

簡単な分子の内殻励起状態と 解離ダイナミクス

足 立 純 一

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
機能分子科学専攻

平成 八 年 度
(1996)

簡単な分子の内殻励起状態と解離ダイナミクス

足立 純 一

平成
八年度
1996

簡単な分子の内殻励起状態と 解離ダイナミクス

足 立 純 一

総合研究大学院大学
数物科学研究科 機能分子科学専攻

目次

第 I 章 序論	1
I - 1. はじめに	2
I - 2. 分子の励起電子状態	3
a. Rydberg 性励起と原子価性励起	3
b. 振電相互作用	6
I - 3. 内殻励起分子に関する研究の背景	8
a. 内殻空孔の局在性	8
b. 内殻励起分子の電子状態と等価内殻近似 (ECM, $Z+1$ 近似)	9
c. 内殻励起分子の脱励起過程	11
d. 内殻励起後の解離ダイナミクス	12
e. 角度分解イオン収量法 (対称性分離分光法)	14
I - 4. 本研究の概観	14
参考文献	17
第 II 章 実験方法	21
II - 1. 角度分解イオン収量法の原理	22
II - 2. 静電偏向式分析器の原理	24
a. 45° 平行平板型静電分析器の原理	27
b. 90° セクター球面型分析器の原理	28
II - 3. 実験装置	29
a. 45° 平行平板型静電分析器	29
b. 90° セクター球面分析器	30
c. 阻止電場型イオン検出器	31
d. ガスノズル	32
II - 4. 実験操作 1 角度分解イオン収量スペクトルの測定	32
a. 汎用実験装置を用いた測定	32
b. 専用実験装置を用いた測定	33
c. 角度分解イオン収量スペクトルのデータ処理	34
II - 5. 実験操作 2 角度分解光イオン光イオン同時計測スペクトルの測定	35

参考文献	37
第 III 章 N_2O 分子の窒素および酸素 K 殻励起スペクトルにおける	
Renner-Teller 効果と Rydberg-原子価性混合 -----	39
III - 1. 序	40
III - 2. 実験および計算方法	41
III - 3. 結果および議論	42
a. $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態	42
b. $\text{O } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起状態	45
c. $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態	48
d. $\text{N } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起状態	51
III - 4. まとめ	54
参考文献および註	56
第 IV 章 N_2O 分子の窒素 K 殻励起およびイオン化後に	
放出される解離イオンの角度相関 -----	58
IV - 1. 序	59
IV - 2. 実験方法	60
IV - 3. 結果および議論	60
IV - 4. まとめ	68
参考文献	70
第 V 章 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow ns\sigma_g$ Rydberg 励起状態における振電相互作用 -----	
	71
V - 1. 序	72
V - 2. 実験方法	73
V - 3. 結果および議論	73
a. $3s\sigma_g$ Rydberg 遷移強度の起源	76
b. $3s\sigma_g$ Rydberg 遷移における振動構造	78
c. $3p\sigma_u$ および $3p\pi_u$ Rydberg 励起状態	79
d. $4s\sigma_g$ Rydberg 励起状態	80
e. より高い Rydberg 励起状態	81

V - 4. まとめ	82
参考文献および註	83
第 VI 章 CS ₂ および OCS, CO ₂ 分子の	
C 1s → π* 励起状態における Renner-Teller 効果	85
VI - 1. 序	86
VI - 2. 実験方法	87
VI - 3. 結果および議論	87
a. CS ₂ 分子	89
b. OCS 分子	92
c. CO ₂ 分子	94
VI - 4. まとめ	96
参考文献および註	98
第 VII 章 C ₂ H ₂ 分子の炭素 K 殻励起スペクトルにおける	
Rydberg-原子価性混合	100
VII - 1. 序	101
VII - 2. 実験方法	102
VII - 3. 結果および議論	103
a. π* 励起状態	105
b. 3sσ _g Rydberg 励起および 3σ _u 原子価性励起状態	106
c. 3pσ _u および 3pπ _u Rydberg 励起状態	108
d. 14 電子系分子の 1s → Rydberg 励起状態の比較	110
e. イオン化しきい値以上の構造	111
VII - 4. まとめ	113
参考文献および註	114
第 VIII 章 SO ₂ 分子の硫黄 K 殻励起状態の対称性	116
VIII - 1. 序	117
VIII - 2. 実験	118
VIII - 3. 結果および議論	118
a. S 1s → 3b ₁ 励起状態	120

第 I 章

序論

I-1. はじめに

軟 X 線領域の光を用いて分子を励起すると、軽元素の内殻電子を励起することができる。分子内の特定原子に局在した励起状態が生成され、そして後続の脱励起過程では内殻の局在性を反映した状態に選択的に遷移する可能性がある。このため、軟 X 線を利用した分子分光学および解離動力学に興味を持たれている。しかし、シンクロトロン放射が実用に供されるまで軟 X 線と呼ばれている 100 eV から 3 keV の全領域にわたる光を発生させることができる適切な光源がなかったため、軟 X 線を用いた研究の分野では明らかにされていない多くの問題を抱えていた。

1960 年代の後期に、INS-SOR グループの中村らは、東京大学原子核研究所の 1.3 GeV 電子シンクロトロンからの放射光を用いて N_2 分子の K 殻吸収スペクトルの測定を行った^[1]。中村らのこの研究は、軟 X 線分子分光の分野における開拓的な仕事である。その後、第 2 世代と呼ばれるシンクロトロン放射専用加速器（電子蓄積リング）の稼動が始まり、軟 X 線を利用した分子分光学も飛躍的に進歩した。

一方でこの時期は、電子分光法の技術的な進歩により、高エネルギー電子線 (1 ~ 5 keV) を用いた電子エネルギー損失法 (electron energy loss spectroscopy; EELS) による高分解能分光^[2,3] が成果を挙げ出した頃でもある。電子線衝撃による内殻スペクトルの測定は、単純な光吸収の測定と比べ技術的に複雑な検出系が必要である。しかし、得られたスペクトルのエネルギー分解能・データの質の両者ともに当時のシンクロトロン放射によるスペクトルを遥かに凌ぐものであった。このため、内殻の吸収スペクトルを測定するには電子線を用いたエネルギー損失法の方が有利であるとさえ思われていた。

80 年代後半に National Synchrotron Light Source において、新しい概念に基づいた Dragon 型と呼ばれる斜入射分光器が Chen らにより開発された。そして 1989 年にこの分光器を用いた N_2 分子の高分解能の内殻吸収スペクトルが発表された^[4]。従来の分解能を凌駕するこの軟 X 線吸収スペクトルの出現は、放射光では分解能が上がらないと思っていた多くの研究者を勇気づけることになった。このスペクトルでは、すでに良く知られていた窒素 1s 軌道から π^* 原子価性軌道への励起以外に、イオン化しきいのごく近傍に多くの Rydberg 状態や 2 電子励起状態が新たに見つかり、さらに分子振動による微細構造も明らかになった。ほぼ同時期に、高エネルギー物理学研究所 Photon Factory では 10-m 斜入射分光器^[5] が、ベルリンシンクロトロン放射施設では SX-700 型分光器^[6] が実用に供され^[7]、振動構造が分離された内殻励起スペクトルが 2 原子分子だけでなく多原子分子に関しても次々と得られるようになっていく^[8-10]。振動構造が分離されたスペクトルにより、分子の内殻励起状態の安定構造の議論^[9,10] が可能になり、Franck-Condon 領域のポテンシャルエネルギー曲面の詳細が明らかになりつつある。さらに、Domke と Kaendler のグループの研究により、振

電相互作用および同位体置換効果の議論が内殻励起状態においても行われている^[10]。また、斜入射分光器の飛躍的な改良に加え、アンジュレータと呼ばれるタイプの高輝度光源（第 3 世代^[11]）が利用できるようになり、分解能以外に光量の面でも大きく改善されつつある。今や特定の分子振動の準位を選択的に励起した上で脱励起過程を調べることも不可能ではなく、いくつかの興味深い実験結果が得られ始めている^[12-14]。

これまでに行われた内殻励起分子の電子構造および後続する脱励起過程・解離過程に関する研究に関する書誌学的編纂が Hitchcock と Mancini によりなされており^[15]、それらのデータは Web^[16]を通じて参照することができる。これらに示されているように非常に多くの内殻励起状態に関する研究が行われているが、個々の分子を取り上げると、その吸収スペクトルの帰属に関してさえも一致した見解が得られていない場合が多い。実験技術の進歩により、励起過程だけでなく脱励起過程や解離ダイナミクスを調べる実験が可能になってきており、まず後続過程の出発点となる内殻励起状態の電子構造の詳細を明らかにすることが要求されている。本研究では、気相中の小さい分子の内殻励起状態の電子構造に注目する。そして、内殻励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲面の形状がその後の解離過程におけるイオン放出の角度分布に影響を与えることも議論する。以下では、まず分子の電子状態を議論する上で重要な 2 つの問題についてこれまでに理解されていることを示し、これらの問題が内殻励起電子状態を研究する際どのように関係してくるのかを示す。次に内殻励起分子を研究する上で、価電子励起状態と異なる特徴的な問題について述べる。そして、これらの問題と関連させながら本研究の全体を概観する。

I - 2. 分子の電子励起状態

分子の励起電子状態の理解を困難にしている理由の 1 つは、多電子系であるというだけでなく核の自由度を持つことが挙げられる。つまり、励起電子状態を理解するためには、その状態におけるポテンシャルエネルギー曲面の理解が必要であり、さらにポテンシャルエネルギー曲面間の相互作用も考慮しなければならない。ここでは、分子の電子励起スペクトルから励起状態の電子構造を考察する上で、重要である 2 つの問題について述べる。1 つは、電子構造を分類するとき重要となる、励起状態が Rydberg 性であるか原子価性であるかという問題である。もう 1 つは、電子状態と振動状態が結合する振電相互作用の問題である。

a. Rydberg 性励起と原子価性励起

分子の励起電子状態を考えると、Rydberg 性状態に対して原子価性状態という区別をすること

がある。分子軌道法に基づくと、分子を構成する原子の原子軌道の線形結合により分子における 1 電子軌道 (linear combination of atomic orbitals - molecular orbital: LCAO-MO) が記述される。安定に存在するほとんどの分子では、このように考えた分子軌道には完全に電子が満たされていない。そこで、仮想的に電子の入っていない空の軌道が存在すると考えることができる。この仮想的な空の分子軌道へ電子が遷移したと記述できる励起状態が、原子価性励起状態である。例えば N_2 分子では、分子軸に対して垂直方向に広がった窒素 2p 軌道が逆位相で結合することにより、空軌道の π^* 軌道が構成される。この π^* 軌道へ電子が励起された状態が、典型的な原子価性励起状態である。一方 Rydberg 性励起状態は、電子は水素原子の電子のように分子のイオン化状態を +1 価のイオン核として感じて運動していると近似される。Rydberg 電子の束縛エネルギーは水素原子の電子と同じく $13.6 n^{*-2} \text{ eV}$ である。ただし、多電子系では有効主量子数 n^* は整数からずれ、そのずれの大きさは量子欠損と呼ばれる。分子の励起電子状態を Rydberg 性状態と原子価性状態とに分類することが困難な場合もあるけれども、励起状態の特徴 (スペクトル強度、エネルギー位置など) を理解することに役立っている。

直線分子や平面分子の π^* 軌道への励起 (イオン化しきい値より 5 ~ 10 eV 程度低エネルギー側に現れる) のように Rydberg 領域から離れたところに出現する原子価性の励起状態以外にも、イオン化しきいのごく近傍に原子価性の励起状態が存在すると予想されることがある。その場合、いろいろな分子の価電子励起について古くから議論されている問題がある^[17-22]。Rydberg 性励起と原子価性励起の 2 つの状態が相互作用しながらそれぞれ存在しているのか、原子価性の励起状態が何らかの原因で広がった性格を帯びて Rydberg 的になり 1 つの状態として存在しているのかという問題である。後者の考えでは、分子軌道法により Rydberg 領域に存在が予想される原子価性状態は存在せず Rydberg 系列により説明される状態だけが存在することになる^[19]。

分子軌道法による電子状態解析の開拓的研究を行った Mulliken により、この問題が取り上げられている^[19,23,24]。Mulliken は、核間距離が変化するにつれて原子価性から Rydberg 性状態へと変化する^[23]を示しており、“Rydbergization” という術語により説明している^[19]。彼は“Rydbergization”を 2 つの型、MO Rydbergization 型と MO-or-state Rydbergization 型に分類することにより多くの分子に関して統一的な理解が得られることを示している。MO Rydbergization 型は、ある励起先の軌道が大きな核間距離で反結合的な LCAO-MO で表現され、小さな核間距離および融合原子種 (UA) では大きな主量子数を持った Rydberg 軌道で記述され、平衡核間距離近傍ではこれらの軌道関数の線形結合で表現される場合である。つまり、この場合には Rydberg 性状態と原子価性状態は独立して存在していない。Mulliken は、原子価性と Rydberg 性とに分類して考えることは恣意的な部分があり、Rydberg 系列から予想される励起状態と分子軌道法から予想される原子価性状態は必ずしも共存するものではないという考えを述べている。例えば、 CH_4 分子のような水素化物

の価電子励起領域の吸収スペクトルでは、原子価性励起状態は Rydberg 性励起状態と区別がつかなくなっていることを示している^[19]。一方、MO-or-state Rydbergization 型は、2 つの透熱 (diabatic) ポテンシャルエネルギー曲面が存在し、ポテンシャルエネルギー曲線の非交差を通じて、小さい核間距離で Rydberg (原子価) 性を示し、大きな核間距離で原子価 (Rydberg) 性状態になる場合である。つまり、この場合には独立した 2 つの状態が存在することになる。これらのことは Franck-Condon 領域だけに注目して議論していたのでは、この問題を統一的に理解することは困難であることを示唆している。

分子の内殻励起状態の研究においても、Schwarz によりこの問題が議論されている^[17]。18 電子系分子 (HCl, H₂S, PH₃, SiH₄) と 18 電子を持つアルゴン原子の 2p 励起領域の吸収スペクトルを比較・議論している。これらの 2p 励起領域に現れる最低励起状態の性質をいくつかの基準 (軌道の形状および節の数・ $\langle r^2 \rangle \cdot d\epsilon / dR$ ・量子欠損 δ など) により解析し、アルゴン原子では Rydberg 性、SiH₄ および PH₃ 分子では Rydberg-原子価混合性、H₂S および HCl 分子では原子価性であることを報告している。そして、Rydberg 性であるか原子価性であるかを分類することは実験結果を解釈するときや半定量的な予測を行うときに役立つ方法であるが、単純に分類できるものではないと述べられている。

Rydberg 性の状態と原子価性の状態が共存しているか、Rydberg 性の状態だけが観測されるのかという問題に対する答えを導き出すことは困難である。おそらく、これまでには重要視されていないイオン化しきい値もより高エネルギー側のスペクトル構造も考慮すれば、共存していると言ってよいのであろう。過去の研究では、イオン化しきい以上に現れる構造は、すべて多電子励起状態に帰属されていた。これは、イオン化しきいを越えて存在する原子価性軌道に励起された準安定状態という概念が存在しなかったためである。現在では、このような準安定状態は形状共鳴として知られている^[25]。Rydberg-原子価性混合について詳細を議論するためには、イオン化しきい値以上に観測される原子価性励起に基づく構造も考慮する必要がある。

共存型ではないとされている CH₄ 分子の 3s_{a₁} Rydberg および 3a₁* 原子価性励起を例に取り上げると、最近の高分解能の内殻吸収スペクトルの測定結果^[26] ではイオン化しきいのすぐ上に弱い構造が観測されており、理論的な計算^[27] に基づくと 3a₁* 原子価軌道はイオン化しきい値より上に存在すると予測されている。また、他のアルカン分子の場合にも Rydberg 性励起と原子価性励起状態とが共存していることが報告されている^[28]。Rydberg 性状態と原子価性励起状態が共存しているとしても、その共存のあり方は複雑である。等しい対称性に属する原子価性励起状態と Rydberg 性励起状態のポテンシャル曲面は互いに avoided crossing をくり返し^[29]、系列を成している無数の Rydberg 状態の「海」からある原子価性状態は浮き上がるようにしてしきい値以上に現れ^[30]、ある原子価状態は Rydberg 状態の間に沈んでいる^[31] と比喻できる。したがって、原子価性の状態と

Rydberg 性の状態が相互作用し合うとき、どのようなスペクトル構造として観測されるのか、またスペクトルの解析によりどのような相互作用が存在するのかという問題を解決することが必要である。

b. 振電相互作用

分子の励起電子状態の完全な理解を困難にしている理由の 1 つは、多電子系であるというだけでなく核の自由度を持つことが挙げられる。つまり、厳密には電子状態と分子振動が結合した状態を考える必要がある。電子状態と分子振動の結合は振電相互作用と呼ばれる。Born-Oppenheimer 近似 (BO 近似) によれば電子状態の波動関数と核振動の波動関数は分離して考えることができる。さらに、遷移双極子モーメント積分は核の座標に依存しないとする近似 (Condon 近似) を加えると、振動準位が分離できる分解能で吸収スペクトルを測定したとき、許容な電子遷移の中に全対称な振動準位が見えてくることになる。しかし、電子遷移的には禁制であっても非全対称な分子振動と結合することによって許容になる遷移 (振電誘起遷移; vibronically induced transition) もある。また縮重した電子状態を持つ分子は対称性を低下させ縮重を壊した方が安定になるという Jahn-Teller 効果や Renner-Teller 効果も振電相互作用の一種である。振動を分離したスペクトルを解析することにより、このような振電相互作用の詳細を初めて明らかにすることができる。

分子の電子状態を取り扱うとき、通常分子内の原子核は平衡位置にあると仮定する。そして、BO 近似と Condon 近似により振動準位を考えたときには、振動構造はスペクトル線が Franck-Condon 因子により分裂したとして考慮されているにすぎない。しかし、実際の分子においては、原子核は絶えず平衡点付近で振動しており、平衡核配置では対称性によって禁じられるはずの電子遷移が振動によって許容となりうるし、また許容であるが遷移確率の小さい電子遷移に対しては、振動の影響が無視できなくなる。このような、電子状態と振動状態との相互作用である振電相互作用により振電誘起遷移が観測される機構は intensity borrowing 機構と呼ばれている。

この intensity borrowing 機構として 2 つのモデルが提唱されている^[32]。Herzberg-Teller (HT) 機構と Born-Oppenheimer (BO) 機構である。HT 機構は、BO 近似が成立しているとしても、Condon 近似の破れにより双極子禁制の状態がスペクトルに現れると考える機構である。具体的には、波動関数を平衡点の周囲において各基準座標に関して展開 (Herzberg-Teller 展開) することにより記述される。BO 機構では、振動状態と電子状態の結合を BO 近似の破れとして考慮している。内殻励起領域における intensity borrowing 機構を通じて観測されるスペクトル構造の例として、CH₄ 分子の C 1s → 3s_{a1} Rydberg 遷移がよく知られている。Remmers らは CH₄ 分子と CD₄ 分子のスペクトルを比較したとき、C 1s → 3s_{a1} Rydberg ピークのシフトの大きさは HT 機構により予想される値とよく一致することを報告している^[33]。

スペクトルに観測される双極子禁制の状態を解釈するとき、どのような振動モードが結合し、どの状態が強度を貸している (intensity lending 状態) のかを明らかにすることが重要である。結合している振動モードおよび intensity lending 状態を調べるための実験的手法として 2 つの方法が候補となる。1 つは同位体置換効果によるピークのシフトの観測、もう 1 つは偏光特性の測定である。 CH_4 分子の $\text{C } 1s \rightarrow 3sa_1$ Rydberg 励起状態の研究で用いられているように、炭化水素分子では重水素置換による振動間隔の変化が比較的大きいため、対象としたピークのシフトが観測される可能性がある。しかし、他の元素の同位体置換では振動間隔の変化が相対的に小さいため、シフトの判別が困難である。したがって、偏光特性の観測がより一般的な方法となる可能性がある。つまり、intensity borrowing 機構により強度を得ているピークは intensity lending 状態の偏光特性を反映するので、これを実験的に測定すればよい。自由分子の偏光特性の測定は通常吸収測定では不可能であるけれども、内殻励起領域では後述する角度分解イオン収量法により偏光特性を調べることができる。

ある対称性を持った核配置に対して BO 近似のもとで電子状態の波動関数を決めたとき、電子状態が軌道的に縮重している場合がある。このような場合には、初めに仮定した対称性を持った核配置は不安定であって、これよりも低い対称性を持つ核配置へと変形することにより電子準位の分裂が起こり、縮重が取り除かれた状態の方がエネルギー的に安定であることを、Jahn と Teller が一般的に示した^[34]。このような効果は Jahn-Teller 効果と呼ばれている。

直線分子の空間対称性は、結合軸に関する電子的角運動量 Λ の量子数により特徴付けることができる。 $\Lambda > 0$ の場合には電子状態は 2 重に縮重していることが Herzberg と Teller により示され^[35]、Renner^[36] により詳細が検討され、ある Π 対称性の状態は分子の屈曲による動的効果により 2 つの状態に分裂することが示された。このような効果は Renner-Teller 効果 (あるいは Renner 効果) と呼ばれている。Herzberg は^[37]、分子が屈曲することにより縮重した状態が 2 つの状態に分裂する様子を検討し、3 つの型があることを示している。T. J. Lee らは Renner-Teller 分裂した状態を Herzberg-Teller 展開した波動関数により解析するときには、Herzberg の分類を拡張してポテンシャル曲面の曲率を考慮に入れ 5 つの型に分類することを提案している^[38]。

XH_2 ($X = \text{C}, \text{N}, \dots$ など) ラジカル分子に関して、分光学的な実験および理論計算により Renner-Teller 効果による振電相互作用および屈折した分子構造について系統的な研究が行われている。しかし N_2O あるいは CO_2 , OCS , CS_2 分子のような比較的単純な分子であっても、励起状態における Renner-Teller 効果に関する系統的な研究は限られている。これら分子は基底状態で Σ 対称性を持ち、Renner-Teller 効果が現れると予測される $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく Δ 対称性の状態への励起は禁制であるため、スペクトルに非常に弱い構造として観測されるだけである。また、Renner-Teller 効果による振電結合を実験的に明らかにするためには、励起状態における振動準位を直接的に観測する必要

があり、技術的に困難である。このため、励起状態における Renner-Teller 効果を系統的に調べた研究が少ないと予想される。

内殻励起分光の分野においても、 N_2O および CO_2 分子の内殻スペクトル^[39] の解析において、Renner-Teller 効果に基づくピークの広がりや議論されている。内殻吸収スペクトルとしては比較的高い分解能で測定しているにもかかわらず、変角振動に起因する振動系列は観測されていない。これは、内殻励起状態では 1 つの振電準位に基づくピーク幅が広い自然幅を持ち、間隔の狭い変角振動系列は埋もれてしまうためである。しかし、たとえ振動系列が観測されていないとしても、ピークの広がりや振動励起分布の情報を持っており、その起源を解明する必要がある。

I-3. 内殻励起分子に関する研究の背景

ここでは、分子の内殻励起電子状態における特有の問題を考える。内殻電子はある原子上に強く局在している。そして、局在した空孔状態に対して以下に述べる等価内殻モデルを適用することにより、電子状態がうまく説明できることが示されてきた。さらに、価電子が励起された電子状態と大きく異なることは、内殻励起状態の寿命が非常に短いことが挙げられる。炭素・窒素・酸素原子の K 殻空孔状態の寿命幅は主に電子的脱励起過程である Auger 過程により支配されており、それぞれ 85 meV, 128 meV, 180 meV であると報告されている。分子では価電子数に依存して幅が広がる可能性がある。さらに、分子が軟 X 線を吸収して内殻空孔状態が形成されると、引き続いて起こる Auger 過程によって外殻の結合性価電子が失われ、その結果分子は断片化した種々の化学種に解離する。内殻励起分子の解離ダイナミクスが価電子励起領域のそれと大きく異なるところは、このような Auger 過程により 1 価あるいは 2 価、それ以上の多価イオン化状態に遷移した後に起こる解離が支配的である点である^[40]。大部分の励起状態にある 1 価イオン化状態あるいは多価イオン化状態は、強い解離性を示し解離種に大きな運動エネルギーを与えるだけであり、それぞれの状態において解離ダイナミクスを決定するポテンシャルエネルギー曲面の個性はほとんど失われている。

a. 内殻空孔の局在性

直感的には、内殻電子はある原子上に局在していると捉えることができる。例えば、等核 2 原子分子の内殻励起状態は左右の原子の反転対称性を壊した描像が成立する。言い換えると、等核 2 原子分子 AB の $A\ 1s$ 軌道 ($\approx 1\sigma_g + 1\sigma_u$) あるいは $B\ 1s$ 軌道 ($\approx 1\sigma_g - 1\sigma_u$) に空孔が「局在」して存在すると考え、 $D_{\infty h}$ から $C_{\infty v}$ に対称性を低下させた Hartree-Fock 解により電子状態がよく記述できるとされている^[41]。このような場合を「局在化」した内殻空孔と呼ぶ。しかし、基底状態の N_2 や O_2

