章 放射光によって生成した中性解離種のレーザー共鳴多光子イオン化(法による検出。

エキシマー励起色素レーザーを用いたレーザー2光子共鳴1光子イオン化法によって、放射光励起によって生成した中性解離種を測定する装置系を開発した。実験に先立って、信号計数率の計算を行い、最適な実験条件を選んだ。硫化カルボニルから生成した中性硫黄原子の REMPI スペクトルを測定することに成功した。

まとめ

本研究の特色は、従来、放射光を光源として研究されてきた極端紫外領域における気相分子の光イオン化・光解離等の研究に、レーザーを併用した点にある。知る限りでは、気相分子本研究によって放射光励起によって生成した解離種を REMPI 法、LIF 法によって検出した例は過去になく、極端紫外領域の気相動力学研究に新しい方法論を示したものである。

論文の審査結果の要旨

本研究では、レーザー誘起蛍光励起スペクトル法 (LIF 法)、共鳴励起多光子イオン化法 (REMPI 法) を用いて、放射光励起 (10-30eV) によって生成したイオン、解離イオン、中性解離種を直接検出し、レーザーの優れた波長分解能を利用して、それらの振動回転分布を測定した。

第一章で序論を、第二章では、測定装置系の開発について述べている。窒素分子を放射光励起でイオン化し、それを LIF で検出する場合について、最終的に得られる信号計数を見積もり、アンジュレータからの分光放射光による励起とアルゴンイオンレーザー励起のチタンサファイアレーザーの二倍波を検出光源とした場合について、実験と計算の良い一致を得た。また、生成イオン種密度が非常に少ないと言うこの手法の問題点を改善するため、イオントラップを併用する実験装置を開発し約 140 倍の信号強度の増大を得た。第三章では、実際に得られた SR-LIF の結果 3 件について述べている。3-1 として放射光励起によって窒素分子から生成した窒素イオン N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$) の LIF スペクトルを測定し、従来の光電子分光法と比較して、一桁以上高分解能で測定できることを示した。3-2 では、窒素分子から放射光励起によって生成した N_2^+ について $v=0, 1$ の生成効率曲線を励起放射光の波長を走引して測定し、 $v=1$ について 771A に位置するリドベルグ準位で生成効率が他のリドベルグ準位と比べて格段に大きいことを見出した。この結果はフランクコンドン因子の大小関係で矛盾なく説明された。また、3-3 では、 N_2O から放射光励起により生成した窒素イオンの回転分布の測定を行い、220K の低い回転温度値を得た。解離過程で放出されたエネルギーのうちのおよそ 2% しか N_2^+ の回転エネルギーに分配されていないことを意味する。 N_2O^+ の解離に際しての結合角を impulsive モデルに基づく計算によって推定した。第 4 章では、OCS の放射光励起によって生成した中性解離種 S の、エキシマーレーザー励起色素レーザーを用いた REMPI による検出について述べている。また、まとめの章において、本研究が、これまで放射光励起によってのみ研究されてきた気相分子の光イオン化や光解離の研究分野にはじめてレーザーを併用する新しい実験手法を実現したものであることから、この成功をもとに今後どのような新しい研究領域が開けるかについて言及している。

本論文は、放射光励起によって生成した解離種を REMPI 法や LIF 法で検出することに初めて成功し、新しい研究領域を開拓するに至っている。学問的に高い水準の論文であると判定される。よって、審査委員会は出願論文が博士 (理学) の学位授与に値すると全員一致で判定した。

新倉弘倫氏の博士論文に関し、研究の独創性、専門分野ならびに基礎となる関連分野の学識を口述により試験した。放射光励起によって生成した解離種を REMPI 法や LIF 法で検出することに初めて成功し、新しい研究領域を開拓するに至っている。学問的に高い水準の論文であると判定される。かなり難しいと予測されていた実験を成功させていることから、氏の基礎学力と実験能力が非常に高いレベルであると判断される。口述試験における質問にも的確に答えることができた。論文は的確な英語で記述されており、語学力も問題ないと判断した。

総じて、博士 (理学) の学位を授与するに値するものと全員一致で判定した。