

氏 名 足 立 純 一

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第35号

学位授与の日付 平成9年3月24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 簡単な分子の内殻励起状態と解離ダイナミクス

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 花崎 一郎
教 授 小杉 信博
助 教 授 松本 吉泰
助 教 授 鈴木 俊法
助 教 授 江幡 孝之（東北大学）

近年の軟X線分光技術の進展により、多原子分子の内殻励起においても振電状態を分離したスペクトルを得ることができるようになってきた。しかし、高分解能で測定した内殻励起スペクトルに現れる振電構造の起源は完全に理解されているわけではない。そこで本研究では、放射光の利点である高い直線偏光性と波長可変性を活用し、気相中にあるN₂OおよびCO₂, OCS, CS₂, C₂H₂, SO₂, C₄H₄S分子の高分解能の角度分解イオン収量スペクトルを測定し、内殻励起された小さい分子の電子構造と解離動力学を詳細に研究した。また、角度分解光イオン-光イオン同時計測法を新たに開発し、N₂O分子の解離動力学を検討した。

第Ⅲ章では、角度分解イオン収量スペクトルを測定し、直線分子であるN₂O分子(N_{1s}-N_c-0)の酸素および窒素1s励起状態に関して議論した。角度分解イオン収量分光はaxial recoil機構に基づいている。一般的な分子の回転周期より非常に短い時間内に、内殻励起後の解離イオン放出過程は起こる。したがって、解離イオンは光吸収過程における分子配向・対称性の情報を持っている。平行遷移($\Delta \Lambda = 0$)に関して解離イオンは励起光の電気ベクトルに対して0°方向に観測されるはずであり、垂直遷移($\Delta \Lambda = \pm 1$)に関して解離イオンは90°方向に観測されるはずである。したしながら、N₂O分子の1s→ π^* 励起後に放出される解離イオンは、励起光の電気ベクトルに対して90°方向だけでなく、0°方向にも観測された。言い換えれば、 π^* 励起後の解離イオン放出では、 Π 励起の対称性の情報を一部失っている。これは、直線分子の π^* 励起状態におけるRenner-Teller効果により、変角振動が強く励起され、放出される解離イオンの角度分布に影響するためである。一方、1s→Rydberg励起に関しては、励起状態における σ および Π 対称性を直接反映した角度分布となることが明らかになった。O1sおよびN₁(末端窒素)1s→ $ns\sigma$ Rydberg系列のスペクトル構造は異常な振る舞いを示し、系列の強度は比較的強く、さらに $n=4$ の $ns\sigma$ Rydbergピークが最も強い。これは、擬似的に中心対称性を有する $8\sigma^*(\sigma, \pi)$ 軌道への励起状態がイオン化しきい値以下に存在し、Rydberg-原子価性混合が起こるためであることを明らかにした。

第Ⅳ章では、N₂O分子のN1s→ π^* 励起状態後の解離イオン放出に注目し、解離ダイナミクスを検討した。1つの分子から放出される解離イオンの角度相関を直接的に観測する手法として、角度分解光イオン-光イオン同時計測法を開発し、N₂O分子の内殻励起およびイオン化後の解離ダイナミクスの研究に適用した。その結果により、N_c(中心窒素)1sから π^* 軌道へ励起した状態における変角振動挙動は、N₁1sから π^* 軌道へ励起した状態よりも、強く励起されていることが示された。これは、N_c1s→ π^* 励起における安定結合角は、N₁1s→ π^* 励起におけるそれよりも小さいとする計算結果と矛盾していない。

第Ⅴ章では、高分解能の角度分解イオン収量スペクトルを測定することにより、CO₂分子のCl1s→Rydberg励起状態に関する研究を行った。光学禁制である3s σ_g Rydberg励起に基づく解離イオンが励起光の電気ベクトルに対し主に90°方向に観測されたことから3s σ_g Rydberg励起状態は主に変角振動を通じて π^* 励起状態から強度を得ていることがわかった。また、4s σ_g Rydberg励起に基づくピークは0°と90°方向の双方に観測されたが、これらのピーク形状は異なっている。3s σ_g Rydberg励起状態の場合と異なり、 Σ_g^+ 性を持つ電子状態からも逆対称伸縮振動を通じて強度を得ている可能性が高いことがわかった。4s σ_g

Rydbergピークにおいて反対称伸縮モードの結合が相対的に増大している原因は、おそらく $4s\sigma_g$ Rydberg状態が強度を貸し得る Σ_u^+ 対称性を持つ状態に近づき、 π^* 共鳴状態から遠ざかっているためである。

第VI章では、 CS_2 およびOCS, CO_2 分子の $Cl s \rightarrow \pi^*$ 励起状態に関して議論する。 ν_1 および ν_2, ν_3 モードの振動間隔に関して予測される値に基づき、 π^* ピークの形状を解析することにより強く励起されている振動モードを明らかにした。その結果、これらの直線分子の π^* 軌道に関して、C-O結合間で強い反結合性を持ち、C-S結合間では反結合性が弱いことが明らかになった。 π^* ピークの低エネルギー側の半値半幅は、 CS_2, OCS, CO_2 分子の順に大きくなっている。この結果は、面内 π^* 励起状態におけるRenner-Teller効果による安定化エネルギーがこの順に大きいことを示している。また、 $Cl s \rightarrow \pi^*$ 励起後の解離イオンは 90° 方向だけでなく、 0° 方向にも観測される。 0° 方向に観測されるイオン収量は CS_2, OCS, CO_2 分子の π^* 励起の順に多くなる。これは、Renner-Teller効果の強さの違いにより π^* 励起状態で異なる変角振動励起状態の分布を持つためである。