分子は $D_{\infty h}$ 点群に属し、内殻 $1s$ 軌道は対称軌道の $1\sigma_g$ と反対称軌道の $1\sigma_u$ の 2 つの分子軌道を構成し、内殻励起の固有状態はこれらの軌道に空孔が形成された状態である。このように、分子構造の対称性を満たしている分子軌道に空孔が存在する場合^[42] を「非局在化」した空孔と呼ぶ。そこで、内殻励起に関与する現象を記述するとき、「局在化」した空孔あるいは「非局在化」した空孔状態のどちらの描像により説明できるのかが、いくつかの場面で議論されている。注意すべきことは、内殻励起の固有状態は「非局在化」した空孔を持つのであり、「局在化」した空孔を考えるのは 1 つの近似である。例えば、内殻励起状態を分子軌道計算で記述するとき、内殻空孔による緩和効果を充分に取り入れるため「局在化」した空孔により記述する。また、現象によっては「局在化」した空孔により説明した方が直感的に理解しやすい可能性がある。

King らにより、 $1s$ 軌道の $g-u$ 分裂幅と寿命幅の比 $\tau_{\text{lifetime}} / \tau_{\text{hopping}}$ から「局在」の程度に関する情報が得られることが提案されている^[3]。ここで、 $\tau_{\text{hopping}} \equiv -\hbar / \Delta E$ は $1\sigma_g$ 軌道空孔と $1\sigma_u$ 軌道空孔の状態間に関する “hopping time” を特徴付ける量であり、 $1s$ 軌道が構成する 2 つの分子軌道のエネルギー差が ΔE である。また、 τ_{lifetime} は空孔状態の寿命を表している。 ΔE を実験的に観測することは成功していないため、理論計算の値^[43] が参考にされている。そして、このような「局在化」の程度の考え方により、 N_2 ^[3] および C_2H_2 分子^[44] の内殻空孔の「局在化」の程度 $\tau_{\text{lifetime}} / \tau_{\text{hopping}}$ はそれぞれ 0.75 および 0.60 であると報告されている。

最近 Nordgren らのグループは、簡単な分子に関して異なる内殻励起状態からの軟 X 線発光スペクトルを測定している^[45]。例えば、基底状態にある O_2 分子からの許容な内殻励起状態は *ungerade* (*u*) 対称なので、内殻励起状態を経る共鳴発光では *gerade* (*g*) 状態だけが観測されるはずである。そこで、彼らは 2 原子分子に関して反転対称が壊れ空孔が「局在化」した内殻励起状態を経て共鳴発光が起きるのなら *g* 状態に加えて *u* 状態も観測されるはずであると考えた。実験の結果、彼らは *g* 状態への共鳴発光だけが観測されているとして、そのことから内殻励起状態では反転対称が保たれていると結論した。最近 Cederbaum のグループは共鳴軟 X 線吸収後の蛍光過程に関する理論的な研究を報告しており、等核 2 原子分子の内殻励起後の共鳴蛍光に関して光学的な遷移則が成立することを述べている^[46]。また、多原子分子の共鳴 X 線発光過程においては、振電相互作用により光学的な選択則の破れを生じる可能性を理論的に示している^[46,47]。つまり注意すべきことは、この共鳴蛍光過程において光学的な遷移則の破れを引き起こすのは本質的には振電相互作用であり、内殻空孔の「局在化」はその 1 つの解釈にすぎないことである。そこで、最近注目されていることは、基底状態で反転対称性を持つ多原子分子の内殻励起状態では、振電相互作用が存在するため反転対称性が壊れて内殻が「局在化」する可能性があることである。どのような分子振動が結合して内殻が「局在化」するのか、高分解能による研究が待たれる。

b. 内殻励起分子に対する等価内殻近似 (ECM, Z+1 近似)

内殻励起・イオン化状態における価電子の状態を近似する方法として等価内殻モデル (equivalent core model: ECM) と呼ばれている方法がある^[1,39,48,49]。ECM は、ある原子番号 Z を持つ原子の内殻に上述したような局在した空孔が存在するとき、価電子は $Z+1$ の原子核が存在する場を感じると近似する考えである。つまり、内殻軌道はその原子核近傍に局在しているため、それより外側の軌道の電子は $[Z^+ + (1s e^-)^2] \equiv (Z-2) q$ の作る場を感じている。内殻に空孔ができれば $[Z^+ + (1s e^-)^1] \equiv (Z-1) q$ の場を感じることになるので、この場を $[(Z+1)^+ + (1s e^-)^2] \equiv (Z-1) q$ と近似してしまうのである。このため **Z+1 近似**とも呼ばれる。例えば、CO 分子の C 1s イオン化状態の価電子分布は NO^+ 分子イオンと近似する方法である。そして、CO 分子の炭素 K 殻励起状態の電子準位は NO^+ 分子イオンの空軌道準位で近似される。この近似によると、 N_2 分子の N 1s イオン化状態も NO^+ 分子イオンに近似できることになる。実際、CO および N_2 分子の基底状態の結合距離の違いに基づく効果 (スペクトルには振動構造となって現れる) を除いて、これらの内殻スペクトルは基本的に似ている。対応する Z+1 近似種 (例えば CO 分子の C 1s イオン化状態に対する NO^+ 分子イオン) の電子状態がよく調べられているときには、Z+1 近似は実験結果を解釈するとき有効な近似として用いることができる。

しかし、最近の高分解能の内殻励起スペクトルの研究により、単純に ECM の考えが成立しない場合がいくつか報告されている^[50-52]。ECM 近似の適用限界は 1976 年に Schwarz により指摘されており^[53]、大きく 3 つの効果、幾何構造の効果・交換相互作用の効果・Rydberg-原子価性混合の効果に分類できる。

幾何構造の違いのため、実験的に得られる内殻励起に関する項値を Z+1 近似種に関するイオン化エネルギー・項値に直接対応させることができないことがある。これを幾何構造の効果と呼ぶ。例えば、 CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態は ECM に基づくと NO_2 分子に近似できる。しかし、基底状態の NO_2 分子は屈曲構造を持つため、 NO_2 分子の最外殻電子のイオン化エネルギーは CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態における最安定構造から π^* 電子を取り除くのに必要なエネルギーと対応している。つまり、実験的に決定される CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起に関する項値は、 NO_2 分子の最外殻電子のイオン化エネルギーに直接対応させることができなくなる。

ECM では内殻電子をあらわに考慮していない。つまり、内殻電子と励起された電子との間のスピンに基づく交換相互作用が無視されている。しかし、実際にはこの交換相互作用が存在し、無視できない場合も報告されている^[52]。これを交換相互作用の効果と呼ぶ。例として、再び CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起について考える。直線構造を持つ NO_2 分子の最外殻電子のイオン化エネルギーと CO_2 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起に関する項値は、量子化学的な表記法により近似的に次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
\text{NO}_2 \quad (\text{直線構造}) \quad {}^2\Pi_u & \quad \langle \pi^* | -7/r | \pi^* \rangle + 2\mathbf{J}_{\pi^*,1s} - \mathbf{K}_{\pi^*,1s} + \sum_{n \neq \pi^*}^{occ} (2\mathbf{J}_{\pi^*,n} - \mathbf{K}_{\pi^*,n}) \\
\text{CO}_2 \quad \text{C } 1s \rightarrow \pi^* \quad {}^1\Pi_u & \quad \langle \pi^* | -6/r | \pi^* \rangle + \mathbf{J}_{\pi^*,1s} + \mathbf{K}_{\pi^*,1s} + \sum_{n \neq \pi^*}^{occ} (2\mathbf{J}_{\pi^*,n} - \mathbf{K}_{\pi^*,n})
\end{aligned}$$

ここで、 \mathbf{J} と \mathbf{K} はそれぞれ Coulomb 積分と交換積分を表している。直線構造を持つ基底状態の NO_2 分子の分子軌道と π^* 励起状態の CO_2 分子の分子軌道が完全に等しいと仮定したとしても、項値は $\langle \pi^* | 1/r | \pi^* \rangle - \mathbf{J}_{\pi^*,1s} + \mathbf{K}_{\pi^*,1s}$ だけの差が生じる。一般的に $\langle \pi^* | 1/r | \pi^* \rangle - \mathbf{J}_{\pi^*,1s}$ は小さな値となるが、なお交換相互作用による $2\mathbf{K}_{\pi^*,1s}$ だけの差が存在していることになる。

ある内殻励起状態において Rydberg-原子価性混合が起こることにより、ECM が適用できなくなることがある。これを Rydberg-原子価性混合の効果と呼ぶ。I - 2 a. 小節で述べたように、統一的に Rydberg-原子価性混合を説明することはできていない。

c. 内殻励起分子の脱励起過程^[54]

内殻空孔が形成された状態は不安定であり、10 fs 程度の寿命しか持たない。内殻励起後の脱励起過程は輻射過程である X 線放出過程と電子的緩和過程である Auger 過程とに分類できる。一般的にこれら 2 つの過程は競合し、Auger 過程の速さは原子番号 (Z) 依存性が小さいのに対して、X 線放出の速さは Z^4 に比例する。 $Z \leq 20$ の元素の内殻 (K 殻) 空孔状態からの X 線放出過程の分岐比は 0.2 以下であり、Auger 過程が支配的である。

内殻空孔状態から起こる Auger 過程を 1 電子軌道の考え方で捉えたと、外殻の電子が空孔に落ち、そのエネルギーを受けた他の電子が放出される過程であると説明できる。内殻空孔が形成される光吸収過程と Auger 過程を分離して 2 段階の過程により説明される場合が多いが、本質的には 1 つながりの過程であることは注意が必要である。

内殻空孔状態がイオン化状態であるか中性励起状態であるか、Auger 過程に関与する軌道がどの軌道であるか、また放出される電子が 1 つであるか 2 つであるかなどにより Auger 過程は分類される。このような分類は、終状態であるイオン化状態の違いを議論するとき有用である。内殻イオン化状態から Auger 過程が起こることを normal Auger 過程、中性の共鳴内殻励起状態から Auger 過程が起こることを共鳴 Auger 過程と呼び、区別している。単純には normal Auger 過程により 2 価のイオン化状態が、共鳴 Auger 過程により 1 価のイオン化状態が形成される。以下では、共鳴 Auger 過程のより細かな分類について記述する。

内殻励起による励起先の軌道が Auger 過程に参加する過程は参与型 Auger 過程 (participant Auger) と呼ばれる。電子配置の変化により表現すると次のように表すことができる。

$$(\text{core})^{-1} (\text{vac. } i)^1 \rightarrow (\text{occ. } m)^{-1} + e_{\text{Auger}}$$

ここでは、内殻軌道を core 、励起先となる空軌道を $\text{vac. } i$ 、基底状態における占有軌道を $\text{occ. } m$ と表している。参与型 Auger 過程の終状態は、 $\text{occ. } m$ 軌道の電子を直接イオン化したときの終状態と同じである。一方、励起先の軌道 $\text{vac. } i$ が直接 Auger 過程に参加しない場合は傍観型 Auger 過程 (spectator Auger) と呼ばれる。この過程を参与型 Auger 過程の場合と同様に表すと次のようになる。

$$(\text{core})^{-1} (\text{vac. } i)^1 \rightarrow (\text{occ. } m)^{-1} (\text{occ. } n)^{-1} (\text{vac. } j)^1 + e_{\text{Auger}}$$

終状態は 2 空孔 1 電子型の電子配置を持つ 1 価イオン化状態である。傍観型 Auger 過程の終状態は、光イオン化過程において外殻電子も同時に励起される過程の終状態 (shake-up イオン化状態) と同じになる。また、光イオン化における shake-up および shake-down 現象と類似した共鳴 Auger 過程も起こり得る。 $\text{vac. } i$ 軌道より軌道エネルギーが高い軌道を $\text{vac. } j$ 、低い軌道を $\text{vac. } k$ と表すと、shake-up Auger および shake-down Auger 過程はそれぞれ次のように表すことができる。

$$(\text{core})^{-1} (\text{vac. } i)^1 \rightarrow (\text{occ. } m)^{-1} (\text{occ. } n)^{-1} (\text{vac. } j)^1 + e_{\text{Auger}}$$

$$(\text{core})^{-1} (\text{vac. } i)^1 \rightarrow (\text{occ. } m)^{-1} (\text{occ. } n)^{-1} (\text{vac. } k)^1 + e_{\text{Auger}}$$

さらに、shake-off Auger 過程と呼ぶこともできる 2 重 Auger (double Auger) 過程も起こる。

$$(\text{core})^{-1} (\text{vac. } i)^1 \rightarrow (\text{occ. } m)^{-1} (\text{occ. } n)^{-1} + e_{\text{Auger1}} + e_{\text{Auger2}}$$

この場合、中性の内殻励起状態を経由して 2 価のイオン化状態が形成される。実際には、3 重以上の Auger 過程の寄与も無視できず、3 価以上のイオン化状態を経て解離したと考えられる解離イオンが観測されている。

以降の議論と関係している重要なことは、共鳴内殻励起後に安定な 1 価イオン化状態だけでなく、励起された 1 価イオン化状態および 2 価、それ以上の多価イオン化状態が形成されることである。いくつかの分子に関して共鳴 Auger スペクトルが測定されており、終状態エネルギー (基底状態からその終状態を形成するのに必要なエネルギー) が 15 ~ 60 eV の領域に強く幅広い構造がいくつか観測されている。終状態エネルギーが 15 ~ 60 eV の領域は、2 空孔 1 電子型のイオン化状態および 2 価イオンに対応している。つまり、Auger 崩壊後の終状態では結合に関与する 2 つの電子が失われ、2 空孔 1 電子型のイオン化状態ではさらに反結合的あるいは結合に関与しない軌道の電子が 1 つ増えることになる。したがって、Auger 過程後のほとんどの終状態では解離性が強く、クーロン爆発的な解離が起こることになる。

d. 内殻励起後の解離ダイナミクス

内殻励起では局在化した励起状態が形成され、その後の解離過程では原子サイト選択的解離反応が起こる可能性がある。つまり、局在化した内殻空孔を持つ分子は Auger 崩壊の際にその空孔近傍に広がった結合性の価電子を放出し、空孔のまわりの結合が切断される可能性がある。このような分子の原子サイト選択的解離は $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 分子の炭素 K 殻励起に関して 1983 年に Eberhardt らにより示された^[55]。その後、原子サイト選択的解離反応が起きたという報告がいくつかあるが、その「選択性」はそれ程高いものではない。最近、茅根らにより^[56] ポリメチレンメタクリレート薄膜に関して比較的はっきりとした「選択的」な解離イオン放出が見出され、再び注目が集まっている^[57]。

別の観点からの研究として、内殻励起から直接解離を引き起こすのか、Auger 崩壊後に解離するのかが注目されている。多くの分子では Auger 崩壊後に解離することがわかっている。しかし、 SiH_4 分子の内殻励起状態 $1t_2 \rightarrow \sigma^*$ 後の緩和では、共鳴 Auger 過程が必ずしも速いわけではなく、内殻ホールを保持した状態で直接解離が起こり、続いて解離生成した内殻励起状態にある Si^*H_3 励起分子の自動イオン化が起こるという緩和機構を de Souza らが提案している^[58]。その後 HBr 分子の $\text{Br } 3d$ 軌道を励起したときにも、直接解離過程が起こることが観測された^[59]。これらの結果が得られた当時は、軽い元素である水素の切断が起こること、そしてケイ素あるいは臭素原子と水素原子間に反結合的な性質を持つ軌道への遷移であることが、直接解離が起こる条件として重要であると考えられていた。近年になって Caldwell とその共同研究者らは、 O_2 分子の $\text{O } 1s$ 励起後に O_2 分子からの Auger 電子だけでなく $1s$ 空孔を持った励起 O 原子からの Auger 電子を観測しており、Auger 崩壊前に解離が起きていることを観測している^[60]。この結果は、直接解離が起こる場合に必ず軽い元素の切断が起こることは必要ではないことを示している。ごく最近、Menzel らは HCl および DCl , Cl_2 分子の $2p \rightarrow \sigma^*$ 励起後の Auger スペクトルを比較した研究を発表しており、換算質量が小さい分子ほど「原子的」Auger 遷移が起こる確率が高くなる結果を得ている^[61]。この研究により、内殻励起状態のポテンシャル曲面上で解離しつつある構造から Auger 遷移が起きることを考慮する必要があることが示されたと言える。

解離過程を研究する上で、放出される解離種の運動エネルギーに着目した研究がある。Morin とその共同研究者ら^[62,63] は、新たに開発された光電子-光イオン-光イオン同時計測法 (photoelectron-photoion coincidence; PEPIICO) を用いて、 N_2O 分子に対して末端および中心の窒素 K 殻を選択的に励起した後の 3 体解離を観測している。そして、末端 $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起では Auger 崩壊前に強い屈曲する方向への力が分子に加えられ、Auger 崩壊後の 3 体解離過程において各原子に解離的な力がさらに加えられることを報告している。解離イオンの運動エネルギーは励起状態における分子軸直交方向に掛かる力だけでなく、Auger 崩壊後の解離性状態からのさらなる力にも支配されている。したがって、解離イオンの運動エネルギーの情報だけでは、解離ダイナミクスを議論す

るには不十分である。直線分子の解離ダイナミクスの研究では、内殻励起後の解離過程において直線形を保ったまま解離が起きるのか、分子が屈曲してからあるいは屈曲しつつ解離が起こるのかが重要な問題^[64]の1つである。このような、問題を解決するためには解離イオンの角度分布の情報を直接的に得る必要がある。次に述べる角度分解イオン収量法は、解離イオンの角度分布の情報を得ることができる1つの方法である。

e. 角度分解イオン収量法 (対称性分離分光法)

直線偏光性を有する放射光により分子を内殻励起した後に放出される解離イオンが異方的な角度分布を示すことに基づき、励起電子状態の対称性がいくつかの研究グループにより議論されている^[31,50,52,65-70]。これは、直線偏光した光で分子を励起した場合、光吸収の強度は励起光の電気ベクトルに対する分子軸の向きに依存する現象を利用している。原理は Zare^[71] および Bersohnら^[72]、Busch と Wilson^[73] により示された、直線偏光により励起された分子が解離するとき解離種の角度分布を測定することにより対称性を識別できるとする方法と同じである。(II - 1 節に詳細を記述している。) この考えはイオン化状態においても成立することが Dill と Dehmer により示されている^[74]。

内殻励起後に放出される解離イオン放出の異方性に関する初期の研究^[65-67]では、飛行時間型質量分析器が実験に用いられ、観測された飛行時間 (TOF) スペクトルの形状から異方性が解析されている。この方法は、解離イオン種の選別および解離ダイナミクスの検討に適しているが、それぞれのエネルギー位置で TOF スペクトルを測定する必要があるため分光学的情報を得る方法としては手間がかかる。そこで、電気ベクトルに対してある特定の角度に検出器を置き、内殻励起後に生成される解離イオンの強度を波長掃引しながら測定する方法が提案された^[31,50,52,68-70]。この方法により、2原子分子に関して内殻励起電子状態の対称性を分離したスペクトルを得ることができる^[31,50,52,68,69]。

内殻励起領域において角度分解した解離種収量測定法を適用したとき、価電子励起領域に適用したとき^[71-73]と大きく異なる点がある。価電子励起領域では、励起された状態が解離性の状態 (直接解離だけでなく前期解離状態も含む) であるとき角度分解した解離種収量測定法は有効であるが、非解離性の状態には直接適用できない。これに対して、内殻励起状態に適用したときには、励起・イオン化状態が直接解離性でないとしても、I - 3 c. 小節で述べたように非常に速い電子的緩和過程である Auger 過程により解離性の1価あるいは2価、それ以上の多価イオン化状態へと崩壊する。このため、分光手法として適用範囲が広い^[75,76]。

分子の価電子励起状態では、この手法は前期解離状態の寿命を測定する方法として拡張されている^[72]。これは、前期解離の寿命が分子の回転周期と競合し得る時間領域にあることを利用した研究である。一方、内殻励起状態にこの手法を適用したとき、分子振動の速度はイオン解離や Auger 崩壊の速度と競合し得る時間領域にあるので、解離イオンが直線分子の電子状態の対称性の情報を持

ったまま解離するのかが議論できる可能性がある^[77]。

I - 4. 本研究の概観

本研究は、内殻励起分子の電子状態とその後の解離ダイナミクスを明らかにする目的で行った。この目的には、まず簡単な分子に関して詳細を検討する必要があると考え、対象とする分子を直線分子および屈曲 3 原子分子・平面分子に限定した。分子を構成する原子数が比較的少ない分子に限定したとしても、上述した分子の光励起における種々の現象が関係することになり、それらに関して十分に検討する必要がある。本研究では、シンクロトロン放射の広範囲の波長掃引性と直線偏光性を活かした角度分解イオン収量法を用いた研究を行った。また、得られたスペクトルの解釈の参考にするため、*ab initio* 量子化学計算も行った。解離ダイナミクスをさらに検討するため、新たに開発した角度分解イオン-イオン同時計測法により研究を行った。

まず第 II 章では、本研究で用いた角度分解イオン収量法の原理および実験に用いた装置・手法について記述する。また、得られたスペクトルに関する共通したデータ処理についても述べる。

第 III 章では、角度分解イオン収量法を用いて N_2O 分子の酸素および窒素 K 殻励起状態に関する電子構造と解離ダイナミクスについて検討する。2 原子分子の内殻励起状態の研究に対して成果を挙げてきている角度分解イオン収量法を、初めて直線 3 原子分子に適用し、明らかになった Renner-Teller 効果について議論する。また、Rydberg-原子価性混合によりある特定の Rydberg 系列の強度が強調され、主量子数 n の増加に対して強度が単調に減少しなくなることを示す。

第 VI 章では、 N_2O 分子の窒素 K 殻励起およびイオン化後の解離ダイナミクスを検討した。これまでも解離ダイナミクスを研究する上で広く用いられている同時計測法を改良し、解離イオンの角度相関を直接的に観測する手法を開発し、 N_2O 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。この結果により、 π^* 共鳴励起された後に 1 つの分子から放出される 2 つの解離イオンの相関角度に Renner-Teller 効果が影響を与えることが示された。

実験装置の改良により角度分解イオン収量スペクトルが高分解能で測定できるようになり、いくつかの分子では振動準位を分離することが可能になった。そこで、第 V 章では CO_2 分子の炭素 K 殻励起領域に関して Rydberg 励起状態の振動準位が分離された角度分解イオン収量スペクトルを示す。この章では、これまで詳細が議論されていない CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow n\sigma_g$ Rydberg 励起における振電相互作用に関して、光吸収の偏光特性を角度分解イオン収量スペクトルにより測定し、振電相互作用に参与する振動モードと intensity lending 状態を明らかにする。また、 $n=3$ と $n=4$ の $n\sigma_g$ Rydberg 励起では振電相互作用に主に参与している振動モードが異なる可能性を示す。

内殻励起された N_2O 分子と CO_2 分子の電子状態に関する研究から、直線 3 原子分子の π^* 共鳴状態における Renner-Teller 効果が重要であることが示された。直線 3 原子分子の内殻 π^* 励起状態とその後の解離ダイナミクスの詳細を検討するため、第 VI 章では CS_2 分子および OCS 分子、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態に関する系統的な研究を行ったことを示す。この結果、 π^* ピークに含まれる振動準位の解析から、 π^* 軌道の反結合性の強さ、Renner-Teller 効果の強さの違いが明らかになった。また、Renner-Teller 効果の強さは変角振動励起の分布を通じて、解離イオンの角度分布に関する異方性パラメータの値の違いとなって観測されることを示す。

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。この研究は、対象とする分子を拡張した意味だけでなく、等電子系 ($14e^-$) の N_2 分子および CO 分子と比較することにより Rydberg-原子価性混合の問題を明らかにする意義がある。 N_2 分子および CO 分子はともに 2 つの空軌道 (π^* および σ^*) を持ち、これらの軌道への励起に対応するピークは Rydberg 領域より低エネルギー側と高エネルギー側に現れる。一方、 C_2H_2 分子は 4 つの空軌道を持ち、そのうちの 2 つの空軌道は Rydberg 領域中に埋もれている可能性がある。

第 VII 章までにおいて、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を示した。第 VIII 章では基底状態において屈曲した安定構造を持つ SO_2 分子を対象としたとき、硫黄 K 殻領域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電子状態の対称を識別可能であるかどうかについて検討する。イオン検出器の阻止電場を強くしていったとき、解離イオン放出に関する見かけの異方性パラメータが大きく変化することが観測されたことを議論する。

さらに第 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 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) 分子に拡張したことを示す。平面分子に対しては、面外に励起双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ることを示す。

第 X 章では、本研究により明らかになったことをまとめ、総括的な結論を述べる。また、本研究で詳細を検討することができなかった部分を明らかにするための方針を示す。

参考文献

- [1] M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi, A. Ejiri, S. Nakai, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai and T. Oshio, *Phys. Rev.* **178**, 80 (1969).
- [2] C. E. Brion and A. Hamnett, *Adv. Chem. Phys.* **65**, 1 (1981).
G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3**, 191 (1974).
T. D. Thomas and R. W. Shaw, *J. Electron Spectrosc.* **5**, 1081 (1974).
- [3] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys.* **B 12**, 137 (1979).
- [4] C. T. Chen, Y. Ma and F. Sette, *Phys. Rev.* **A 40**, 6737 (1989).
Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev.* **A 44**, 1848 (1991).
- [5] A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa and E. Shigemasa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1351 (1992).
- [6] G. Kaindl, M. Domke, C. Laubschat, E. Weschke and C. Xue, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1234 (1992).
- [7] 中井俊一, *日本物理学会誌* **46**, 850 (1991).
- [8] Y. Ma, F. Sette, G. Meigs, S. Modesti and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2044 (1989).
Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev.* **A 44**, 1848 (1991).
J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen and F. Sette, *Phys. Rev.* **A 47**, 1136 (1993).
B. Kempgens, B. S. Itchkawitz, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, H. Köppel, F. X. Gede, D. Nordfors, J. Schirmer and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 347 (1995).
- [9] M. P. de Miranda, J. A. Beswick, P. Parent, C. Laffon, G. Tourillon, A. Cassuto, G. Nicolas and F. X. Gadea, *J. Chem. Phys.* **101**, 5500 (1994).
- [10] G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl, E. Hudson and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **A 46**, 3935 (1992).
G. Remmers, M. Domke and G. Kaindl, *Phys. Rev.* **A 47**, 3085 (1993).
H. Hudson, D. A. Shirley, M. Domke, G. Remmers and G. Kaindl, *Phys. Rev.* **A 49**, 161 (1994).
R. Püttner, M. Domke, D. Lentz and G. Kaindl, *J. Phys.* **B 29**, L565 (1996).
- [11] A. S. Schlachter, “*New Direction in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Source*”, p. 1, ed. by A. S. Schlachter and F. J. Wuilleumier (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994).
- [12] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
- [13] S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, A. Kivimäki, O. -P. Sairanen, A. Naves de Brito, H. Aksela and S. Aksela, *J. Chem. Phys.* **102**, 7317 (1995).
- [14] N. Saito, F. Heiser, O. Hemmers, A. Hempelmann, K. Wieliczek, J. Viehhaus and U. Becker, *Phys. Rev.* **A**

- 51**, 4313 (1995).
- [15] A. P. Hitchcock and D. C. Mancini, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 1 (1994).
 - [16] URL: <http://xray.uu.se/pub/corexdb/bibliography/>
 - [17] W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys.* **9**, 157 (1975).
 - [18] M. B. Robin, *Chem. Phys. Lett.* **31**, 140 (1975).
 - [19] R. S. Mulliken, *Acc. Chem. Res.* **9**, 7 (1976); *Chem. Phys. Lett.* **46**, 197 (1977).
 - [20] M. B. Robin, “*Higher Excited States of Polyatomic Molecules*” Vol. III, p. 34 (Academic, Orlando, 1985).
 - [21] J. Stöhr, “*NEXAFS Spectroscopy*”, p. 90 (Springer, Berlin, 1992).
 - [22] C. Sandorfy and L. S. Lussier, “*Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*”, p. 819, ed. by S. P. McGlynn, G. L. Findley and R. H. Huebner (D. Reidel, Dordrecht, 1985).
 - [23] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1849 (1966).
 - [24] R. S. Mulliken, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 141 (1972).
 - [25] U. Fano, *Comments At. Mol. Phys.* **3**, 75 (1972).
 - [26] H. M. Köppe, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhous, B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **53**, 4120 (1996).
 - [27] K. Ueda, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, K. Ohmori, Y. Sato, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 311 (1995).
 - [28] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Wöll, W. Braun, C. Hellwig and C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 129 (1996).
 - [29] F. Keller and H. Lefebvre-Brion, *Z. Phys.* **D 4**, 15 (1986).
 - [30] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock and M. B. Robin, *J. Chem. Phys.* **87**, 4344 (1987).
 - [31] A. Yagishita, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
 - [32] G. Orlandi and W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 465 (1972).
 - [33] G. Remmers, M. Domke and G. Kaendl, *Phys. Rev. A* **47**, 3085 (1993).
 - [34] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).
 - [35] G. Herzberg and E. Teller, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **21**, 410 (1933).
 - [36] R. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
 - [37] G. Herzberg, “*Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*”, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1966).
 - [38] T. J. Lee, D. J. Fox, H. F. Schaefer III and R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **81**, 356 (1984).
 - [39] G. R. Wight, C. E. Brion and M. J. van der Wiel, *J. Electron Spectrosc.* **1**, 457 (1972/73).
 - [40] 佐藤幸紀, *日本物理学会誌* **42**, 896 (1987).
 - [41] R. S. Bagus and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **56**, 224 (1972).

- [42] T. N. Rescigno and A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **70**, 3390 (1979).
M. P. de Miranda, C. E. Bielschowsky and M. A. C. Nascimento, *J. Phys.* **B 28**, L15 (1995).
- [43] H. Basch and L. C. Snyder, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 333 (1969).
P. E. Cade, K. D. Sales and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **44**, 1973 (1966).
- [44] G. C. King, F. H. Read and M. Tronc, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 50 (1977).
- [45] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J. -H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Ågren, F. Kh. Gel'mukhanov, T. Warwick and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2448 (1996).
- [46] L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **103**, 562 (1995).
- [47] H. D. Schulte and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **103**, 698 (1995).
- [48] W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **13**, 454 (1974).
- [49] G. R. Wight and C. E. Brion, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 607 (1974).
- [50] K. Lee, D. Y. Kim, C. -I. Ma and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **100**, 8550 (1994).
- [51] N. Kosugi, "Atomic and Molecular Photoionization", p. 89, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy Press, Tokyo, 1996).
- [52] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Letts.* **190**, 481 (1992).
- [53] W. H. E. Schwarz and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **13**, 153 (1976).
- [54] 佐藤幸紀, 「シンクロトロン放射光」, p. 91, 市村禎二郎, 旗野嘉彦, 井口洋夫 編 (学会出版センター, 東京, 1991)
- [55] W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983).
- [56] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994).
- [57] 長岡伸一, *化学* **51**, 598 (1996).
- [58] G. G. B. de Souza, P. Morin and I. Nenner, *Phys. Rev. A* **34**, 4770 (1986).
- [59] P. Morin and I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1913 (1986).
- [60] S. J. Schaphorst, C. D. Caldwell, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 315 (1993).
C. D. Caldwell, S. J. Schaphorst, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
- [61] A. Menzel, B. Langer, J. Viefhous, S. B. Whitfield and U. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 265 (1996).
- [62] P. Morin, M. Lavollée and M. Simon, "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", p. 211, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
- [63] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, *J. Chem. Phys.* **98**, 2534 (1993).
- [64] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 4562 (1993).

- [65] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 36 (1989).
E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Hayaishi, H. Maezawa, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Scr.* **41**, 63 (1990).
- [66] N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2740 (1988).
N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Phys.* **B 22**, 3973 (1989).
N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev.* **A 43**, 3662 (1991).
N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Phys.* **B 22**, L517 (1989).
- [67] K. Lee, D. Y. Kim, C. I. Ma, D. A. Lapiano-Smith and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **93**, 7936 (1990).
- [68] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- [69] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A 45**, 2915 (1992).
A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 201, ed. by F.J.Wuilleumier, Y.Petrof and I.Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev.* **A 47**, 1824 (1993).
- [70] D. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingam, D. M. Hanson and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* **97**, 5915 (1992).
- [71] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [72] R. Bersohn and S. H. Lin, *Adv. Chem. Phys.* **16**, 67 (1969).
M. Dzvonik, S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974); *ibid.* **61**, 4408 (1974).
- [73] G. E. Busch and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **56**, 3638 (1972).
- [74] J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev.* **A 18**, 164 (1978).
- [75] 繁政英治, 柳下明, *日本物理学会誌* **50**, 27 (1995).
柳下明, *分光研究* **41**, 120 (1992).
- [76] 足立純一, 小杉信博, *放射光* **8**, 164 (1995).

第 II 章

実験方法

II - 1. 角度分解イオン収量法の原理

直線偏光性の高い光により分子を励起した後に解離が起こる場合に関して、励起光の電気ベクトルに対して解離種が放出される角度分布についての研究が Zare により行われている^[1]。まず直感的に理解しやすい、2 原子分子が直線偏光を吸収し光解離するとき、解離種の放出される方向が分子軸と一致する場合について述べる。

直線偏光性を有する光を 2 原子分子が吸収するとき、分子軸に対する光吸収の異方性が生じる。もし、解離までの時間（解離軸方向に沿った分子振動の時間スケールと考えることができる）が分子の回転周期 $\tau_{\text{rot}} \sim 10^{-10}$ s より充分短かければ、光を吸収した分子から解離性ポテンシャル曲線に沿って放出される解離イオンの角度分布は、光吸収時の励起分子の配向、つまり光吸収の異方性を反映する。これは、*axial recoil* 機構と呼ばれている^[1]。ここで、励起双極子モーメントを μ 、励起光の電気ベクトルを ϵ とする。電気ベクトルの方向に対して解離種が観測される角度を θ と表したとき、解離種収量の角度分布 $f(\theta)$ は光吸収の確率 $|\mu \cdot \epsilon|^2$ に比例するから、 μ が分子軸に平行のとき（平行遷移）は $f(\theta) \propto \cos^2\theta$ 分布となり、一方 μ が分子軸に垂直のとき（垂直遷移）は $f(\theta) \propto \sin^2\theta$ 分布となる。

axial recoil 機構は、内殻光吸収後の解離過程に対しても適用できる。解離性の状態へと Auger 崩壊するまでの時間は非常に短く（ $\tau_{\text{Auger}} \sim 10^{-14}$ s）、解離に要する時間と同程度（ $\tau_{\text{diss.}} \sim 10^{-14}$ s）だからである。このような原理に基づき、2 原子分子に関して *axial recoil* 機構に基づく新しい分光学的手法

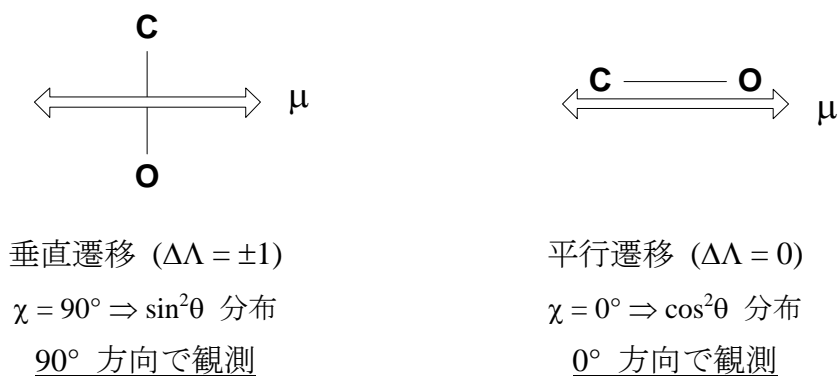


図 II-1 2 原子分子の平行遷移 ($\Delta\Lambda = 0$) および垂直遷移 ($\Delta\Lambda = \pm 1$) 後に解離種が放出されるとき
の角度分布。CO 分子を例に模式的に示している。励起光の偏光面に対して 0° 方向と 90° 方向
で解離種を検出したとき、それぞれの平行遷移および垂直遷移だけに基づく解離種が検出されるこ
とになる。

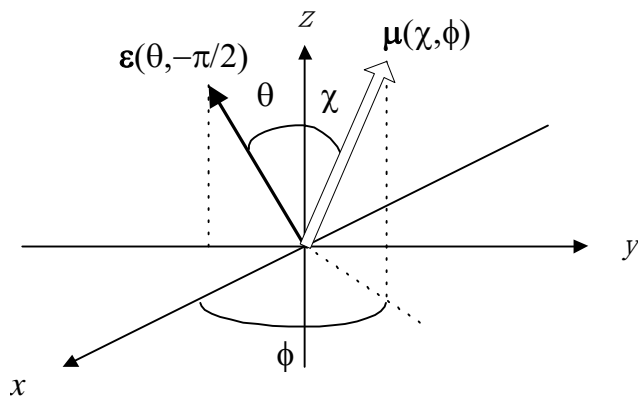


図 II-2 座標軸系。 μ は分子の励起双極子モーメントの方向、 ϵ は放射光の電気ベクトルの方向を示している。 z 軸に切断される結合軸が配向し、 z 軸方向に解離種が放出される状況を想定している。通常、放射光の電気ベクトルは水平方向を向いており、実験を行うとき任意の方向へと変化させることは非常に困難である。このため実際の実験では、偏光面に対する検出軸 (z 軸) の角度を変えて、解離種の角度分布を測定する。

である角度分解イオン収量スペクトルが開発された^[2,3]。図 II-1 に示しているように、 $\Delta\Lambda = 0$ (例えば $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Pi$) の遷移に関して解離イオンは励起光の電気ベクトルに対して平行方向 (0° 方向) に観測され、 $\Delta\Lambda = \pm 1$ (例えば $\Sigma \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Delta$) の遷移に関して解離イオンは垂直方向 (90° 方向) に観測される。このため、角度分解イオン収量スペクトルを「対称性分離」分光と呼んでいる。

解離種の放出される方向と励起双極子モーメントのなす角度 χ が 0° および 90° ではない場合、つまり Zare の考えを拡張した一般的な分子の解離イオン放出の角度分布について、Bersohn ら^[4] および Busch と Wilson^[5] が報告している。また、イオン化しきい値以上に関する光イオン化の異方性についても Dehmer と Dill により研究されている^[6]。

図 II-2 のように座標をとり、 x, y, z 軸の単位ベクトルを i, j, k とすれば、 μ と ϵ は次の式 (II-1) で表される。ここで直線偏光性を持つ励起光は x 軸方向から入射しているものとする。

$$\begin{aligned}\mu &= \sin \chi \cdot \cos \phi \cdot i + \sin \chi \cdot \sin \phi \cdot j + \cos \chi \cdot k \\ \epsilon &= -\sin \theta \cdot j + \cos \theta \cdot k\end{aligned}\tag{II-1}$$

z 軸上に検出器があるとして ϕ に関して積分すると、次の式 (II-2) のようになる。

$$\begin{aligned}f(\theta) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} |\mu \cdot \epsilon|^2 d\phi \\ &= \frac{1}{4\pi} [1 + 2 \cdot P_2(\cos \chi) \cdot P_2(\cos \theta)]\end{aligned}\tag{II-2}$$

ここで P_2 は 2 次の Legendre 関数を表しており、 $P_2(\cos\theta) = (3 \cdot \cos^2\theta - 1) / 2$ である。そして、 $P_2(\cos\theta)$ に関する係数項 $2 \cdot P_2(\cos\chi)$ を β と表すことにすると次の式 (II-3) のようになる。

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{4\pi} [1 + \beta \cdot P_2(\cos\theta)] \\ \beta &= 2 \cdot P_2(\cos\chi) \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

ここで、 β は解離イオン放出の異方性パラメータと呼ばれている。実験的に解離イオン放出の異方性パラメータを求めることができたとすれば、 χ の値を算出することにより、励起電子状態の対称性の情報が得られる^[7,8]。ここで重要なことは、解離種の角度分布は異方性パラメータにより特徴付けられており、原理的にはあらわに全角度分布を測定しなくとも、励起光の偏光面に対して 2 つの角度、 0° 方向と 90° 方向での解離種の収量 ($f(0^\circ)$ および $f(90^\circ)$) を測定すれば $f(\theta)$ が決定されることになる (ただし、 0° 方向と 90° 方向での検出効率を一致させる必要がある)。したがって、 0° 方向と 90° 方向の解離種収量を波長掃引しながら記録することにより、多原子分子に対しても対称性の情報を含んだスペクトルが得られる可能性がある^[9-11]。

II - 2. 静電偏向式分析器の原理^[12-14]

静電偏向式分析器内では、荷電粒子はそのエネルギーに依存した軌道を持つ。このため、異なるエネルギーを持つ粒子は、空間的に分離される。この様子を図 II-3 に模式的に示している。この図は任意のエネルギー分析器に関する 2 つの断面を示している。図 II-3(a) は分散面、図 II-3(b) は非分散面である。エネルギー差が $\Delta E = E_0 - E_1$ である 2 つの粒子が同じ軌道にのって分析器に進入してくると、分析器の出口においてある距離 Δx だけ分離される。また、エネルギーを持つ粒子の分離に関して必ず要求されることではないが、通常は少なくとも分散面で収束特性を持つ分析器が用いられる。電子光学的レンズの場合と同様に、その収束特性は 2 つの主面と 2 つの焦面によって特徴づけられ、それぞれの分析器の形に応じてそれらの面の位置関係が決められる。

分析器の分解能は、幾何配置的な多くの要素に依存する。このことは、図 II-3 からわかる。分散面および非分散面に開いたそれぞれの角度 $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ 、入射、出射スリット幅 w_1 , w_2 、そして高さ h 、特性パラメータである「分散距離」 L などに依存する。分散距離は偏向部における軌道の長さに関係した量であり、分析器の形状と大きさにより決まる。これらのパラメータの影響は、次のような方法によって決定することができる。中心軌道は、入射面での位置座標 $z_1 = x_1 = 0$ 、入射角 $\beta = 0$ と α 、出射面での位置座標 $x_2 = 0$ により特徴づけられると仮定する。わずかに異なる条件 ($\alpha \pm \Delta\alpha$, $\Delta\beta$; $x_1 \neq 0$; $z_1 \neq 0$; $E_1 = E_0 + \Delta E$) で分析器に入った粒子は、 $x_2 \neq 0$ の出射面を通る。そこで軌道のずれ Δx_2

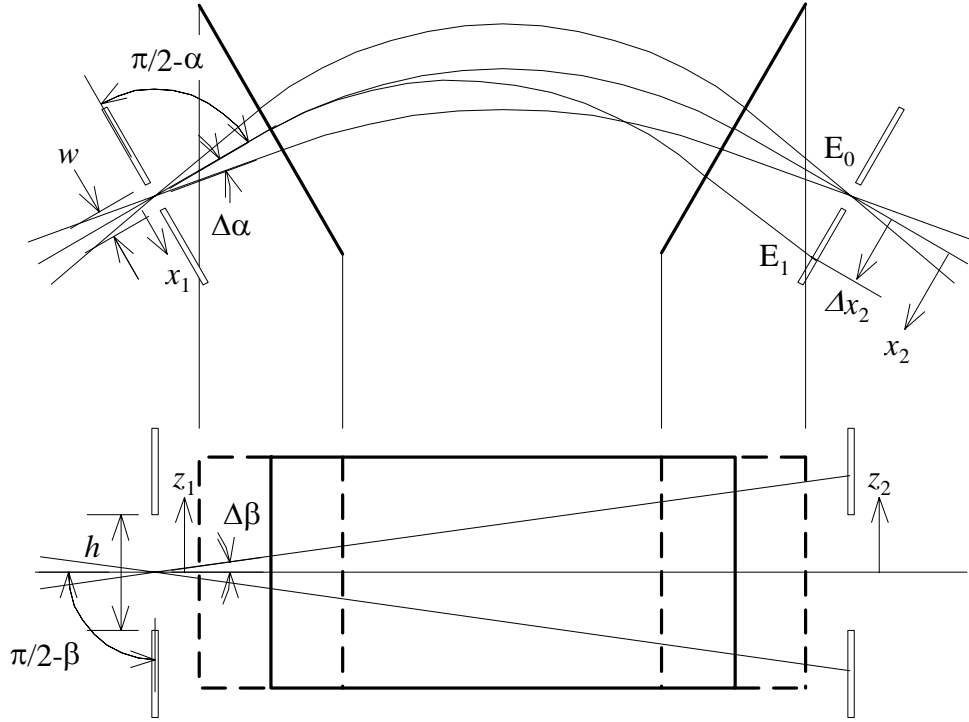


図 II-3 一般的な静電偏向型分析器の模式図。太線で示している内側の部分が分析器の偏向部である。(a) 分散面における粒子の軌道、(b) 非分散面における粒子軌道のパラメータを示している。これらの面は直交している。 $\Delta\alpha$ と $\Delta\beta$ はそれぞれの面における開き半角を表している。 w および h はそれぞれスリットの幅と高さを表している。パスエネルギー E_0 からわずかに異なるエネルギー E_1 を持った粒子は、出射スリットの中心から Δx_2 だけ離れたところに収束する。ここでは、分散面において収束することを仮定している。絶対基準の分解能を評価するためには、ビーム角を考慮する必要がある。

に関して、2 次まで取り込んだ Taylor 展開は、式 (II-4) のように表すことができる。いくつかのタイプの分析器は 2 次の収束条件、 $\partial x_2 / \partial \alpha = \partial^2 x_2 / \partial \alpha^2 = 0$ を満たすように設計されているので、式 (II-4) には $(\Delta\alpha)^3$ に関する収差項も含めている。

$$\begin{aligned}
 \Delta x_2 = & \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial x_2}{\partial E} \Delta E + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 x_2}{\partial \alpha^2} (\Delta\alpha)^2 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^3 x_2}{\partial \alpha^3} (\Delta\alpha)^3 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 x_2}{\partial \beta^2} (\Delta\beta)^2 \\
 & + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 x_2}{\partial z_1^2} (\Delta z_1)^2 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 x_2}{\partial x_1 \partial \alpha} (\Delta\alpha)(\Delta x_1) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 x_2}{\partial z_1 \partial \beta} (\Delta\beta)(\Delta z_1) + \dots
 \end{aligned} \tag{II-4}$$

最後の 2 つの収差項とここに示していない項は、0 であるか小さい。この Taylor 展開における最初の項は、分析器の線倍率 M_L^A を与え、 $M_L^A = \partial x_2 / \partial x_1$ である。第 2 項は、いわゆる系の分散 D

に関係している。これは、次のように定義される。

$$D = E \frac{\partial L}{\partial E} \propto E \frac{\partial x_2}{\partial E} \quad (\text{II-5})$$

すなわち、運動エネルギーの微小変化 ΔE に関する、軌道の像位置の変化を示している。 $\Delta\alpha$ の 1 次の項は 0 としている。通常の実験器では特定の入射角 α に関する 1 次の収束条件を満たすように設計され、 $\partial x_2 / \partial \alpha = 0$ が成立していることに基づく。いくつかのタイプの分析器は 2 次の収束条件、 $\partial x_2 / \partial \alpha = \partial^2 x_2 / \partial \alpha^2 = 0$ も満たすように設計されている。 $\Delta\beta$ の 1 次の項はつねに 0 である。非分散面に開いた小角 β を持つて粒子が入射するとき、分析器の軸方向の速度は $\cos \beta \approx 1 - 1/2 \cdot \beta^2$ の因子だけ減少することになる。したがって、分散面でのエネルギーは β^2 の関数となり、1 次の項の範囲では x_2 はエネルギーに線形依存し、 $\beta = 0$ に対しては $\partial x_2 / \partial \beta = 0$ が成立している。

式 (II-4) には分解能を評価するために必要な情報が含まれている。ここで偏向電圧が固定された分析器において、絶対基準のエネルギー分解能 ΔE_B は単一エネルギーを持って入射した粒子が出射されるとき粒子のエネルギー幅として定義する。すると相対基準の分解能は、次のように表される。

$$\frac{\Delta E_B}{E} = \frac{w_2 + \Delta x_2}{D} \quad (\text{II-6})$$

ここで、 w_2 は出射スリットの幅である。式 (II-4) から Δx_2 を $(\partial x_2 / \partial E) \Delta E = 0$ の条件の基に取り出すと、単一エネルギーの粒子線に対して、次の関係が得られる。

$$\frac{\Delta E_B}{E} = C_w \left(\frac{w}{L} \right) + C_\alpha (\Delta\alpha)^2 + C'_\alpha (\Delta\alpha)^3 + C_\beta (\Delta\beta)^2 + C_h \left(\frac{h}{L} \right)^2 \quad (\text{II-7})$$