第VII章では、角度分解イオン収量法の適用分子を直線4原子分子である C_2H_2 分子に拡張した研究を示す。等電子系分子である N_2 および CO 分子と比較することによりRydberg-原子価性混合の問題も検討した。これまで、等電子系分子の内殻励起スペクトルはよく似た形状を示すことが受け入れられてきたが、詳細を検討すると C_2H_2 分子の $Cl s \rightarrow 3s$ および $3p$ Rydberg励起に基づくピーク形状は N_2 および CO 分子のものとは異なることがわかった。これは、 $3\sigma_u^*$ および $4\sigma_g^*$ 原子価性軌道への励起状態がイオン化しきい値以下に存在し、Rydberg-原子価性混合が起きているためである。 0° 方向に観測されている $3s\sigma_g$ Rydbergピークの 0.2 eV高エネルギー側には、 90° 方向のイオン収量にピークが観測される。 $3s\sigma_g$ Rydbergピークは許容であるが、 π^* 励起状態と振電結合することにより 90° 方向にピークが観測されている可能性がある。

第三章から第七章までに、直線分子を対象として角度分解イオン収量法による励起電子状態の対称性の議論が可能であることが示すことができた。第七章では基底状態において屈曲した安定構造を持つ SO_2 分子を対象とし、角度分解イオン収量スペクトルを測定することにより電子状態の対称性を識別可能であるかどうかについて検討した。イオン検出器の前段にかけた阻止電場に依存して、解離イオン放出の異方性パラメータが変化することが観測された。比較的大きな運動エネルギーを持って放出される解離イオンの多くは 0^+ イオンである。 0^+ イオンの角度分布は励起電子状態の対称性を反映することに基づき、 SO_2 分子 $Sl s \rightarrow 9a_1^*$ と $6b_2^*$ 原子価性励起状態を実験的に識別できる。

第IX章では、角度分解イオン収量法を5員環平面分子であるチオフェン(C_4H_4S)分子に拡張した。平面分子に対しては、面外に励起及極子モーメントを持つ遷移と面内に持つ遷移を分離でき、気相中の C_4H_4S 分子の $Sl s \rightarrow 4b_1^*(\pi^*)$ と $8b_2^*(\sigma^*)$ 原子価性励起状態を実験的に識別することができた。しかし、角度分解イオン収量スペクトルの結果からは、面内遷移である 1A_1 と 1B_2 励起状態の識別を行うことができない。

審査結果の要旨

本学位論文に述べられた研究は放射光を用いて内殻励起分子をつくり、その励起状態の性質をあきらかにすることを目的として行われたものである。気相において、 N_2O 分子を内殻励起すると、主としてAuger過程により電子を放出し解離する。解離イオンの収量スペクトルを励起光の偏光に対して垂直および平行の方向から測定し、この結果から最初に励起されたリドベルグ状態などの性質を議論した。とくに、 N_2O のような直線3原子分子において、 $1s \rightarrow \pi^*$ の励起をおこなったとき、分子軸方向に垂直な方向に生成物イオンが現れる場合が見出され、これは π 型の縮重した励起状態においてRenner-Teller効果が働き、変角振動が重要な役割を果たすためであるとの解釈を提出した。一方、リドベルグ状態ではこのような変角振動の寄与はみられない。また、収量スペクトルの振電構造を垂直、平行両遷移に対してしらべ、酸素原子の $1s$ および末端の窒素原子の $1s$ 軌道から $ns\sigma$ リドベルグ系列への励起では、その強度分布の異常性から、励起状態によってはリドベルグ状態に原子価励起状態が混ざり込んでいる場合があることを見出した。 CO_2 分子についても同様に、変角振動が寄与する場合のあることを見出したほか、変角振動や逆対称伸縮振動をつうじて強度を得ている遷移があることを見出した。

さらに、 N_2O 分子がAuger過程により2個のイオン生成物を生ずるような場合について、著者はイオン-イオン相関を角度の関数として測定するため、角度分解光イオン-光イオン同時計測法をあらたに開発して研究をおこなった。その結果、変角振動の寄与が、中心の窒素原子の $1s$ から π^* への励起において、末端の窒素原子の $1s$ から π^* への励起におけるよりも大きいことを見出した。この結果は励起状態の安定構造を理論的に計算した結果、前者の方が直線構造からのずれが大きい、という結果と定性的に一致する。

著者はこのほかに、 OCS 、 CS_2 のような直線3原子分子、 SO_2 のような曲がった3原子分子、さらに、 C_2H_2 や C_4H_4S のような、より原子数の大きい分子についても同様の測定を行い、それぞれ興味深い結果を得ている。博士論文はこれらの内容を詳細かつ整然と記述したもので、実験方法の説明、実験結果の提示、結果の議論、いずれについても充分納得できるものに仕上がっている。学位を与えるに十分な研究内容である、という点で審査員全員の意見が一致した。

また、口述試験においては、本人が学位論文に述べられた研究の一部について発表をおこない、これに対し、審査委員が適宜質問をおこない、さらに、本人の基礎学力を認定するための質疑応答をおこなうという形式で、約2時間半をかけておこなわれた。本人の発表は学位論文の中心をなしている、 N_2O および CO_2 についての角度依存イオン収量測定、および前者についての角度分解光イオン-光イオン同時測定の結果を中心におこなわれた。質疑応答の結果より、実験手法、解析方法、などについての本人の理解は充分であり、またここで扱われたテーマの意義、従来の研究との関連等についても適切な説明がおこなわれた。このほか、論文内容に関連した一般的な学力も十分であると認定された。また、本論文は日本語で書かれているが、添付された英文要旨および雑誌に投稿された論文等から見て、本人は英語に関して十分な語学力をもっていると認定された。なお、公開発表における発表、質問に対する応答にもなんら問題はなかった。