式 (II-7) の右辺第 1 項は線形分解能の項であり、分析器の最終段のスリットにおけるエネルギー分散を記述している。この項は次のように表せる。

$$C_w \left(\frac{w}{L} \right) = \frac{w_1 + w_2}{D} = \frac{2w}{D} \quad (\text{II-8})$$

ここで、 $2w$ は入射と出射のスリット幅の和であり、 D は (II-5) 式に示している系の分散を示している。式 (II-7) の第 2 項は、単一エネルギー粒子線が発散角 $\Delta\alpha$ を持つとき、見かけのエネルギー広がり示すことを意味しており、 $C_\alpha (\Delta\alpha)^2 = \Delta L / D$ である。この関係式では、 $(\Delta\alpha)^2$ の項だけを考慮したとき、 $\Delta L (\propto \Delta x_2)$ は像の位置でのシフトを意味している。同様に $C'_\alpha (\Delta\alpha)^3 = 2 \cdot \Delta L' / D$ である。2 次と 3 次の項の 2 つの因子差は、 $+\Delta\alpha$ から $-\Delta\alpha$ までの角度変化により、それぞれ ΔL と $2 \cdot \Delta L'$ の変化を生むということに起因する。

a. 45° 平行平板型静電分析器の原理^[12,13]

平行平板型の分析器では、偏向電場は 2 枚の異なる電位に保たれた平行平板により均一な電場が形成されている。この分析器の一般的な形状を図 II-4 に示している。上側のプレートの電位 (V_2) は、偏向部に入射した粒子を下側のプレートの方へ跳ね返すようにするものである。一般的には、この分析器は 3 つの領域から構成される。上述した偏向電場が存在する 1 つの領域と、入射および出射スリットのある下側プレート (V_1) の下側の電場のない 2 つの領域である。これら電場のない領域の高さは、それぞれ h_1 および h_2 である。粒子は、プレートに対して角度 α で、幅 w のスリットを通して分析器内に入る。粒子が飛行する水平距離は運動エネルギーと直接関係しており、ある特定のエネルギーを持った粒子だけが出射スリットを通り分析器の外に出ることができる。一般的に次のように表現できる。

$$L = (h_1 + h_2) \cot \alpha + 2(E / \varepsilon) \sin 2\alpha \quad (\text{II-9})$$

ここで L は 2 つのスリット間の距離であり、 E は粒子の運動エネルギー、 ε はプレート間の電場の強さ $\varepsilon = (V_2 - V_1) / d$ を表す。高さ方向の極大値 y_m は次のように表される。

$$y_m = (E / \varepsilon) \sin^2(\alpha + \Delta\alpha) \quad (\text{II-10})$$

$(h_1 + h_2)$ と α の特定の組み合わせに関して、1 次の収束条件 ($\partial L / \partial \alpha = 0$) が存在する。

$$h_1 + h_2 = 4(E / \varepsilon) \cos 2\alpha \cdot \sin^2 \alpha \quad (\text{II-11})$$

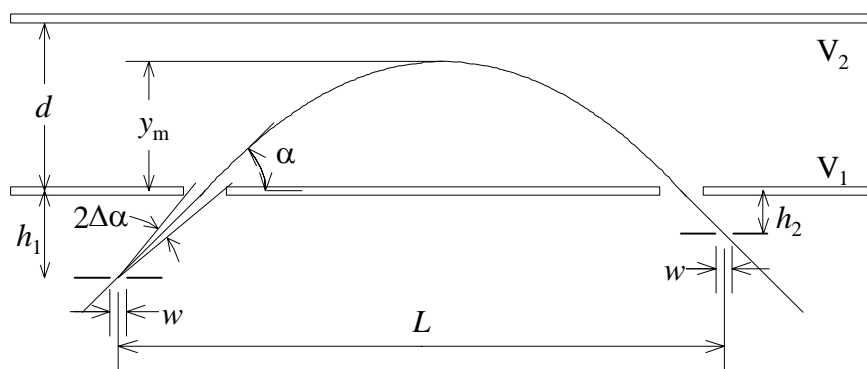


図 II-4 平行平板型分析器の一般的な形状。分析器を特徴づける分散距離 L は 2 つのスリット間の距離である。

この収束は 1 次元であり、偏向電場を作るプレートに対して垂直方向について満たされる。

b. 90° セクター球面型分析器 の原理^[12,15]

同心球面型分析器の偏向電場は、2 つの同心球面によって形成される。2 つの球面は R_{inn} , R_{out} の半径を持ち、それぞれ V_{inn} , V_{out} の電位に保たれている。中心の軌道は円弧であり、半径 R_0 の曲線は、分散距離 (L) として特徴づけられる。2 つの球面間の動径方向の電場 ϵ_r は、次の式により表される。

$$\epsilon_r = \frac{(V_{\text{out}} - V_{\text{inn}})R_{\text{inn}}R_{\text{out}}}{r^2(R_{\text{out}} - R_{\text{inn}})} \quad (\text{II-12})$$

分析器のパスエネルギー、すなわち偏向部の中心軌道にそって飛行する粒子のエネルギーは、次の式で表される。

$$E_0 = \frac{q(V_{\text{out}} - V_{\text{inn}})}{\frac{R_{\text{out}}}{R_{\text{inn}}} - \frac{R_{\text{inn}}}{R_{\text{out}}}} \quad (\text{II-13})$$

球面分析器は 2 方向の収束特性を持つ。すなわち、分析器の入射面から距離 P' のところに置かれた点源 O は、出射面から Q' 離れたところにある点像 I に収束する。収束特性は、2 つの焦面と 2 つの主面によって特徴づけられる。これらの面の関係は、つぎの関係により与えられる。

$$f = \frac{R_0}{\sin \Phi}, \quad F = R_0 \cot \Phi \quad (\text{II-14})$$

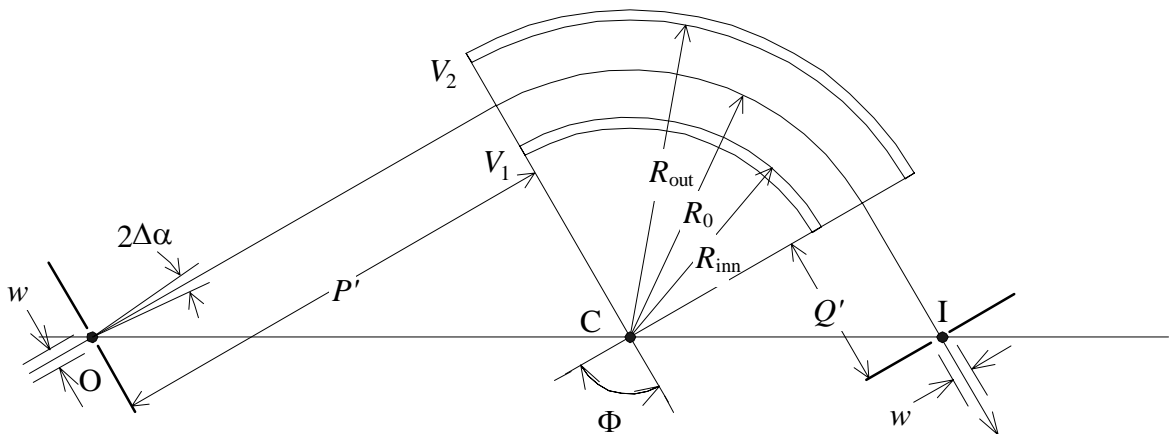


図 II-5 同心球面型分析器の一般的な形状。2 つの球面 R_{inn} と R_{out} に挟まれた領域が分散場となる。分析器を特徴づける分散距離は R_0 である。

物体と像の位置は、次の関係にある。

$$(P' - F)(Q' - F) = f^2 \quad (\text{II-15})$$

式 (II-15) の関係より、球面の中心 C、物体 O、像 I は一直線上にあることを示すことができる。

II - 3. 実験装置

a. 45° 平行平板型静電分析器

平行平板型分析器のうち歴史的に最も古くから用いられているものの 1 つは、 $\alpha = 45^\circ$ および $(h_1 + h_2) = 0$ の条件の分析器である^[9]。つまり、2 つのスリットは共に下側のプレートに置かれており、この場合 $L = 2(E/\varepsilon)$ である。式 (II-7) における分解能を決めるパラメータは $C_w = 2$, $C_\alpha = 2$, $C_\beta = 1$, $C_h = 0$ である。実験には、柳下により設計された $\alpha = 45^\circ$ および $h_1 = h_2 = 0$ の形の 45° 平行平板型静電分析器を用いた^[16]。この分析器を図 II-6 に模式的に示している。分析器を特徴付ける分散距離 L は 100 [mm] である。この分析器には 3 素子の “Einzel” レンズが備えられている。そして、レンズの後段部において、荷電粒子の加減速を行うことができ、エネルギー分析器内のパスエネルギーを変化させることができる。また、検出部にマイクロチャンネルプレート (MCP; 電子増倍管の一種) と位置敏感型検出器 (PSD) を用いている。主に、パスエネルギー E_p に対して約 $\pm 0.1 E_p$ の運動エネルギーを持った粒子が検出器に到達する条件で測定を行う。

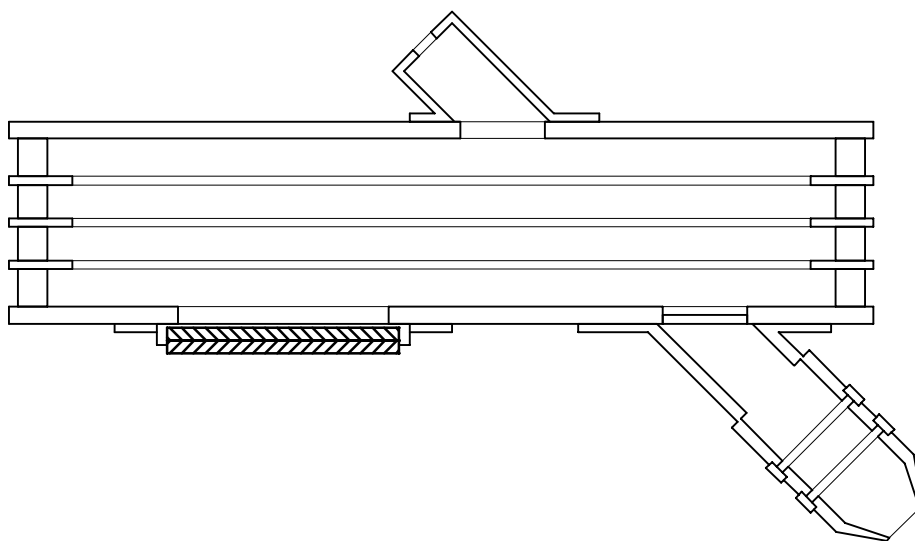


図 II-6 45° 平行平板型静電分析器の模式図。

本研究ではこの分析器は同時計測測定にも用いている。分析器内を質量 m [a.u.]、電荷 q [C] の粒子が運動エネルギー E_{kin} [eV] を持って通り抜けるときの飛行時間 TOF_{para} [μs] を計算により評価した。レンズ部の後段に加速電場が掛けられており、飛行時間はこの加速電圧 V_A [V] と偏向電圧 V_d ($= V_A - V_O$; V_O は外側のプレートに掛けられた電圧) に依存する。

$$\text{TOF}_{\text{para}} [\mu\text{s}] = \sqrt{m} \left(\frac{3.38}{\sqrt{E_{\text{kin}}}} + \frac{0.85}{\sqrt{E_{\text{kin}}} + \sqrt{E_{\text{kin}} + V_A}} + \frac{1.22}{\sqrt{E_{\text{kin}} + V_A}} + \frac{6.75\sqrt{E_{\text{kin}}}}{V_O} \right) \quad (\text{II-16})$$

括弧内の第 1 項は、衝突領域から放出された粒子がレンズ系の前段を通り抜けるまでの電場が掛けられていない領域の飛行時間である。第 2 項は、レンズ系の後段から偏向部に入射されるまでに加速される領域の飛行時間を示している。残りの 2 つの項は、偏向部において放物運動を描いて検出部に到達するまでの飛行時間である。

b. 90° セクター球面型分析器

より高い検出効率を実現するため、図 II-7 に示しているような 2 方向の 1 次収束特性^[12] 持った中心軌道半径が 15 [mm] ($\equiv L$) の 90° セクター球面型分析器を新規に製作した。取り出したい粒子の運動エネルギー E_{kin} が分析器のパスエネルギーと一致するようにして、つまりレンズ系による加減速を行わないで用いた。内側および外側の偏向電極の半径はそれぞれ $R_{\text{inn}} = 10$ [mm] および $R_{\text{out}} = 20$ [mm] であり、運動エネルギー E_0 を持った荷電粒子を測定するとき、(II-13) 式から偏向電圧 V_d を次のようにすればよい。

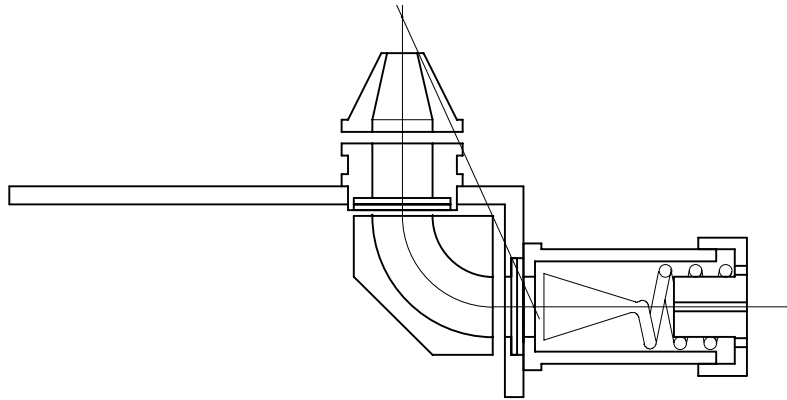


図 II-7 90° セクター球面型分析器の断面図。90° の角度で切り取られた球面形の 2 つの電極の間を荷電粒子が通り抜けること（中心軌道を破線で示している）により、運動エネルギーが分離される。衝突領域を発光点とし、この点と 2 つの球面形電極の中心を結んだ延長線上が焦点となる。

$$V_d = V_{\text{out}} - V_{\text{inn}} = 1.5 E_{\text{kin}} \quad (\text{II-17})$$

偏向部の直前に $4 \times 6 \text{ [mm}^2\text{]}$ の絞りを置いている。この絞りにより取込立体角が制限される。分析器としての入射スリットはなく、粒子源の大きさにより w が決まる。実効的な w の大きさは $1 \sim 3 \text{ [mm]}$ 程度である。式 (II-7) における分解能を決めるパラメータは $C_w = 1$, $C_\alpha = 2$, $C_\beta = 1/2$, $C_h = 1/16$ である。したがって、運動エネルギー分解能は $E/\Delta E = 4$ 程度である。

運動エネルギー E_{kin} を持ってこの分析器に飛び込んだ荷電粒子 (質量 $m \text{ [a.u.]}$) が検出部に到達するまでの飛行時間 $\text{TOF}_{90\text{sector}}$ は次の式 (II-18) で表すことができる。

$$\text{TOF}_{90\text{sector}} = 4.03 \sqrt{\frac{m}{E_{\text{kin}}}} \quad (\text{II-18})$$

中心軌道上の粒子の感じる電位を 0 [V] とするため、 $V_{\text{Out}} = V_d \cdot R_{\text{Inn}} / (R_{\text{Out}} + R_{\text{Inn}}) = 2/3 \cdot V_d$ および $V_{\text{Inn}} = V_d \cdot R_{\text{Out}} / (R_{\text{Out}} + R_{\text{Inn}}) = -1/3 \cdot V_d$ として実験を行った。そこで式 (II-18) は、衝突領域から運動エネルギー E_0 を持った粒子が加減速されず、中心軌道を通り抜けることを仮定して計算している。

c. 阻止電場型イオン検出器

分子の解離に基づくイオンを検出する目的には、運動エネルギー分析は必ずしも必要でない。阻止電場電極を備え、検出部にチャンネルトロンを用いた検出器を実験に用いた。この検出器を模式的に図 II-8 に示している。阻止電場として数 V の電圧を電極に掛けることにより、運動エネルギーを持たない価電子イオン化に基づく親分子イオンを検出しない^[2] ようにすることができる。また、阻止電場の大きさを変化させることにより、検出するイオンの持つ運動エネルギーのしきい値を設定することができる^[10,11]。

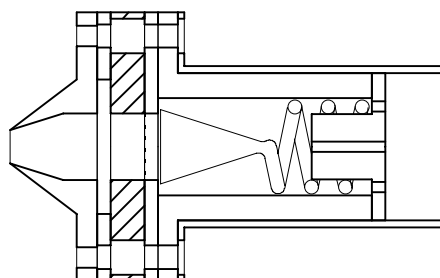


図 II-8 阻止電場型イオン検出器の模式図。最前段の素子は 0 V の電位を保つようにし、衝突領域に電場が掛からないようにしている。斜線を付けた 2 段目の素子は、阻止電場を掛けるためのメッシュ電極 (破線) となっている。

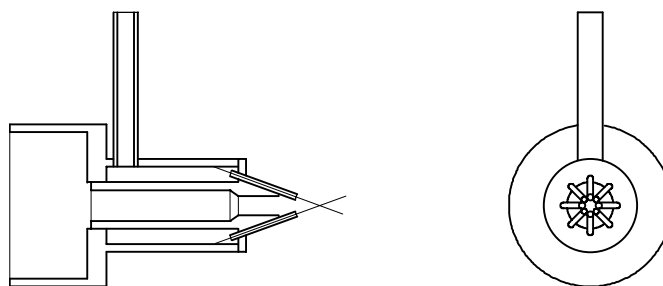


図 II-9 新規に製作したガスノズル。左図はガスノズルの断面図を、右図は光の進行方向の下流側から見た外形図を示している。ガスは一点鎖線で示している方向に吹き出し、中心を抜けた放射光と交点で衝突する。

d. ガスノズル

実験には異なる 3 つのガスノズルを用いた。そのうち主に用いたガスノズルは、図 II-9 に示した形のノズルであり、これは本研究のため新規に製作した。8 本のノズル先端部が衝突領域に向いている。このノズル先端部は、内径 1.0 ϕ の管の先端に 0.1 ϕ の細孔が開いた形状をしている。分子流条件を仮定すれば、半径 a [mm] の円形断面を持ち、十分に長いまっすぐな導管 (長さ L [mm]) の分子コンダクタンス C は近似的に次の式で表される^[17]。

$$C \approx \frac{a^3}{L} [\ell \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{II-19})$$

この式 (II-19) に基づくと、図 II-9 に示しているノズルの分子コンダクタンス C は約 $6 \times 10^{-3} [\ell \cdot \text{s}^{-1}]$ である。実験では真空実験槽の背圧が $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ [Torr] となるように気体試料を導入しており、排気速度が 400 $[\ell \cdot \text{s}^{-1}]$ 程度のターボ分子ポンプにより排気している。この条件では、排気流量が 5×10^{-3} [Torr $\cdot\ell \cdot \text{s}^{-1}$] 程度であるので、このノズルにおいて約 1 [Torr] から $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ [Torr] へと圧力を低下させることができる。(第 VIII および IX 章に述べた実験では 0.6 ϕ の比較的大きな穴が空いたものを用いており、十分に断熱冷却の効果が得られていない可能性がある。)

II - 4. 実験操作 1 角度分解イオン収量スペクトルの測定

a. 汎用実験装置を用いた測定

図 II-10 に示している角度分解した荷電粒子測定のための汎用実験装置が柳下らにより設計された。

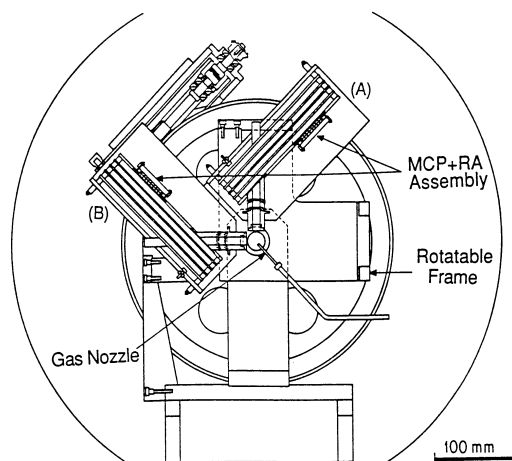


図 II-10 汎用の角度分解した荷電粒子測定装置を利用した角度分解イオン収量スペクトル測定のための実験装置。回転台には小型分析器・検出器を設置できるようになっている。図は 45° 平行平板型分析器が取り付けられている様子を示している。MCP はマルチチャンネルプレート、RA は位置敏感型検出器 (PSD) を示している。

この装置に部分的に改良を加え、本研究で使用した。この装置は図 II-6 に示している 2 つの同じ 45° 平行平板型静電分析器^[16]を備えている。1 台の検出系は光の進行方向に対して垂直面内で回転可能である。この検出器を用いて励起光の偏光面に対する角度を変えて解離イオン・電子を検出することにより、角度分布を測定することが可能である。もう 1 台の検出系は励起光の偏光面 (水平方向) に対して平行方向に固定されている。これら 2 台の検出系により**角度分解イオン収量スペクトル**が測定できる。つまり、固定された検出系を励起光の電気ベクトルに対して 0° 方向に放出された解離イオンの検出に用い、もう 1 台の検出系を 90° 方向に放出された解離イオンの検出に用いて、励起光を波長掃引しながら同時に 2 台の検出系に観測されたイオン収量を記録することによりスペクトルが得られる。この測定では分析器により運動エネルギーが 2 eV 以上の解離イオンだけが検出されるような条件で実験を行った。この実験では、解離イオン種の質量選別を行っていない。

45° 平行平板型の分析器は比較的容易に製作できる利点がある。しかし、1 方向の 1 次収束条件^[13]しか満たされていないため、検出器の大きさにより検出効率が制限される。このため、この装置を用いた角度分解イオン収量スペクトルの測定では、得られる光量と信号を記録する際の S / N 比の制約により中程度の分解能 ($E / \Delta E \sim 1000$) での測定にしか用いることができないことがわかった。

b. 専用実験装置を用いた測定

角度分解イオン収量測定専用の検出系は、図 II-8 に示している検出器 2 台を用いている。図 II-9

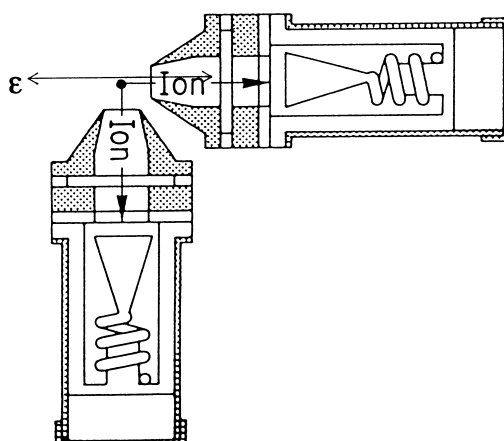


図 II-11 角度分解イオン収量スペクトルの測定専用の実験装置。 ϵ は直線偏光性を持つ放射光の電気ベクトルの方向を表している。チャンネルトロンを備えた 2 つの検出器を励起光の電気ベクトルに対してそれぞれ 0° 方向と 90° 方向に置いている。

に示しているような形状のガスノズルを励起光である放射光を導入する上流側に取り付け、このガスノズルを通じて試料ガスを衝突領域に導入した。単色化された放射光と試料ガスの衝突領域から放出される解離イオンを、波長掃引しながら新しい検出器 2 台により同時に検出し、**角度分解イオン収量スペクトル**を測定した。検出器は励起光の進行方向に対して垂直面内に置いた。図 II-11 に模式的に示したように、直線偏光性を持つ放射光の電気ベクトルに対し、1 つの検出器を $\theta = 0^\circ$ (平行) 方向にもう 1 つを $\theta = 90^\circ$ (垂直) 方向に置いた。検出器に関する解離イオンの取込角は約 $\pm 10^\circ$ である。熱運動イオンおよび準安定状態を経由した運動エネルギーの小さい解離イオンの影響を取り除くために、阻止電場用の電極に $+3 \text{ V}$ の電圧を掛けた。また、第 VIII 章で述べる実験では、阻止電場電極に掛ける電圧を $0 \sim +12 \text{ V}$ と変えて実験を行った。これらの実験においても、解離イオン種の質量選別を行っていない。新しい実験装置により、比較的高い検出効率が実現され、高い分解能の (つまり少ない光量でも) 角度分解イオン収量スペクトルが測定可能になった。

c. 角度分解イオン収量スペクトルのデータ処理

角度分解イオン収量法の測定では、2 台の検出器を用いて同時に解離イオン収量の測定を行っている。このため、同時に得られる 2 つのスペクトル間の励起エネルギーのずれを生じないことが利点である。しかし、2 つの検出器の効率の違いを補正することが必要になる。そこで、炭素および窒素・酸素の K 殻励起領域の角度分解イオン収量測定では、 CH_4 分子の炭素 K 殻連続状態からの解離イオンの角度分布を測定することにより、2 つの平行平板型静電分析器を用いた検出系あるい

は 2 つのチャンネルトロンを用いた検出系の検出効率を補正した。また、硫黄 K 殻励起領域の角度分解イオン収量測定では、 SF_6 分子の硫黄 K 殻連続状態からの解離イオンを測定することにより 2 つのチャンネルトロン検出器の検出効率を補正した。このような補正により、衝突領域の形状が異方性であることに基づく効果も補正できることになる。 CH_4 分子および SF_6 分子のイオン化しきい値以下では、解離イオンは完全に等方的とならない^[10,18] 可能性があるので、検出効率の補正には利用することはできない。

価電子励起・イオン化後に放出される解離イオンは K 殻励起領域においては一定であると近似できるので、イオン収量スペクトルにおける価電子励起・イオン化の寄与を K 殻励起過程が起こるエネルギーより下の領域、つまり $1s \rightarrow \pi^*$ 励起以下のイオン収量から評価した。そして、この影響を測定したスペクトルから差し引いた。また、偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角のため、2 原子分子に関しても完全に対称性を分離したスペクトルを直接得ることはできない。そこで、原理的に「対称性分離」が完全になる参照分子の励起状態に基づくピークについても同条件で測定し、このピークに関して完全に対称性が分離されたスペクトルとなるように分離度が低下する割合を決定し、得られたスペクトルに対して補正を行った。次章以降では、2 つのチャンネルトロンの検出効率の補正およびバックグラウンドの差引・不完全な直線偏光に基づく影響を除いた後のイオン収量を I_0 および I_{90} と表すことにする。また、解離イオン放出の異方性を議論するため、見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を次のように定義する。

$$\beta_{\text{obsd}} = \frac{2 \cdot (I_0 - I_{90})}{I_0 + 2 \cdot I_{90}} \quad (\text{II-20})$$

直線分子に対する理想的な「対称性分離」されたスペクトルでは、 $\Delta\Lambda = 0$ の平行遷移では $I_{90} = 0$ より $\beta_{\text{obsd}} = +2$ となり、 $\Delta\Lambda = \pm 1$ の垂直遷移では $I_0 = 0$ より $\beta_{\text{obsd}} = -1$ となるはずである。ここで定義した見かけの異方性パラメータは、ある運動エネルギー以上を持って放出された解離イオンに関して得られる現象論的な値である。異方性パラメータは、注目する解離イオン種および解離イオンの運動エネルギー分布に依存する^[9,10] ので、見かけの異方性パラメータ β_{obsd} は II - 1 節に示した $2 \cdot P_2(\cos \theta)$ により決まる と直接関係付けることはできないものであることに注意が必要である。

II - 5. 実験操作 2 角度分解光イオン光イオン同時計測スペクトルの測定

II - 2 節で述べた角度分解した荷電粒子測定のための汎用実験装置を改良し、**角度分解光イオン-光イオン同時測定** (angle-resolved photoion-photoion coincidence; ARPIPICO) を行った^[19]。図 II-7 に示

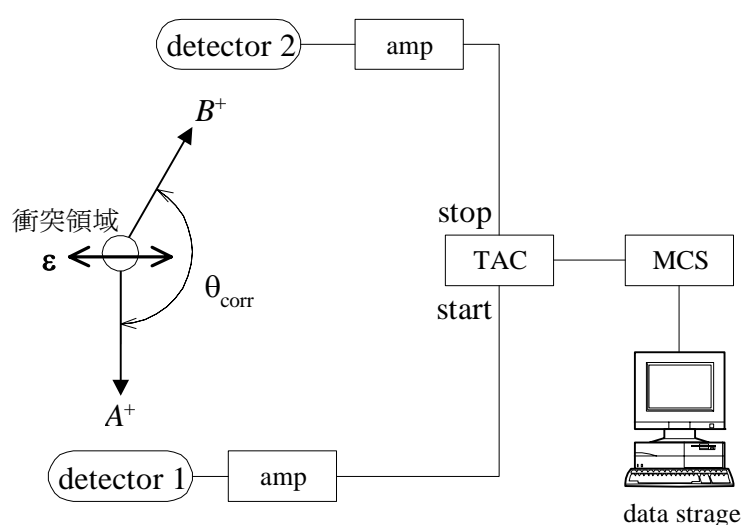


図 II-12 角度分解光イオン-光イオン同時計測実験のダイアグラム。放射光の偏光面 (ϵ) に対して垂直方向に 90° セクター球面型分析器を持つイオン検出器 (detector 1) を固定した。 45° 平行平板型分析器を利用したイオン検出器 (detector 2) は、光の進行方向に対して垂直面内で回転可能である。時間-振幅変換器 (TAC) を利用して、ある相関角度 θ_{corr} で放出された解離イオン A^+ と B^+ の同時計測信号を記録した。2 つの検出器の検出軸の成す角度が相関角度 θ_{corr} と対応する。相関角度を変えて同時計測信号を測定することにより、解離イオンの角度相関の情報が得られる。

した 90° セクター球面型分析器を励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に置き、解離イオンの運動エネルギーを分析するのに用いた。また、図 II-6 に示した 45° 平行平板型分析器をもう 1 つのイオン検出器として使った。このイオン検出器は、励起光の進行方向に対し垂直面内で回転可能である。1 つの分子から放出された解離イオン間の同時計測信号を得るため、セクター球面型分析器からの信号により時間-振幅変換器 (TAC) をスタートさせ、イオン検知器からの信号でストップさせた。同時計測の検出系ダイアグラムを図 II-12 に示している。2 つの検知器の検出軸のなす角度を 10° おきに 180° から 120° の範囲で ARPIPICO スペクトルを測定した。固定された検出器からの信号を積算し、ARPIPICO スペクトルの規格化を行った。この規格化により、試料圧と光量の変化に基づく因子が補正できる。

参考文献

- [1] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [2] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 481 (1992).
 N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
 E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).
 A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 201, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
 E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47**, 1824 (1993).
- [3] K. Lee, D. Y. Kim, C. -I. Ma and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **100**, 8550 (1994).
- [4] R. Bersohn and S. H. Lin, *Adv. Chem. Phys.* **16**, 67 (1969).
 M. Dzvonik, S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974); *ibid.* **61**, 4408 (1974).
- [5] G. E. Busch and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **56**, 3638 (1972).
- [6] J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev. A* **18**, 164 (1978).
- [7] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai and E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 36 (1989).
 N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Phys. B* **22**, 3973 (1989).
 E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Hayaishi, H. Maezawa, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Scr.* **41**, 63 (1990).
 K. Lee, D. Y. Kim, C. I. Ma, D. A. Lapiano-Smith and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **93**, 7936 (1990).
 N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. A* **43**, 3662 (1991).
- [8] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 4652 (1993).
 J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. A* **51**, 4563 (1995).
- [9] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995).
- [10] J. Adachi, Y. Takata, N. Kosugi, A. Hiraya, E. Shigemasa, A. Yagishita and Y. Kitajima, *PF activity Report #13*, in press (1996).
- [11] D. Y. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingam, D. M. Hanson and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* **97**, 5915 (1992).
- [12] E. H. A. Granneman and M. J. van der Wiel, “*Handbook on Synchrotron Radiation*”, p. 367, ed. by E. E. Koch (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [13] 鈴木洋, 柳下明, *化学総説* **16** 「電子分光」, p.20, 日本化学会 編 (学会出版センター, 東京, 1977).
- [14] 裏克己, 「電子・イオンビーム光学」, (共立, 東京, 1994).
- [15] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **54**, 818 (1938).

- [16] A. Yagishita, *Jpn. J. App. Phys.* **25**, 657 (1986).
- [17] 堀越源一, 「真空技術 [第 3 版]」, p.38, (東京大学出版会, 東京, 1994).
- [18] N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 351 (1996).
- [19] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita and P. A. Hatherly, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 491 (1996).

第 III 章

N_2O 分子の窒素および酸素 K 殻励起スペクトルにおける Renner-Teller 効果と Rydberg-原子価性混合

本章の内容は

J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita
J. Chem. Phys. **102**(19), 7369-7376 (1995).

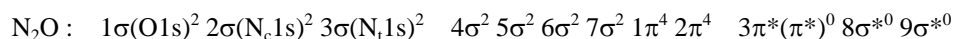
として発表

III - 1. 序

第 II 章に述べた *axial recoil* 機構^[1]に基づく新しい実験的手法である角度分解イオン収量法を開発し、これまでに 2 原子分子に対して適用してきた^[2-5]。 $\Delta\Lambda = 0$ (例えば $\Sigma \rightarrow \Sigma, \Pi \rightarrow \Pi$) の遷移に関して解離イオンは励起光の電気ベクトルに対して平行方向 (0° 方向) に観測され、 $\Delta\Lambda = \pm 1$ (例えば $\Sigma \rightarrow \Pi, \Pi \rightarrow \Sigma, \Pi \rightarrow \Delta$) の遷移に関して解離イオンは垂直方向 (90° 方向) に観測される。この原理に基づき角度分解イオン収量スペクトルを「対称性分離」分光と呼んでいる^[5]。

しかしながら、多原子分子に関しては、解離イオンの角度分布は単純ではない。複雑になる理由の 1 つは、2 段階の解離が起こる可能性のためである。さらに、励起状態における構造変化が解離イオンの角度分布に反映される可能性もある。Kim らは H_2O 分子の $O\ 1s$ 励起後に放出される H^+ イオンの角度分布を測定し、 H_2O 分子から放出される H^+ イオンに関して *axial recoil* 機構が成立していると結論している^[6]。Morin とその共同研究者ら^[7,8] は、新たに開発された光電子-光イオン-光イオン同時計測法 (photoelectron-photoion-photoion coincidence; PEPIPICO) を用いて、 N_2O 分子に対して末端および中心の窒素 K 殻を選択的に励起した後の 3 体解離を観測している。そして、末端 $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起では Auger 崩壊前に強い屈曲する方向への力が分子に加えられ、Auger 崩壊後の 3 体解離過程において各原子に解離的な力がさらに加えられることを報告している。Bozek らは光電子-光イオン同時計測法および光イオン-光イオン同時計測法を用いて、 N_2O 分子の N および $O\ 1s$ 励起・イオン化後に放出される解離イオンの異方性パラメータ β を決定している^[9]。彼らは、 $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起では β パラメータはゼロに非常に近い値を取り、解離前に分子イオンが十分に回転する準安定状態へ Auger 遷移を起こしている可能性を議論している。

この章では直線 3 原子分子である N_2O 分子の酸素および窒素 K 殻励起状態の電子構造を詳細に研究したことを述べる。高分解能の角度分解イオン収量法により実験を行い、励起状態の対称性の情報を得た。そして、スペクトル構造の帰属の手助けのため、*ab initio* 量子化学計算も行った。 N_2O 分子の基底状態の電子配置は以下のように表すことができる。



$8\sigma^*$ 原子価性軌道への励起状態については、これまでに詳細が報告されていない。ここでは、 $8\sigma^*$ 原子価性励起について Rydberg-原子価性混合を考慮に入れて解釈したことも議論する。さらに、一致した見解が得られていない解離メカニズムについて議論する。

III - 2. 実験および計算方法

実験は高エネルギー物理学研究所・PF の軟 X 線アンジュレータライン BL-2B に置かれた 10 m 斜入射分光器を用いて行った^[10]。 N_2O 分子の角度分解イオン収量スペクトルを II - 4 b. 小節で述べた方法により測定した^[11]。この実験でのエネルギー分解能 $E / \Delta E$ は 4000 ~ 5000 であった。 N_2 および O_2 分子の N および O $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態から放出される解離イオンが理想的な異方性を示すことを利用し、II - 4 c. 小節で述べた直線偏光度に依存する効果などを補正した^[3,5]。Wight と Brion により報告されている N_2O 分子の電子エネルギー損失スペクトル^[12] を基に光励起エネルギーの更正を行った。以前の測定で用いていた回転可能な平行平板型静電分析器^[2-5] も、中程度の分解能 ($E / \Delta E = 700 \sim 1000$) のスペクトルを測定するために用い、実験は II - 4 a. 小節で述べた方法により行った。また、この検出系を用い励起光の電気ベクトルに対する検出軸の角度を変えイオン収量を記録することにより、解離イオン放出のあらわな角度分布を測定した。

内殻イオン化・励起状態の電子構造と幾何構造はあらわに内殻空孔を考慮した *ab initio* SCF 計算により求めた^[3,4]。内殻から Rydberg 軌道への励起状態はそれぞれの内殻イオン化 SCF 計算を基にした Improved Virtual Orbital (IVO) 法^[13] により求めた。 O_2 分子の場合^[3] に見られた、Rydberg 軌道と原子価性軌道の混合は N_2O の Rydberg 系列の計算には現れなかった。これは、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 励起状態は Rydberg 部分空間の中にとけ込んでいるか、あるいは連続状態中の共鳴状態として存在しているかのどちらかであることを意味している^[14-17]。仮想的な $1s \rightarrow \sigma^*$ 励起状態の計算においては、Rydberg 状態および連続状態と相互作用することを避けるため、広がった基底関数を除いて計算を行った^[14,18]。

primitive 基底関数は藤永らの (73/7) に縮約した Gauss 型関数^[19] を用いた。これらに 2 つの分極 d 関数(酸素原子に対して $\zeta_d = 2.704, 0.535$ 、窒素原子に対して $\zeta_d = 1.986, 0.412$) を加え拡張した。縮約の方法は内殻空孔を持った原子に対して (4111111/31111/1*1*) とし、内殻空孔を持たない原子に対して (721/511/1*1*) とした。内殻空孔を持った原子に対する基底関数に関して、2s 軌道を記述する最も内側の primitive 基底関数の指数係数を変更した。酸素原子の primitive 基底関数に関しては 10.19552 から 2.00392 へ、窒素原子のものに関しては 7.46954 から 1.48588 へと変えた。3s-5s, 3p-4p, 3d-4d Rydberg 軌道に関して、Kaufmann らが提案している基底関数^[20] を用いた。指数係数は $\zeta_s = 0.075, 0.02530, 0.01141, 0.00589, 0.00334$, $\zeta_p = 0.0440, 0.01970, 0.01013, 0.00573, 0.00349$, $\zeta_d = 0.02820, 0.01447, 0.00817, 0.00496$ である。計算はプログラム GSCF3^[21,22] を用いて、ワークステーション MIPS RS3330 上にて行った。

III - 3. 結果および議論

a. $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態

図 III-1 は平行平板型静電分析器を用いて測定した N_2O 分子の酸素 K 殻領域の角度分解イオン収量スペクトル I_0 および I_{90} を示している。 π^* および σ^* 共鳴はそれぞれ 534.6 eV と約 555 eV に観測されている。 I_0 スペクトルのイオン化しきい値以下に見られる構造は、Rydberg 性励起状態にしては強いピークである。 I_{90} スペクトルの 547 eV と 553 eV 付近にある構造はおそらく $(O\ 1s)^{-1}(\pi)^{-1}(\pi^*)^{+2}$ と表される 2 電子励起状態に帰属できるであろう。

もし、 N_2O 分子の Auger 崩壊後のイオン解離においても 2 原子分子の場合と同様、*axial recoil* 近似が成立するのであれば、534.6 eV の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークは I_{90} スペクトルだけに観測されるはずである。しかしながら、解離イオンは I_0 スペクトルにも観測されている。Bozek らは^[9] N_2O 分子の内殻 π^* 共鳴に関して *axial recoil* 近似の破れを報告しており、解離前に回転運動を行うのに十分な

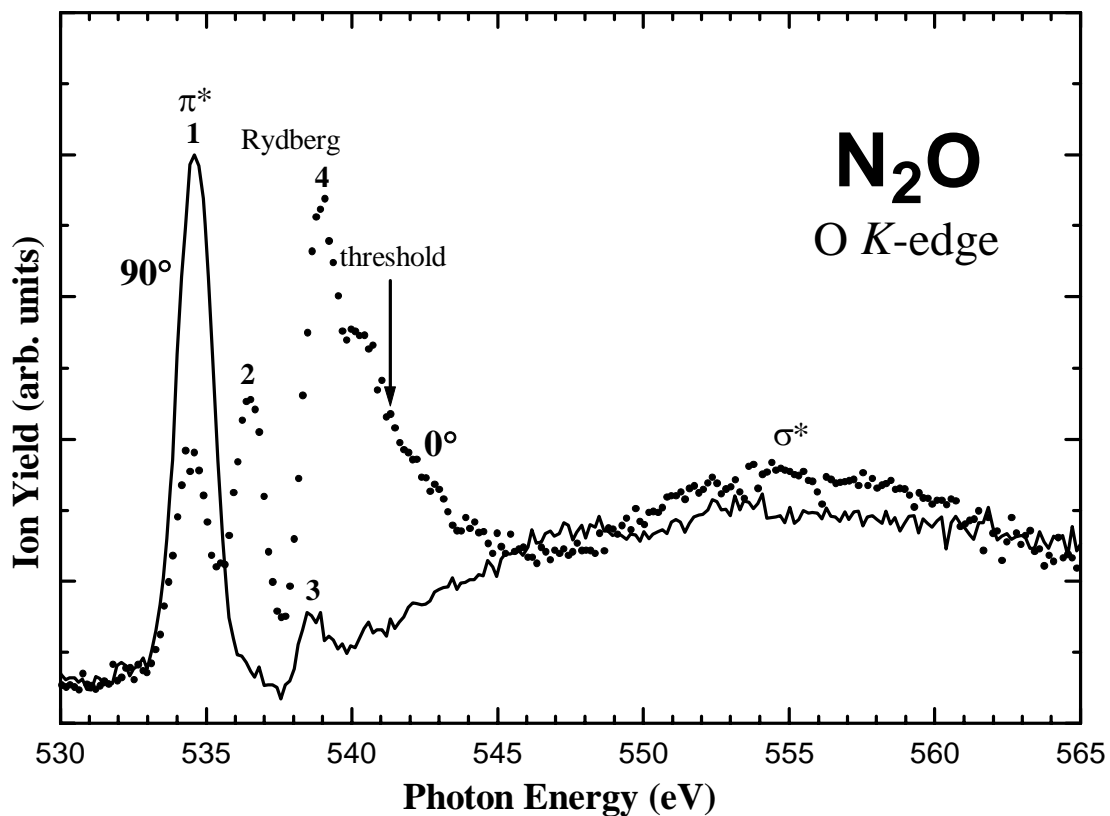


図 III-1 N_2O 分子の中程度の分解能の酸素 K 殻角度分解イオン収量スペクトル。測定には 2 台の平行平板型静電分析器を用い、+2 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。

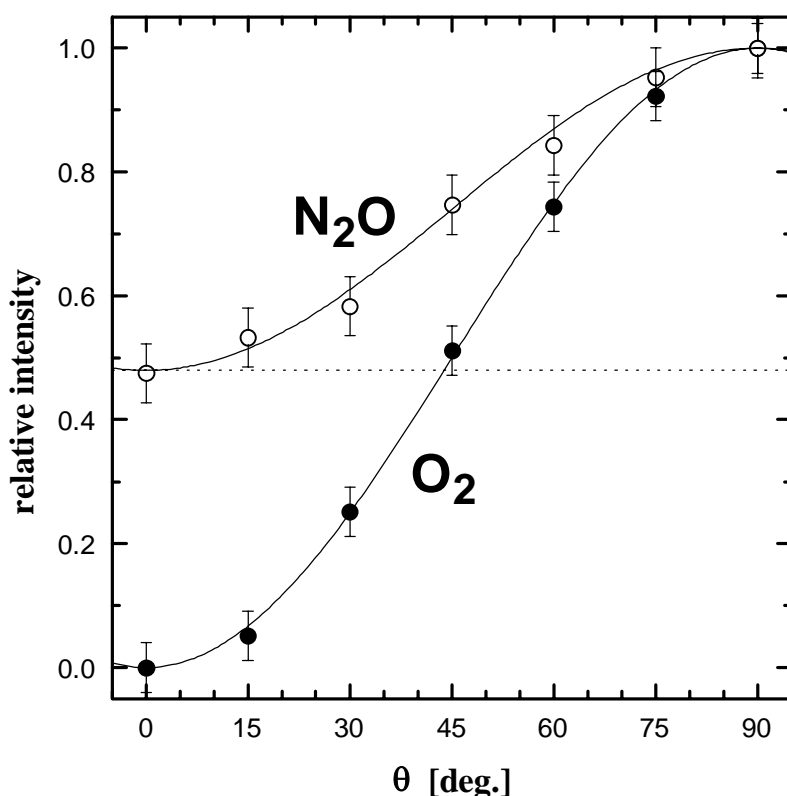


図 III-2 N_2O および O_2 分子の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に放出される解離イオンの角度分布。測定には平行平板型静電分析器を用い、+2 V の阻止電場を掛けた。

寿命を持った準安定分子イオンへと Auger 崩壊することを議論している。今回の実験では、準安定分子イオンから放出される解離イオンを検出しないようにするため +2 V の阻止電場を掛けているので、Bozek らの解釈では、 I_0 スペクトルに解離イオンが観測されていることは説明できない。図 III-2 は O_2 および N_2O 分子の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後の解離イオンの角度分布を示している。この結果も、平行平板型静電分析器を用いて得られた結果である。 O_2 および N_2O 分子に関する観測された分布は、それぞれ $1.0 \sin^2\theta$ および $0.48 + 0.52 \sin^2\theta$ に従う振る舞いを見せている。もし N_2O 分子が直線構造を保ったままであるならば、Auger 緩和および続く解離過程において 2 原子分子の場合と同様に核の運動量は保存されているはずである。しかし、実験結果はそうではない。つまり、これらの結果は $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起された N_2O 分子は光吸収したときに分子軸に対し垂直方向の比較的大きな運動量を持つことを意味している。したがって、 $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態では曲がった安定構造を持つことが予想される。そのとき $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起において変角振動モードが強く励起され、光吸収を起こしたときに分子は分子軸に直交する方向に運動量を持ちうる^[23]。

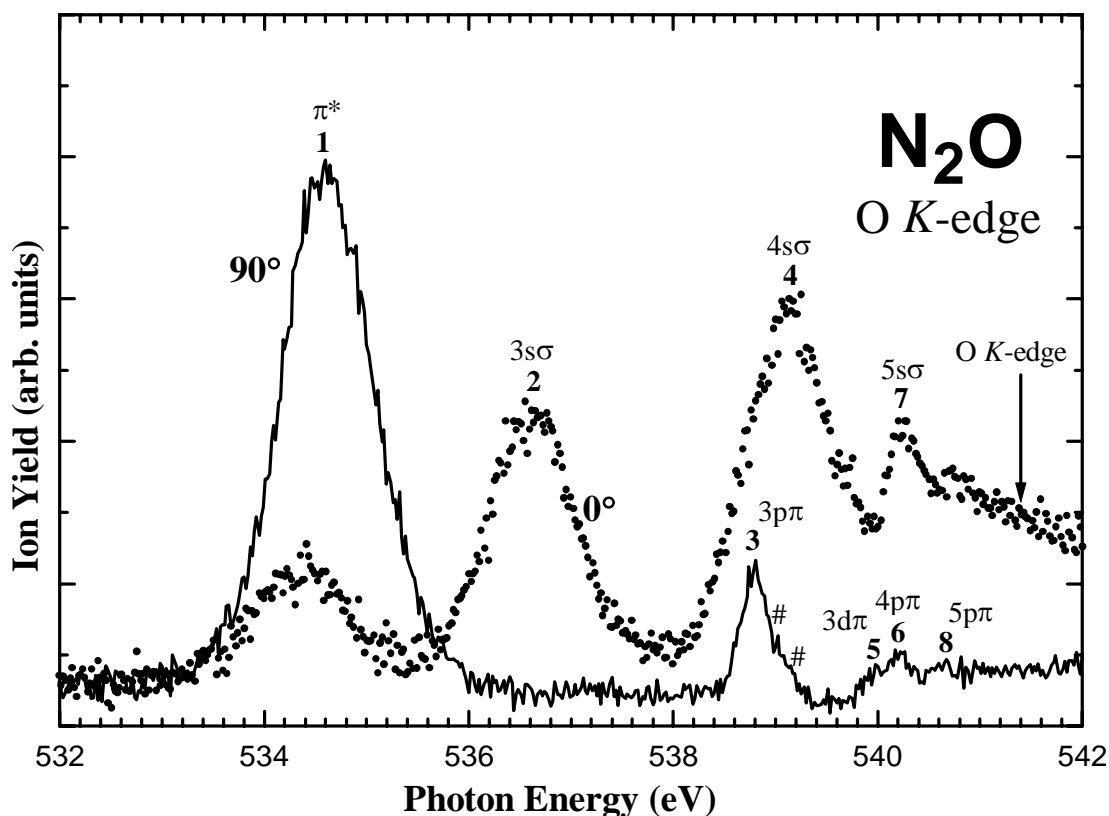


図 III-3 N_2O 分子の高分解能の酸素 K 殻角度分解イオン収量スペクトル。測定にはチャンネルトロンを備えた 2 つのイオン検出器を用いた、+3 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。

図 III-3 は 2 つのチャンネルトロンを用いた検出器により測定した高分解能の酸素 K 殻領域の I_0 および I_{90} スペクトルを示している。この測定では +3 V の阻止電場を掛けている^[11]。 π^* ピーク (No. 1) の半値全幅 (FWHM) は 1.00 eV であり、微細構造は観測されていない。 N_2O 分子の $O\ 1s$ 空孔状態の寿命幅は O_2 分子の場合と同程度の 180 meV^[24] であると予想される。今回の測定での励起光のバンド幅は約 100 meV であり、1 つの振電準位に基づく実験的なピーク幅は約 200 meV であると見積もられる。したがって、 π^* 共鳴ピークはいくつかの振電準位を含んでいる。

N_2O 分子が曲がった構造をとるとき、 π^* 軌道は $C_{\infty v}$ 対称性における縮重を失い、 C_s 対称性において 2 つの成分 a'' (面外 π^*) と a' (面内 π^*) に分裂する。 $O\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態における計算された N-N 結合長は基底状態と比べわずかに長くなり、N-O 結合長は大きく伸び解離性である可能性が高い。N-N-O の結合角は約 $112^\circ \sim 115^\circ$ の範囲まで強く曲がった方が安定である^[25]。一方、 $O\ 1s \rightarrow a''\pi^*$ 励起状態は基底状態と同じ直線構造が安定である。 $O\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態は、 $O\ 1s \rightarrow a''\pi^*$

励起状態よりエネルギー的に非常に低い状態にある。縮重した状態を持つ直線分子が屈曲することによりエネルギー低下が起こることは、Renner-Teller 効果と呼ばれ、内殻励起された N_2O および CO_2 分子に関してもすでに Wight と Brion により議論されている^[12]。Franck-Condon 原理に従うと、 $a''\pi^*$ 状態への遷移では変角モードは励起されないが、 $a'\pi^*$ 状態への遷移では $a''\pi^*$ 状態よりエネルギー的に低いところで変角モードが強く励起される。したがって、 π^* ピークの分離されていない振電準位は、おもに $a''\pi^*$ 遷移において変角振動が励起された準位に基づく。ただし、534.6 eV の π^* 構造には N-O 伸縮モードも寄与していることを述べておく必要がある。また、興味深いことは、 I_0 スペクトルに観測される π^* ピーク極大は、 I_{90} スペクトルに観測される極大よりもわずかに (約 0.17 eV) 低エネルギー側に位置することである。もし I_0 スペクトルに観測されている解離イオンは Renner-Teller 効果により安定化される $a'\pi^*$ 状態で変角振動が励起された準位から放出されるイオンが主に寄与していると考えれば、観測されているピーク位置の違いは説明できる。つまり、直線構造から垂直遷移したエネルギー位置より低エネルギー側では、変角振動励起された準位が大きな寄与を持つ。

もし $O\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態の安定屈曲構造にまで完全に曲がったときに、*axial recoil* 機構に基づく 2 体解離が起きるのであれば、 I_0 収量は I_{90} 収量の約 90 % になるはずであるが、実験結果はそうではない。 $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークにおいて I_0 収量は、図 III-3 に示しているように阻止電場 +3 V の条件で測定したとき I_{90} 収量の 28 % であり、図 III-1 と III-2 に示しているように阻止電場 +2 V の条件で測定したとき I_{90} 収量の 48 % である。このことは、 N_2O 分子の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起は次の 2 つの極限的状況の中間状態にあると考えられる。1 つの極限として、Kim らが報告している H_2O 分子の $O\ 1s$ 励起後の H^+ 放出^[6] のように、基底状態の分子構造が直接反映された解離イオンの角度分布になる場合と、もう 1 つの極限として内殻励起状態における安定構造に完全に緩和した構造が反映された解離イオンの角度分布になる場合である。今回の結果は、Neeb らにより議論されているように^[27]、変角振動が始まり振動の途中で Auger 崩壊を起こし、解離イオンが放出されていることにより説明できる。 N_2O 分子の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起と H_2O 分子の $O\ 1s$ 励起との違いは、励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲面の形状の違いに基づく。Schirmer らは H_2O 分子の $O\ 1s$ 軌道から原子価性軌道への励起状態は解離的であることを報告している^[28]。もし、 H_2O 分子の $O\ 1s$ 励起状態が結合角を変えない解離的なポテンシャルエネルギー曲面を持つとすれば、 H^+ 解離イオンの角度分布は基底状態の分子構造を反映したものとなる。一方、 N_2O 分子の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態では、短寿命であるが Auger 崩壊が起こる前に分子は屈曲する方向に力を受け、解離イオンの角度分布は多かれ少なかれ励起状態の構造変化の影響を受ける^[7,8]。

b. $\text{O } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起状態

表 III-1 に示した垂直遷移に関する量子化学計算を基にすると、図 III-3 のピーク No. 2 から No. 8 は $\text{O } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起に帰属される。 I_0 スペクトルと I_{90} スペクトルに観測されている Rydberg ピークは完全に異なっている。つまり、 π 性 Rydberg 励起は I_{90} スペクトルだけに観測され、 σ 性 Rydberg 励起は I_0 スペクトルだけに観測される。この結果は、Rydberg 状態において変角運動は寄与していないことを意味している。このことは、Rydberg 励起状態の安定構造は、直線構造を持つイオン化状態の安定構造とほぼ等しいこと、 π 性の Rydberg 状態における Renner-Teller 効果は無視できる程弱いことと矛盾していない。 σ 性 Rydberg 状態は縮重していないので、Renner-Teller 効果は生じないことは注意しておくべきことである。一般的に言って、2 原子分子の π^* および σ^* 共鳴状態、Rydberg 状態に関して同様^[2-5] に、直線 3 原子分子の Rydberg 状態および連続状態に関し

表 III-1 N_2O 分子の $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ および σ^* , Rydberg 励起の垂直遷移に関する計算結果。項値 T (term value) は eV 単位で示している。 E は励起エネルギー、 n^* は有効主量子数、 f は振動子強度を示している。

	calculation ^{#1}			experiment		Peak No.
	$T(E)$	n^*	f	$T(E)$	n^*	
π^*	6.49 (534.08)		0.019160	6.80 (534.60)		1
$8\sigma^*$	2.44 (538.13)		0.027274			
$9\sigma^*$	-18.38 (558.95)		0.015429	-14.6 (~555)		
$3s\sigma$	3.92	1.86	0.004182	4.85 (536.55)	1.67	2
$4s\sigma$	1.79	2.75	0.003038	2.27 (539.13)	2.45	4
$5s\sigma$	0.99	3.71	0.002063	1.15 (540.25)	3.44	7
$3p\sigma$	2.21	2.48	0.000001			3
$4p\sigma$	1.10	3.52	0.000001			
$3p\pi$	2.44	2.36	0.000832	2.60 (538.80)	2.28	
$4p\pi$	1.19	3.38	0.000184	1.18 (540.22)	3.38	6
$5p\pi$				0.71 (540.69)	4.36	8
$3d\sigma$	1.39	3.13	0.000520			5
$4d\sigma$	0.77	4.20	0.000493			
$3d\pi$	1.37	3.15	0.000028	1.42 (539.98)	3.10	
$4d\pi$	0.76	4.24	0.000023			
IP	540.57 eV			541.40 eV ^{#2}		

#1 広がった基底関数 (diffuse functions) を含めた場合と含めない場合の基底状態の全電子エネルギーはそれぞれ -183.73890 a.u. と -183.73772 a.u. である。

#2 文献 [29] の値

ては「対称性分離」分光法が成立している。

ピーク No. 3 および No. 6, No. 8 は $np\pi$ Rydberg 系列 ($n = 3, 4, 5$)、ピーク No. 5 は $3d\pi$ Rydberg 状態に帰属される。有効主量子数 n^* は 2 原子分子の同様の Rydberg 系列のものとはほぼ等しい^[3,4]。S / N 比が悪いため明確ではないが、 $3p\pi$ Rydberg ピーク (No. 3) は図 III-3 に # 印で示した位置に構造があり、少なくとも 3 つの成分が存在するようである。それらの構造の間隔は約 250 meV である。 N_2O 分子の基底状態における変角モード、N-O 伸縮モード、N-N 伸縮モードの振動間隔はそれぞれ 73.0 meV, 159.3 meV, 275.8 meV であるので、観測されているこれらの成分はおそらく N-N 伸縮モードに基づくものだろう。

ピーク No. 2 は $n^* = 1.67$ であることに基くと $3s\sigma$ Rydberg に帰属される。ピーク No. 4 と No. 7 の項値は計算による $3p\sigma$ および $4p\sigma$ Rydberg の結果に近いけれども、 $ns\sigma$ Rydberg 系列に関する振動子強度 f の計算結果が他の Rydberg 系列や他の分子 (O_2 および NO 分子の $O\ 1s \rightarrow$ Rydberg 励起に関する f の値は 0.001^[3] および 0.00003^[4] である) と比べ非常に大きいことを考慮すると、これらは $4s\sigma$ および $5s\sigma$ Rydberg に帰属されるべきである。 $ns\sigma$ Rydberg 系列の n^* の値が計算値や他の分子の値と大きく違っていること、 $ns\sigma$ Rydberg 系列が非常に強い強度を持つことは奇妙である。 $3s\sigma$ および $4s\sigma$ Rydberg ピークの FWHM は 1.07 eV と 1.24 eV であり、 $3p\pi$ Rydberg ピーク (FWHM = 0.58 eV) と比べ幅広いことも不思議である。

Wight と Brion は $ns\sigma$ Rydberg ピーク ($n = 3, 4$) が強く観測されることを議論しており、d 型の Rydberg 軌道の寄与があると述べている^[12]。今回の計算により $O\ 1s \rightarrow nd\sigma$ Rydberg 遷移の f が非常に小さい値を持つことが予想され、彼らの議論とは一致していない。最近、柳下らは O_2 分子の高分解能スペクトルにおいて $O\ 1s \rightarrow np\sigma_u$ Rydberg 系列が強調されることを見出し、この強調は Rydberg 性状態と原子価性状態のポテンシャルエネルギー曲線間の非交差則を通じた Rydberg-原子価性混合によるものであることを明らかにした^[11]。 O_2 分子の場合は σ_u^* 原子価性状態と $np\sigma_u$ Rydberg 状態が等しい軌道対称性を持ち、お互いに混ざり合うためである。 N_2O 分子の酸素内殻スペクトルの場合も、 $ns\sigma$ Rydberg 系列が強い強度を持ち幅広いピークとして観測されること、計算により得られた項値と大きくずれること、そして $4s\sigma$ Rydberg ピークが最も強く観測される (しかし計算では $3s\sigma$ Rydberg 遷移の f の方が $4s\sigma$ Rydberg 遷移より大きい) ことを Rydberg-原子価性混合により説明することは妥当である。

それでは、 $ns\sigma$ Rydberg 状態と混合している原子価性状態はどのような状態なのか。おそらく σ^* 状態がイオン化しきい値より低エネルギー側に位置しているであろう。図 III-4 に N_2O 分子の 2 つの反結合性の原子価性 σ^* 軌道、 $8\sigma^*$ および $9\sigma^*$ を示している。1 つは、 $N_t\ 2p_z$ および $N_c\ 2s$, $O\ 2p_z$ 軌道から構成され、もう 1 つは $N_t\ 2p_z$ および $N_c\ 2p_z$, $O\ 2p_z$ から構成されている。ここで、 N_t および N_c はそれぞれ末端の窒素、中心の窒素を表している。前者の軌道エネルギーの方が後者の

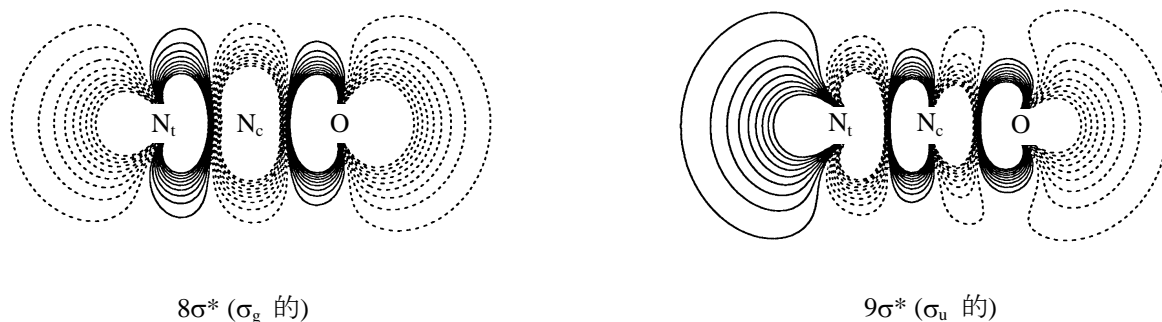


図 III-4 N_2O 分子の 2 つの σ^* 軌道、 $8\sigma^*$ (σ_g 的) および $9\sigma^*$ (σ_u 的) 軌道の等高線図。最小基底を用いた $N_c 1s^{-1}$ 状態の SCF 解を IVO 法により軌道改良して得られた結果を示している。

ものより低い。 N_2O 分子は CO_2 分子と等電子系であり、図 III-4 に示している $8\sigma^*$ と $9\sigma^*$ 軌道は、 $D_{\infty h}$ 点群に属している CO_2 分子のそれぞれ $5\sigma_g^*$ と $4\sigma_u^*$ 軌道とに形状がよく似ている。Rydberg 軌道と連続状態の部分的な記述に關与する広がった軌道 (diffuse orbital) を含めない計算により得られた $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ および $9\sigma^*$ 遷移の軌道エネルギーと f を表 III-1 に示している。広がった軌道を含めた計算では $9\sigma^*$ 励起に関する SCF 収束解が得られず、表 III-1 に示している結果はエネルギー下限を見積もったものに相当している。図 III-1 に示している I_0 スペクトルの 555 eV 付近の幅広い構造は、連続状態と相互作用している $O 1s \rightarrow 9\sigma^*$ 励起状態、すなわち形状共鳴 (shape resonance) に帰属される。一方、 $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 励起状態の垂直励起は $1s \rightarrow 3s\sigma$ と $4s\sigma$ Rydberg 励起状態との間に位置していると予測される。しかし、図 III-3 に示しているスペクトルにおいても、広がった軌道を含めて行った計算においても、 $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 励起状態に基づく構造は識別できない。これは、 $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 遷移は基底状態の安定構造付近で $ns\sigma$ Rydberg manifold の中に Rydberg-原子価性混合を通じて強度が拡散しているのであろう^[15-17]。

ここで、これまでの結果における Rydberg-原子価性混合についてまとめる。 N_2O 分子の $O 1s \rightarrow 3s\sigma$ および $4s\sigma$ Rydberg 励起状態は、解離性を持つ $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 励起状態との非交差を通じて、その項値・強度・ピーク幅は大きく影響を受ける。 $8\sigma^*$ 軌道は $3s\sigma$ および $4s\sigma$ Rydberg 励起状態と同じ対称性を持ち、 σ_g^* 的軌道と s 型 Rydberg 軌道 (σ_g 的) は容易に混合しあうためである。Franck-Condon 領域では、 $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 軌道と $4s\sigma$ Rydberg 軌道の混合が最も強いことを示すスペクトルが得られている。より高い $ns\sigma$ Rydberg ピーク ($n = 5, 6, \dots$) の項値・強度・幅も低い $ns\sigma$ Rydberg ピーク ($n = 3, 4$) と同様に多かれ少なかれ影響を受けている。

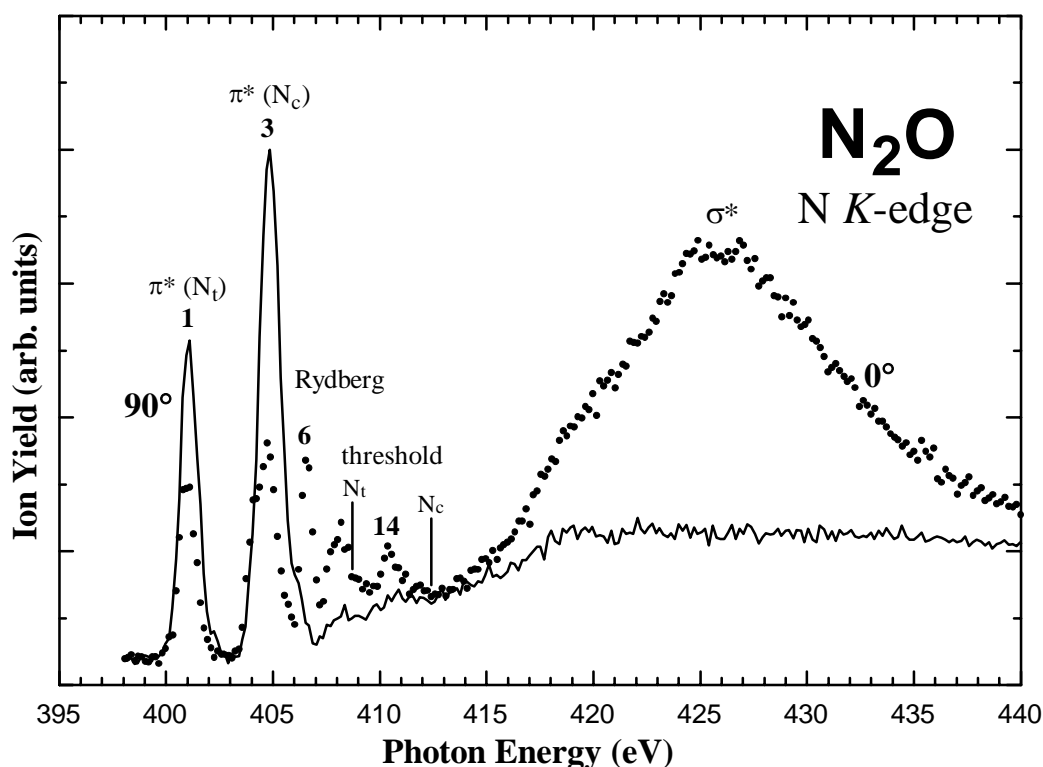


図 III-5 N_2O 分子の中程度の分解能の窒素 K 殻角度分解イオン収量スペクトル。測定には 2 台の平行平板型静電分析器を用い、+2 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。

c. $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態

図 III-5 は平行平板型静電分析器を用いて測定した N_2O 分子の窒素 K 殻領域の角度分解イオン収量スペクトル I_0 および I_{90} を示している。401.1 eV と 404.7 eV に 2 つの顕著なピークが存在する。これらのピークは、それぞれ $N_t\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起および $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に帰属される。それらの遷移エネルギー差は 3.6 eV であり、 N_t と N_c の $1s$ イオン化エネルギーの差 4.0 eV^[29] とほぼ一致している。それぞれのイオン化しきい値以下には Rydberg 構造が存在する。イオン化しきい値の上の約 426 eV にある幅広いバンドは $\sigma^*(\sigma_u^*)$ 的共鳴に帰属される。このバンドには N_t および $N_c\ 1s \rightarrow 9\sigma^*$ 遷移の双方が含まれているはずである。図 III-4 に示しているように $9\sigma^*$ 軌道は $N_t\ 2p$ と $N_c\ 2p$ 軌道から構成されている。 σ^* 共鳴に見られる約 2 eV の分裂幅を持った構造は、それぞれ N_t および $N_c\ 1s \rightarrow 9\sigma^*$ 遷移に対応付けられる可能性がある。 I_{90} スペクトルの 419 eV 付近にある構造はおそらく $(N_c\ 1s)^{-1}(\pi)^{-1}(\pi^*)^{+2}$ と表される 2 電子励起状態に帰属できるであろう。この 2 電子励起状態は $N_c\ 1s$ イオン化しきい値より約 14.3 eV 上に位置し、 $O\ 1s$ 励起の場合 (約 12.4 eV) とほぼ同じである。

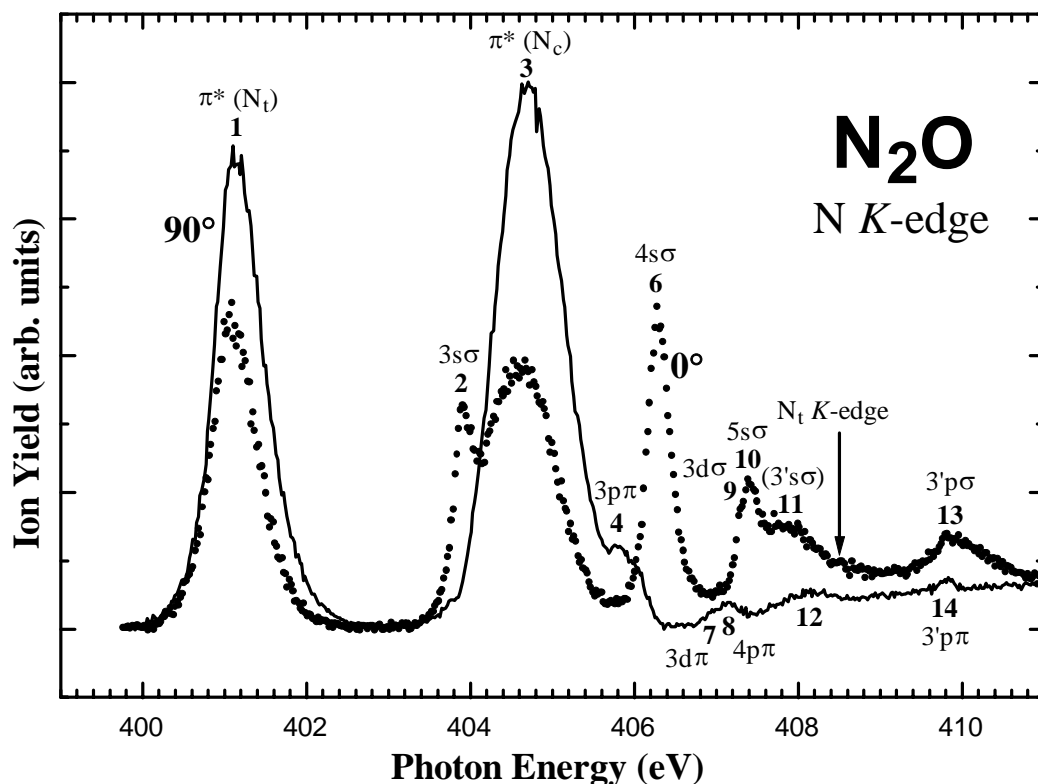


図 III-6 N_2O 分子の高分解能の窒素 K 殻角度分解イオン収量スペクトル。測定にはチャンネルトロンを備えた 2 つのイオン検出器を用いた、+3 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。

$O\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークと同様に、 N_c および $N_t\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態から放出される解離イオンは、 I_{90} スペクトルだけでなく I_0 スペクトルに観測されている^[23]。今回の結果は、 $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態における Renner-Teller 効果は $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起と同程度の強さであることを示している。このことは、Ma ら^[30] および Tronc ら^[31] により $N_t\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態だけでなく $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態においても分子は曲がっていると解析されていることと矛盾しない。

図 III-6 は 2 つのチャンネルトロンを用いた検出器により測定した高分解能の窒素 K 殻領域の I_0 および I_{90} スペクトルを示している。この測定では +3 V の阻止電場を掛けている^[11]。ピーク No. 1 と No. 3 はそれぞれ N_t および $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に帰属される。 N_t および $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークの FWHM はそれぞれ 0.74 eV と 1.05 eV である。 I_{90} スペクトルには微細構造は観測されていない。 I_0 スペクトルの 403.9 eV に観測されているピーク (No. 2) は π^* 励起に関係したものではない (詳細は後述)。 N_2O 分子の $N\ 1s$ 空孔状態の寿命幅は N_2 分子の場合と同程度の 123 meV^[24] であると予想される。今回の測定での励起光のバンド幅は約 85 meV である。変角振動の振動間隔は 100

meV よりも小さいと予想されるので、Ma らにより議論されているように^[30] π^* 共鳴ピークは変角振動が励起された準位を含んでいる。 $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の安定構造を決定する SCF 計算の結果は、 N_t および $N_c\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ (面内 π^*) 励起状態はそれぞれ結合角 136° と 114° である屈曲構造を持つことを示している。安定結合角 136° という値は等価内殻近似種である基底状態の NO_2 分子の結合角 134° とほぼ等しい。この計算結果から、 $N_c\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態における変角振動は、 $N_t\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態におけるものよりも強く励起されていると予想される。この予想は、 $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークの FWHM の方が大きいという実験結果と矛盾していない。

LeBurn らは $N_t\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に 3 体解離を通じて放出される N_c^+ 解離イオンが比較的大きい運動エネルギーを持ち、 $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に 3 体解離を通じて放出される N_c^+ 解離イオンは相対的に小さい運動エネルギーを持つことを報告している^[8]。得られた結果は、 $N_t\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態は等価内殻近似種である NO_2 分子の基底状態のように曲がった構造を持ち、化学結合論から予測される $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態は中間的な結合角を持った曲がった構造を持つことと矛盾していないことを述べている^[7,8]。彼らの解釈は定量的には我々の結果と一致していない。我々の結果は、 $N_c\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態に関する構造変化のほうが $N_t\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態の場合より大きいことを示している。さらに、もし $N\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態において安定構造へ緩和した核配置から *axial recoil* 機構に基づく解離が起こるのであれば、イオン収量比 I_0/I_{90} は $N_t\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークにおける値 (33 %) より $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークでの値 (84 %) のほうが大きくなるはずである。しかし、図 III-6 に示しているように、阻止電場 +3 V の条件で測定したときには、 N_t および $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークにおけるイオン収量比 I_0/I_{90} はそれぞれ 41 % と 54 % となっている。このような違いが生じることに关しては、さらに詳細な解離メカニズムの情報なくしては、満足のいく説明を述べることができない^[23]。

d. $N\ 1s \rightarrow$ Rydberg 励起状態

表 III-2 と III-3 は、理論計算と「対称性分離」に基づいて、図 III-6 に観測されている Rydberg 励起状態の帰属を示している。「対称性分離」の意味は、 $O\ 1s \rightarrow$ Rydberg スペクトルの場合と同様、 π 性の Rydberg 励起は I_{90} スペクトルだけに観測され、 σ 性 Rydberg 励起は I_0 スペクトルだけに観測されることを意味している。 $N_c\ 1s$ イオン化しきい値に収束する Rydberg 遷移は非常に弱く、 $3s\sigma$, $3p\sigma$, $3p\pi$ Rydberg ピークが確認できるにすぎない。一方、 $N_t\ 1s$ イオン化しきい値に収束する強い $n\sigma$ Rydberg 系列 ($n = 3, 4, 5$) と弱い $n\pi\pi$ ($n = 3, 4$), $3d\sigma$, $3d\pi$ Rydberg 遷移が観測されている。

$N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起領域である 403.9 eV にピーク No. 2 が I_0 スペクトルに観測され、 I_{90} スペクトルにはこの構造は現れていない。このピークは項値を考慮すると疑いなく $N_t\ 1s \rightarrow 3s\sigma$ Rydberg 励起に帰属される。したがって、伝統的な吸収スペクトル^[30,31] では高分解能条件においてさえも分離できていない $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起と $N_t\ 1s \rightarrow 3s\sigma$ Rydberg 励起を分離することに、今回の角度分解イオン

表 III-2 N_2O 分子の $N_t 1s \rightarrow \pi^*$ および σ^* , Rydberg 励起の垂直遷移に関する計算結果。項値 T (term value) は eV 単位で示している。 E は励起エネルギー、 n^* は有効主量子数、 f は振動子強度を示している。

	calculation ^{#1}			experiment		Peak No.
	$T(E)$	n^*	f	$T(E)$	n^*	
π^*	8.20 (402.16)		0.082151	7.4 (401.10)		1
$8\sigma^*$	2.42 (407.94)		0.029043			
$9\sigma^*$	-17.21 (427.57)		0.029243	-16.5 (~425)		
$3s\sigma$	3.99	1.85	0.001702	4.60 (403.90)	1.72	2
$4s\sigma$	1.80	1.75	0.001195	2.23 (406.27)	2.47	6
$5s\sigma$	0.99	1.72	0.000809	1.12 (407.38)	3.49	10
$3p\sigma$	2.21	2.48	0.000307			(6)
$4p\sigma$	1.10	3.51	0.000203	0.90 (407.60)	3.89	11
$3p\pi$	2.49	2.34	0.001110	2.72 (405.78)	2.24	4
v				2.51 (405.99)		5
$4p\pi$	1.21	3.35	0.000239	1.36 (407.14)	3.17	8
$5p\pi$				(~408.2)		(12)
$3d\sigma$	1.39	3.13	0.000339	1.22 (407.28)	3.34	9
$4d\sigma$	0.78	4.18	0.000334	0.90 (407.60)	3.89	11
$3d\pi$	1.38	3.14	0.000237	1.55 (406.95)	3.04	7
$4d\pi$	0.76	4.23	0.000143	(~408.2)		(12)
IP	410.36 eV			408.50 eV ^{#2}		

#1 広がった基底関数 (diffuse functions) を含めた場合と含めない場合の基底状態の全電子エネルギーはそれぞれ -183.73857 a.u. と -183.73753 a.u. である。

#2 文献 [29] の値

収量スペクトルでは成功している。Tronc らはエネルギー損失分光スペクトルの 403.02 eV に観測された非常に弱いピークを $N_t 1s \rightarrow 3s\sigma$ Rydberg 励起に帰属している。今回のスペクトルにも Ma らの吸収スペクトルにも、403.02 eV に構造は観測されていないので、403.02 eV の構造は光学禁制である可能性がある。しかし、比較的低エネルギーである約 800 eV および 540 eV の電子衝撃によるエネルギー損失分光スペクトルでは、この構造は観測されていない^[32]。Tronc らが観測した 403.02 eV の構造の起源は不明のままである。

ピーク No. 6 と No. 10 は $N_t 1s \rightarrow 4s\sigma$ および $5s\sigma$ Rydberg 励起に帰属される。 $N_t 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 系列の遷移強度は異常な振る舞いを示しており、406.27 eV に観測されている $4s\sigma$ Rydberg 遷移が $3s\sigma$ および $5s\sigma$ Rydberg 遷移より強い。一方、Ma らは 406.27 eV のピークは $N_t 1s \rightarrow 3d$

表 III-3 N_2O 分子の $N_c 1s \rightarrow \pi^*$ および σ^* , Rydberg 励起の垂直遷移に関する計算結果。項値 T (term value) は eV 単位で示している。 E は励起エネルギー、 n^* は有効主量子数、 f は振動子強度を示している。

	calculation ^{#1}			experiment		Peak No.
	$T(E)$	n^*	f	$T(E)$	n^*	
π^*	9.06 (404.92)		0.112439	7.8 (404.70)		3
$8\sigma^*$	1.64 (412.34)		0.000741			
$9\sigma^*$	-16.15 (430.13)		0.046108	-14.5 (~427)		
$3s\sigma$	3.76	1.90	0.000013	4.90 (407.60)	3.89	(11)
$4s\sigma$	1.68	2.84	0.000005			
$5s\sigma$	0.92	3.85	0.000004			
$3p\sigma$	2.28	2.45	0.000037	2.72 (409.78)	2.24	13
$4p\sigma$	1.13	3.48	0.000015			
$3p\pi$	2.43	2.36	0.000054	2.70 (409.80)	2.25	14
$4p\pi$	1.20	3.37	0.000006			
$3d\sigma$	1.45	3.06	0.000009			(13)
$4d\sigma$	0.80	4.11	0.000007			
$3d\pi$	1.43	3.09	0.000086			
$4d\pi$	0.78	4.17	0.000052			
IP	413.98 eV			412.50 eV ^{#2}		

#1 広がった基底関数 (diffuse functions) を含めた場合と含めない場合の基底状態の全電子エネルギーはそれぞれ -183.73931 a.u. と -183.73805 a.u.である。

#2 文献 [29] の値

Rydberg 帰属できる可能性があることを述べている^[30]。 $O 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 系列の場合と同様に、 $N_t 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 系列が大きな強度と幅を持つこと、計算による項値と大幅にずれること、 $4s\sigma$ Rydberg 遷移が最も強くなること (計算結果では $4s\sigma$ Rydberg より $3s\sigma$ Rydberg の方が強い) は Rydberg-原子価性混合により説明できる。

$3s\sigma$ および $4s\sigma$ Rydberg ピーク (No. 2 と No. 6) の幅はそれぞれ約 275 meV と約 355 meV である。このピークの広がり、 $O 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg ピークの場合 ($3s\sigma$ Rydberg ピークは 1.07 eV の幅、 $4s\sigma$ Rydberg ピークは 1.24 eV の幅) と比較すると、それほど大きくはない。これは、 $N_t 1s$ と $O 1s$ イオン化状態のポテンシャルエネルギー曲面の形状が異なるか、あるいは $N_t 1s \rightarrow 8\sigma^*$ と $O 1s \rightarrow 8\sigma^*$ の解離的状態のポテンシャルエネルギー曲面の形状が異なるため非交差のあり方が異なることを意味している。

$N_c 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 系列に関する計算結果は非常に弱い遷移強度を示しており、今回のスペクト

ルではこの $ns\sigma$ Rydberg 系列は明確に識別できないことは興味深い。もし、 N_2O 分子の電子構造が等電子分子である CO_2 分子の電子構造に近似できるならば、 $N_c 1s \rightarrow 8\sigma^*(\sigma_g)$ 的励起は双極子禁制の $C 1s \rightarrow \sigma_g^*$ 遷移に対応することになる。一方、 $N_t 1s$ および $O 1s$ 軌道からの遷移は許容である。したがって、 $N_t 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 励起状態は、 $N_t 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 励起状態に混合することにより大きな寄与が現れている。一方、 $N_c 1s \rightarrow 8\sigma^*$ 励起状態は $N_c 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 励起状態と混合したとしても、禁制遷移に近いと、その寄与がスペクトルには現れない。

ピーク No. 4 と No. 8 は $N_t 1s \rightarrow n\pi\pi$ Rydberg 系列 ($n = 3, 4$) に、ピーク No. 7 は $N_t 1s \rightarrow 3d\pi$ Rydberg 遷移に帰属される。表 III-2 に示しているように、計算により得られた項値は実験的に得られた値より約 0.16 eV 小さい。肩構造 No. 5 はピーク No. 4 の約 210 meV だけ高エネルギー側に位置しており、 $N_t 1s \rightarrow 3p\pi$ Rydberg 遷移において N-O 伸縮振動が励起された準位に帰属できる可能性がある。408.2 eV 周辺に位置する No. 12 は幅広く、 $5p\pi$ と $4d\pi$ Rydberg 遷移に帰属される。

ピーク No. 9 と No. 11 はそれぞれ $N_t 1s \rightarrow 3d\sigma$ および $4p\sigma$ Rydberg 励起に帰属される。Ma らは No. 11 のピークを $N_c 1s \rightarrow 3p$ Rydberg 遷移に、その高エネルギー側にあるサイドバンドを N-O 伸縮振動が励起された準位に帰属できる可能性を述べている^[30]。 $N_t 1s \rightarrow 3p\pi$ Rydberg 励起に関してこれまでに議論しているように、振動量子数が 2, 3 だけ励起された状態が観測されている。したがって、408 eV の幅広い構造は、1 つの電子状態に基づく分離されていない数多くの振動系列に基づくのではなく、異なる電子状態のいくつかの振動状態が重なっていることに起因している可能性が高い。 $N_t 1s \rightarrow 3p\sigma$ Rydberg 励起は今回の I_0 スペクトルに明確には見つかっていない。計算による項値は $N_t 1s \rightarrow 3p\sigma$ Rydberg 状態はピーク No. 6 のわずかに高エネルギー側に位置することを示している。ピーク No. 6 の高エネルギー側の裾には $N_t 1s \rightarrow 3p\sigma$ Rydberg 状態の寄与が含まれているかもしれない。

Ma らは、 $N_t 1s$ イオン化しきい値の上 410 eV の構造は、 $N_c 1s \rightarrow 3p$ あるいは $3d$ Rydberg 遷移の N-O 伸縮モードに基づく長い振動系列に帰属できる可能性があり、Rydberg 励起状態において N-O 結合距離が大きく変化していることを議論している^[30]。しかし、これまでに議論しているように、他の Rydberg 状態はそれほど長い振動系列を示していない。計算による項値と f に基づくと、410 eV 周辺の No. 13 と No. 14 のピークは、それぞれ 0.44 eV と 0.27 eV のずれがあるけれども、 $N_c 1s \rightarrow 3p\sigma$ と $3p\pi$ Rydberg 遷移に帰属される。 σ^* 軌道と同様の議論に基づくと、 $ns\sigma$, $nd\sigma$, $nd\pi$ Rydberg 軌道は *gerade* 性を持ち、 $n\pi\sigma$, $n\pi\pi$ Rydberg 軌道は *ungerade* 性を持つ。 $N_c 1s$ 軌道は σ_g 性軌道に近似されるので、 $g \rightarrow g$ 遷移は双極子禁制であり、 $N_c 1s \rightarrow ns\sigma$, $nd\sigma$, $nd\pi$ Rydberg 遷移は非常に弱いと予想される。一方、 $N_c 1s \rightarrow 3p\sigma$ と $3p\pi$ Rydberg 遷移は観測される。しかしながら、 Σ と Π の対称性を分離した後でも、410 eV 付近の構造は広いバンドとして観測されている。これは、 $3p\sigma$ Rydberg 遷移に加えて $3d\sigma$ Rydberg 遷移からの寄与がある可能性を示している。

III - 4. まとめ

N_2O 分子の酸素および窒素 $1s$ 励起状態に関する高分解能角度分解イオン収量スペクトルを測定し、これらの結果を *ab initio* 量子化学計算の結果を援用して解釈した。高分解能スペクトルにより観測されたいくつかの Rydberg 励起状態に関して、信頼性の高い帰属を与えることができた。

$N_c 1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づくピーク幅は、 $N_l 1s \rightarrow \pi^*$ 励起のピーク幅より広い。これは、直線分子が屈曲することにより縮重状態を分裂させる Renner-Teller 効果を通じて、2 つの π^* 励起状態における変角振動が異なる励起分布を持つことに主に起因している。Auger 崩壊した後に放出される解離イオンの角度分布も Renner-Teller 効果の影響を受けている。つまり、解離イオンの角度分布は直線構造における Π 励起状態という対称性の情報を一部失っている。

$1s \rightarrow$ Rydberg 励起に関しては、Renner-Teller 効果は観測されず、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が観測される。 N_2O 分子は 2 つの反結合性原子価 σ^* 軌道、 $8\sigma^*(\sigma_g$ 的) および $9\sigma^*(\sigma_u$ 的) 軌道を持つ。 $1s \rightarrow 9\sigma^*$ 励起状態はイオン化しきい値より上に、形状共鳴構造として観測される。一方、 $8\sigma^*$ 軌道はイオン化しきい値より下に存在する計算結果が得られた。 $1s \rightarrow 8\sigma^*$ 励起状態はそれぞれ $O 1s$ および $N_l 1s \rightarrow n\sigma$ Rydberg 励起状態と混ざり合う。このため、 $O 1s$ および $N_l 1s \rightarrow n\sigma$ Rydberg 励起遷移に基づくピーク強度は非常に大きくなる。一方、双極子選択則のため $N_c 1s \rightarrow 8\sigma^*(\sigma_g$ 的) 遷移はほとんど禁制であり、 $8\sigma^*$ 軌道と混合することによるピーク強度の強調は観測されていない。

参考文献および註

- [1] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [2] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).
- [3] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Letts.* **190**, 481 (1992).
- [4] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- [5] A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 201, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
- [6] D. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingam, D. M. Hanson and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* **97**, 5915 (1992).
- [7] P. Morin, M. Lavollée and M. Simon, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 211, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
- [8] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, *J. Chem. Phys.* **98**, 2534 (1993).
- [9] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 4562 (1993).
- [10] A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa and E. Shigemasa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1351 (1992).
- [11] A. Yagishita, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
- [12] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3**, 191 (1974).
- [13] W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).
- [14] K. Ueda, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, K. Ohmori, Y. Sato, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 311 (1995).
- [15] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 415 (1975).
- [16] M. B. Robin, “*Higher Excited States of Polyatomic Molecules Vol. III*”, p. 34, (Academic, Orlando, 1985).
- [17] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock and M. B. Robin, *J. Chem. Phys.* **87**, 4344 (1987).
- [18] J. A. Sheehy, T. J. Gil, C. L. Winstead, R. E. Farren and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **91**, 1796 (1989).
T. J. Gil, C. L. Winstead, J. A. Sheehy, R. W. Farren and P. W. Langhoff, *Phys. Scr.* **T 31**, 179 (1990).
- [19] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sasaki and H. Tatewaki, “*Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*”, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [20] K. Kaufmann, Ch. Nager and M. Jungen, *Chem. Phys.* **95**, 385 (1985).
- [21] N. Kosugi and H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.* **74**, 490 (1980).
- [22] N. Kosugi, *Theor. Chim. Acta* **72**, 149 (1987).
- [23] 2 体解離機構だけによって I_{90} 収量に加えて、変角振動に基づく I_0 収量が得られる。 N_c^+ イオンが I_0 収量に支配的な寄与を持つ可能性が高いけれども、 I_0 収量の説明に 3 体解離は必ずし

も必要ではない。

- [24] M. Coville and T. D. Thomas, *Phys. Rev. A* **43**, 6053 (1991).
- [25] $O\ 1s \rightarrow a'\pi^*$ 励起状態に関する収束した安定構造は得ることができなかった。したがって、 N_2O 分子は基底状態の N_2 分子と $1s$ 軌道が励起された O 原子に解離するかもしれない。もしそうであるならば、 N_2O 分子の $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起において、 O_2 分子の $O\ 1s \rightarrow \sigma^*$ 励起の場合と同様 [文献 26] に、酸素原子の原子的な Auger 過程が観測されるはずである。一方、 N_2O 分子の $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関して収束した安定構造が得られた。
- [26] S. J. Schaphorst, C. D. Caldwell, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 315 (1993).
C. D. Caldwell, S. J. Schaphorst, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
- [27] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
- [28] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C.T. Chen, and F. Sette, *Phys. Rev. A* **47**, 1136 (1993).
- [29] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Bear, “*ESCA Applied to Free Molecules*”, (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [30] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).
- [31] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys.* **B 13**, 999 (1980).
- [32] I. Harrison and G. C. King, *J. Electron Spectrosc.* **43**, 155 (1987).

第 IV 章

N_2O 分子の窒素 K 殻励起およびイオン化後に 放出される解離イオンの角度相関

本章の内容は

J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita and P. A. Hatherly,
J. Electron Spectrosc. **79**, 491-494 (1996).

として発表

IV - 1. 序

角度分解イオン収量法を用いた実験により、気相中の内殻励起分子の電子状態を研究してきた^[1-4]。そして第 III 章で述べたように、直線 3 原子分子である N_2O 分子の $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態では、解離イオンの角度分布に変角振動運動が影響を与えている可能性があることがわかった^[3,4]。Morin とその共同研究者^[5,6] は、同位体標識した $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 分子の末端窒素 (N_t) と中心窒素 (N_c) の K 殻を選択的励起した後の 3 体解離過程を、新たに開発した光電子-光イオン-光イオン同時計測法 (photoelectron-photoion-photoion coincidence; PEPICO) により測定している。彼らは、 $\text{N}_t 1s \rightarrow \pi^*$ 遷移後の解離に関して、Auger 崩壊前に分子に強く曲がる力が掛かり、Auger 遷移後に各原子にさらに解離的な力が加わることを報告しており、このことから π^* 励起状態は曲がった構造が安定であると述べている。また、彼らは $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態からの N_c^+ 解離イオンは、 $\text{N}_t 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態からの N_c^+ 解離イオンより小さい運動エネルギーを持つことを見出した。このことから、 $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の安定構造は強く曲がっていないと報告している。 N_c^+ 解離イオンの運動エネルギーは励起状態における分子軸直交方向に掛かる力だけでなく、Auger 崩壊後の解離性状態からのさらなる力にも支配されている。したがって、解離イオンの運動エネルギーの情報だけでは、解離ダイナミクスを議論するには不十分である。

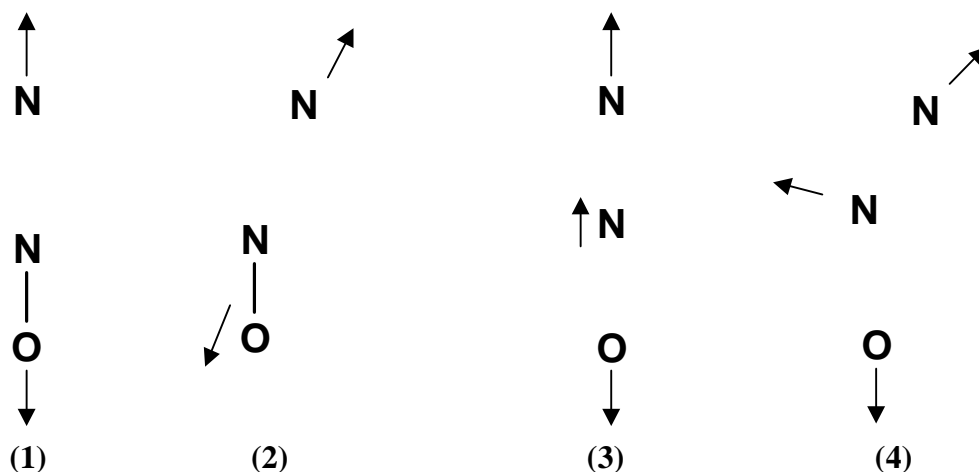


図 IV-1 N_2O 分子の内殻励起・イオン化後の 2 体解離および 3 体解離における解離イオン放出される角度相関を示した模式図。2 体解離 (1, 2) では、解離するときの分子構造に依らず、解離種の相関角度は 180° となる。一方 3 体解離では、分子が直線形のまま解離するとき (3) 解離種は直線的に放出され、相関角度は 0° あるいは 180° となるが、屈曲形から解離するとき (4) は相関角度が構造に依存することになる。

本章では、 N_2O 分子の窒素 K 殻励起・イオン化状態後に放出される 2 つの解離イオンの角度相関を、新たに開発した角度分解光イオン-光イオン同時計測法 (angle-resolved photoion-photoion coincidecne; ARPIPICO) により計測し、その相関角度に注目する。これまでの伝統的な同時計測法と比べ、今回の ARPIPICO 測定では衝突領域に引き込み電場が掛けられていないことが特長である。このため、1 つの分子から放出される 2 つの解離イオンの相関角度を直接測定することができる。3 原子分子が 2 体解離が起きるとき、分子構造が直線であるか屈曲しているかに関らず解離種の相関角度は 180° になる。一方、3 体解離が起こるとき、相関角度は常に 180° になるとは限らない。直線構造からの 3 体解離は直線的に起こり解離イオンの相関角度は 0° あるいは 180° になる可能性があるけれども、屈曲した構造からの 3 体解離における解離イオンの相関角は、解離するときの分子の結合角に依存する。このような特性 (図 IV-1 参照) に基づいて、 N_2O 分子の $\text{N } 1s$ 励起・イオン化状態の分子構造変化に関する情報を得ることができた。

IV - 2. 実験方法

実験は Photon Factory の軟 X 線アンジュレータビームライン BL2B にて行った。II - 5 節で述べた方法により、 N_2O 分子の $\text{N } 1s$ 励起・イオン化状態から放出される解離イオンの角度分解光イオン-光イオン同時計測 (ARPIPICO) スペクトルを測定した。

IV - 3. 結果および議論

共鳴 Auger 過程を通じて 1 価イオンが主に生成するけれども、2 重およびそれ以上の多重 Auger 過程を通じて多価イオンも生成する。LeBrun らにより N_2O 分子の末端窒素 (N_t) および中心窒素 (N_c) $1s \rightarrow \pi^*$ 励起後には、それぞれ約 21 % および約 26 % の分岐比で 2 価親イオンが生成し、その 2 価親イオンから解離イオンが放出されることが報告されている。今回の共鳴内殻励起後のコインシデンス測定においては、Auger 崩壊後に生成したそのような 2 価親イオンからの解離イオンの組が主に検出される。

角度分解光イオン-光イオン同時計測 (ARPIPICO) スペクトル構造を帰属するため、解離イオンがそれぞれの検出器に到達するまでの飛行時間を算出した。スタート信号を与える検出器は、 90° セクター球面型の分析器を備えた検出器である。II - 3 b. 小節に述べたように検出器の形状と電圧条件から、放出された解離イオンが 90° セクター球面型分析器内を通過し検出器に到達するまでの時間

$\text{TOF}_{90\text{sector}}$ は、解離イオンの並進運動エネルギー E_{kin} [eV] と解離イオンの質量 m_a [a.u.] により決まり、次の (IV-1) 式により表される。

$$\text{TOF}_{90\text{sector}} = 4.03 \sqrt{\frac{m_a}{E_{\text{kin}}}} \quad (\text{IV-1})$$

ストップ信号を与える検出系は、 45° 平行平板型の分析器を備えた検出器である。この検出器では並進運動エネルギーの分離を積極的に行わず、 $0 \sim 15$ eV の並進運動エネルギーを持った解離イオンを幅広く検出するようにしている。II - 3 a. 小節に述べたように検出器の形状と電圧条件から、放出された解離イオンが 45° 平行平板型分析器内を通過し検出器に到達するまでの時間 TOF_{para} [μs] は、解離イオンの並進運動エネルギー E_{kin} [eV] と解離イオンの質量 m_b [a.u.] により決まり、次の式 (IV-2) により表される。

$$\text{TOF}_{\text{para}} [\mu\text{s}] = \sqrt{m_b} \left(\frac{3.38}{\sqrt{E_{\text{kin}}}} + \frac{0.85}{\sqrt{E_{\text{kin}}} + \sqrt{E_{\text{kin}} + 93}} + \frac{1.22}{\sqrt{E_{\text{kin}} + 93}} + \frac{6.75\sqrt{E_{\text{kin}}}}{17} \right) \quad (\text{IV-2})$$

放出される可能性のある 1 価解離イオン (N^+ および O^+ , N_2^+ , NO^+) が衝突領域から放出され検出器に到達するまでの飛行時間を式 (IV-1) および (IV-2) に基づいて計算し、これらを解離イオンの並

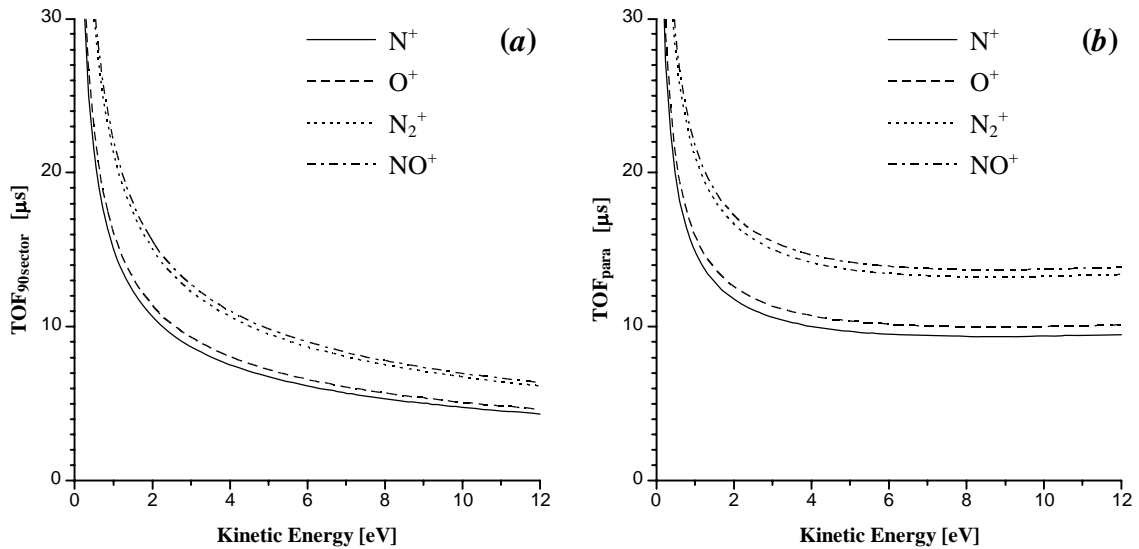


図 IV-2 放出される可能性のある 1 価解離イオン (N^+ および O^+ , N_2^+ , NO^+) が衝突領域から放出され検出器に到達するまでの飛行時間。これらを解離イオンの並進運動エネルギーに対する関数として示している。(a) 90° セクター球面型分析器を通り検出器に到達するまでの飛行時間。(b) 45° 平行平板型分析器を通り検出器に到達するまでの飛行時間。

進運動エネルギーに対する関数として図 IV-2 に示している。これら 2 つの検出器から得られる信号の時間差に対して同時計測信号の強度を記録することにより、同時計測スペクトルが得られた。ストップ信号を処理する電子回路に入れている遅延回路と回路の持つ遅延時間のため、実際に測定した ARPIPICO スペクトルは次の式 (IV-3) で表される ΔTOF [μs] に対して記録されている。

$$\Delta\text{TOF} = \text{TOF}_{\text{para}} + 14.4 - \text{TOF}_{90\text{sector}} \quad (\text{IV-3})$$

2 体解離が起きたとき、ストップ信号として検出される解離イオンの取り得る並進エネルギーを評価することができる。つまり、分子イオンが振動・回転励起していないと仮定すれば、運動量が

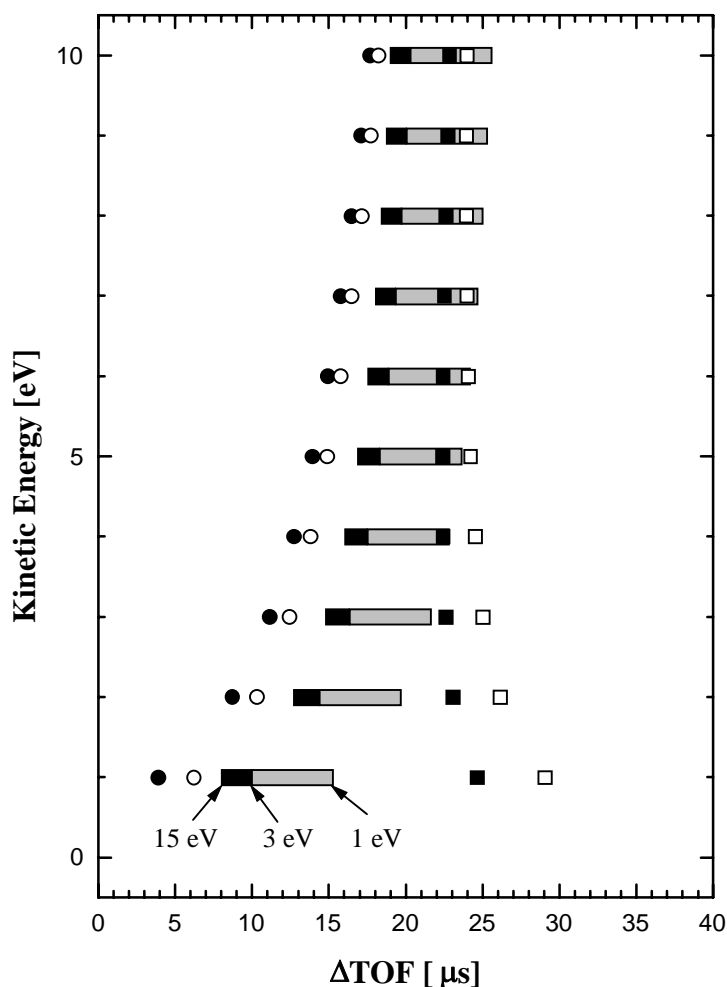


図 IV-3 計算による ΔTOF の値。縦軸にスタート信号として検出された解離イオンの並進エネルギーを示している。● および ○, ■, □ 印はそれぞれ 2 体解離 NO^+-N^+ , N_2^+-O^+ , O^+-N_2^+ , N^+-NO^+ (start ion - stop ion) に基づく信号。灰色の領域および黒色の領域は 3 体解離に基づき、ストップ信号として検出された原子イオンがそれぞれ 1 ~ 3 eV および 3 ~ 15 eV の場合の結果を示している。

保存されることから対をなす解離イオンの運動エネルギーが決められる。実際には、解離により放出されるエネルギーの一部が分子イオンの振動・回転運動の励起エネルギーに移行するため、スタート信号として原子イオンの並進エネルギーを分析して検出したとき、ストップ信号として検出される解離した分子イオンの並進エネルギーの上限値が決まる。スタート信号として解離分子イオンの並進エネルギーを分析して検出したときには、ストップ信号として検出される原子イオンの並進エネルギーの下限値が決まる。スタート信号として観測される解離イオンの飛行時間は式 (IV-1) により算出できる。得られた並進エネルギーの上限値・下限値を用いて、ストップ信号として検出される解離イオンの飛行時間は式 (IV-2) を用いて算出できる。このようにして得られた値と式 (IV-3) により、2 体解離に基づく ΔTOF を求め、図 IV-3 に示している。

3 体解離が起きたとき、 90° セクター球面型分析器により 1 つの運動エネルギーを選別したとしても、他の 2 つの解離種の並進エネルギーを評価することは困難である。そこで、表 IV-1 に示しているように、3 体解離に基づくコインシデンス信号を 2 つのグループに分類した。1 つの状況として、放出された原子イオンが比較的大きな運動エネルギー ($> \text{約 } 4 \text{ eV}$) を持つ場合であり、もう 1 つの状況は放出された原子イオンが比較的小さな運動エネルギー ($< \text{約 } 3 \text{ eV}$) を持つ場合である。3 体解離に関するこの分類法は、LeBrun らの研究結果に基づいている。そして、ストップ信号に検出されるエネルギー幅 ($0 \sim 15 \text{ eV}$) の並進エネルギーを持つ原子イオンの飛行時間を式 (IV-2) により算出することにより、取り得る ΔTOF の値を求め、この結果も図 IV-3 に示している。

N_2O 分子の $\text{N}_\alpha 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後の解離過程について、2 つの検出器の検出軸が 180° の条件により測定した ARPIPICO スペクトルを図 IV-4 に示している。図 IV-3 に示している計算による ΔTOF の結果を利用し、このスペクトルの帰属を行い、表 IV-1 に示しているようになった。2 つのグループ、 C_1 と C_2 の飛行時間差は今回の ARPIPICO スペクトルでは重なりあっている。 $\text{A} \sim \text{C}$ のラベルにより、図 IV-4 の ARPIPICO スペクトルに帰属を示した。

表 IV-1 ARPIPICO スペクトルの帰属。

ラベル	start 信号	stop 信号	解離パターン
A	分子イオン ($\text{NO}^+, \text{N}_2^+$)	原子イオン (N^+, O^+)	2 体解離
B	原子イオン (N^+, O^+)	原子イオン (N^+, O^+) $> \text{約 } 4 \text{ eV}$	3 体解離
C₁	原子イオン (N^+, O^+)	原子イオン (N^+, O^+) $< \text{約 } 3 \text{ eV}$	3 体解離
C₂	原子イオン (N^+, O^+)	分子イオン ($\text{NO}^+, \text{N}_2^+$)	2 体解離

スタート信号として検出した解離イオンの運動エネルギー (KE_{start}) が 2 ~ 5 eV の条件で測定したとき、構造 **A** がはっきりと確認できる。これらの結果から、2 体解離で放出される解離分子イオンの運動エネルギーは 3 eV 付近に極大を持ち、2 ~ 5 eV の分布を持つことがわかる。これらの解離分子イオンの振動・回転励起を無視すれば、相手の原子イオンは 6 eV 付近に極大がある 3.5 ~ 10.7 eV の運動エネルギー分布を持って放出されていることになる。同じ 2 体解離に基づき、原子イオンでスタートが掛かったコインシデンス信号が構造 **C** である。構造 **C** には 3 体解離に基づく信号 (**C**₂) の寄与も含まれており詳細は議論できないけれども、構造 **C** が $KE_{\text{start}} = 7$ eV の条件で強く現れていることは構造 **A** に関する結果から原子イオンは 6 eV 近辺に極大を持つこととほぼ一致し

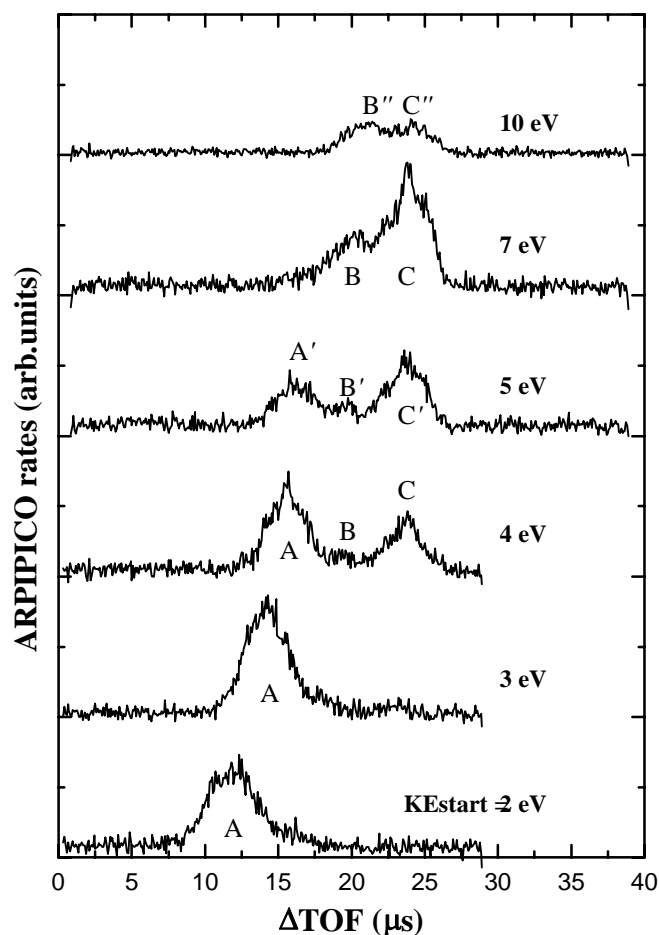


図 IV-4 N_2O 分子の $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に放出される解離イオンに関する角度分解光イオン-光イオン同時計測スペクトル。2 つのイオン検出器の検出軸の成す角度は 180° の条件で測定した。運動エネルギー分析をした解離イオンからの信号を start 信号とし、運動エネルギーが 2 および 3, 4, 5, 7, 10 eV の条件に示している。

ている。より詳細に運動エネルギー分布を検討するためには KE_{start} を細かく変えた測定が必要である。

図 IV-5 は、TAC をスタートさせる信号を運動エネルギー KE_{start} が 5 ± 0.5 eV の解離イオンに限定したときに、 $N_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に得られる ARPIPICO 信号強度をポーラ-プロットとして示している。解離イオンが放出される相関角度 (θ_{corr}) が 180° から小さくなるにつれて、ピーク **A'** に関するコインシデンス信号強度は急速に減少している。この結果は、ピーク **A'** として観測されているコインシデンス信号は主に 2 体解離に基づいていることを支持している。つまり、断片化が起きたときの分子構造が直線であるか屈曲形であるかによらず、3 原子分子の 2 体解離により放出される解離イオンの θ_{corr} は 180° となる。このことは、解離イオンの持つ全運動量が保存されていることにより保証される。コインシデンス信号は θ_{corr} が 170° 以下にもわずかに残っている。これは、検出器の取り込み角が広がっていることに基づく。一方、ピーク **B'** に関しては、 θ_{corr} が 150° 以下になってもコインシデンス信号が明らかに観測されている。このことは、ピーク **B'** が主に 3 体解離に基づくものであることを意味している。ピーク **C'** のコインシデンス信号は θ_{corr} に対して、ピーク **B** よりも急速に、ピーク **A** よりも緩やかに減少しており、ピーク **C'** は 2 体解離と 3 体解離の双方の寄与があることを示している。ピーク **B** と **C** に関するポーラ-プロットの挙動は、それぞれピーク **B'** と **C'** ($KE_{\text{start}} = 5$ eV) の挙動と同じであり、それらの起源はピーク **B'** と **C'** と等

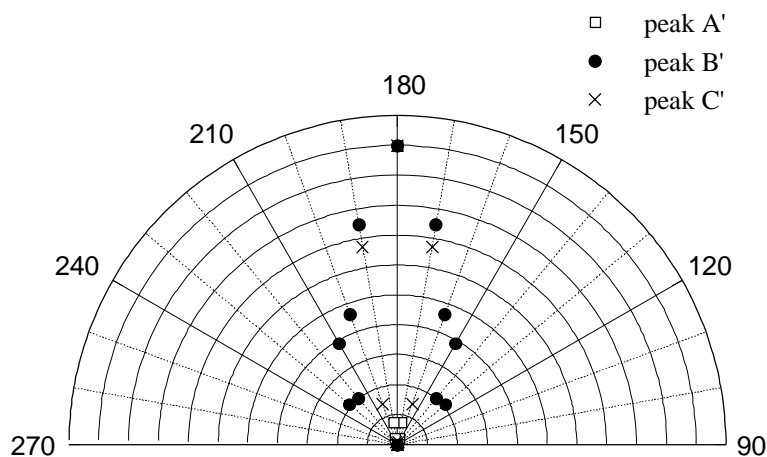


図 IV-5 N_2O 分子の $N_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関して、start 信号とした解離イオンの運動エネルギー KE_{start} を 5 ± 0.5 eV に制限したときの角度分解光イオン-光イオン同時計測信号強度に関するポーラプロット。180° より小さい角度に関するプロットは、180° 以上の値を折り返して表示している。
□ および ●, × 印はそれぞれ図 IV-2 におけるピーク **A'** および **B'**, **C'** に関するプロットを示している。

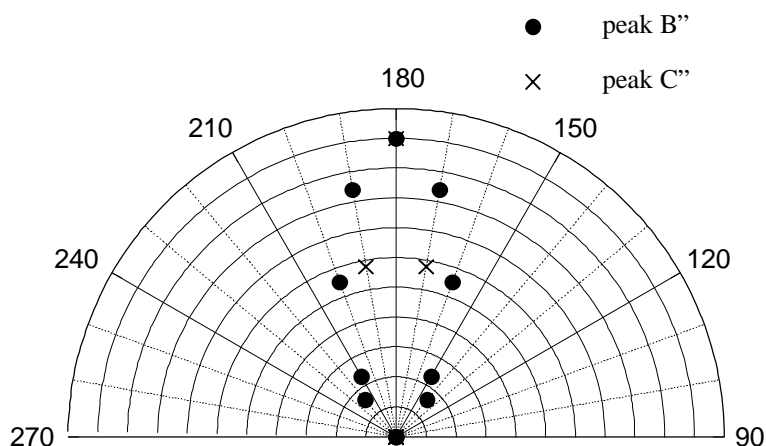
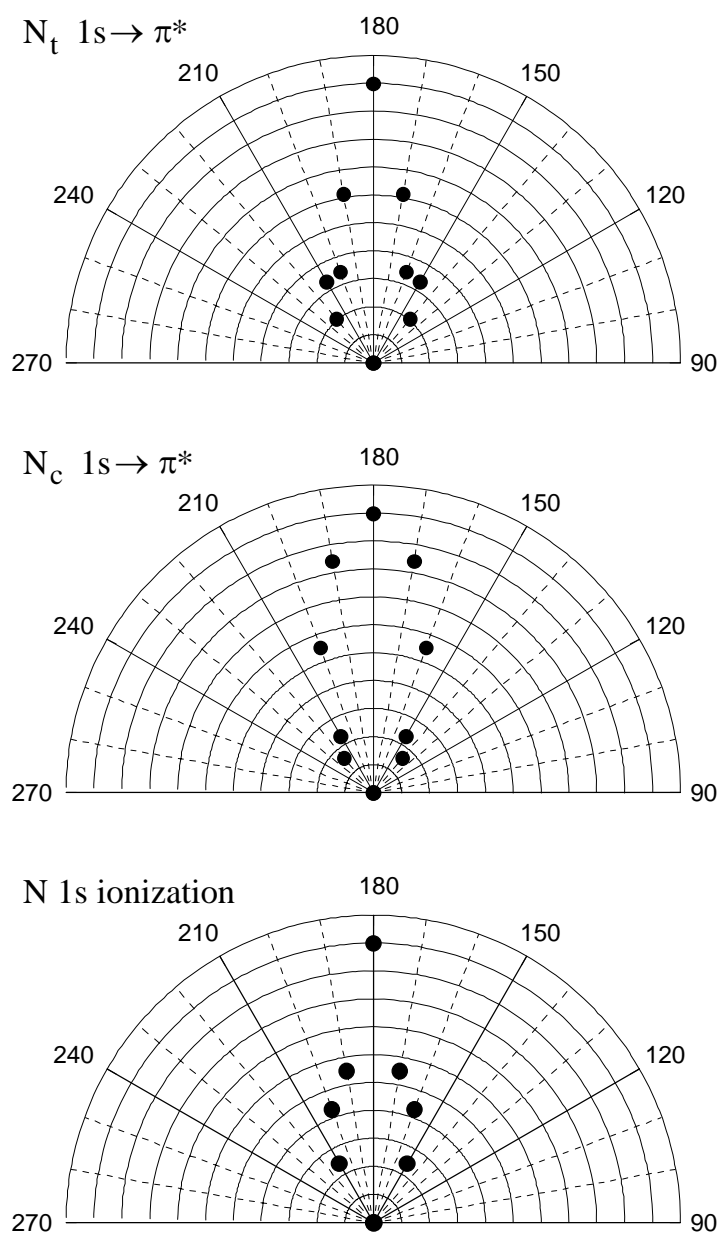


図 IV-6 N_2O 分子の $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関して、start 信号とした解離イオンの運動エネルギー KE_{start} を $10 \pm 1 \text{ eV}$ に制限したときの角度分解光イオン-光イオン同時計測信号強度に関するポーラプロット。180° より小さい角度に関するプロットは、180° 以上の値を折り返して表示している。
● および × 印はそれぞれ図 IV-2 におけるピーク B'' および C'' に関するプロットを示している。

しい。こうして、解離イオンの飛行時間差および相関角を調べることで、ARPIPICO 信号の起源を明らかにした。

図 IV-6 は、 $\text{KE}_{\text{start}} = 10 \pm 1 \text{ eV}$ に制限したときに、 $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に得られる ARPIPICO 信号強度 (B'' および C'') をポーラ-プロットとして示している。3 体解離の場合、つまりピーク B'' のポーラ-プロットでは θ_{corr} が 150° 以下になってもコインシデンス信号が明らかに観測されている。このことは、ピーク B'' が主に 3 体解離に基づくものであることを意味している。一方、ピーク C'' のコインシデンス信号は θ_{corr} に対して、ピーク B'' よりも急速に減少しており、ピーク C'' は 2 体解離と 3 体解離の双方の寄与があることを示している。以下の議論では、ピーク B'' に注目する。これは、3 体解離に基づくピークができるだけ分離して観測される場合に注目したいためである。

図 IV-7 には、3 つの励起エネルギー、 $\text{N}_l 1s \rightarrow \pi^*$ (401.1 eV)、 $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ (404.7 eV)、 $\text{N} 1s$ で励起された後に観測されるピーク B'' のポーラ-プロットを示している。 $\text{N} 1s$ イオン化状態に関するピーク B'' は θ_{corr} が 180° から小さくなるにつれ、急速に減少している。この結果は、 N_2O 分子の $\text{N} 1s$ イオン化状態は直線形の安定構造を持つことと矛盾しない。ピーク B'' は θ_{corr} が 160° より小さくても観測されている。この観測結果を説明する 2 つの可能性がある。1 つは、425 eV 周辺に、曲がった安定構造を持つかあるいは変角方向にも開いている解離性ポテンシャル曲面を持つ



Π 対称性の 2 電子励起状態が存在するかもしれないことである。もう 1 つは、直線構造が安定であったとしても、光イオン化に伴い変角振動が励起される可能性である。おそらく、後者の過程であろう。例えば、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態では、安定な直線構造のまわりで変角振動を起こすことにより分子配向の記憶が失われる^[4]。

$N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関するピーク **B''** は、 θ_{corr} が 180° から 140° の範囲で観測されており、ポーラプロットは小さい θ_{corr} 側に明らかな広がりが見られる。 $N_l\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関するピーク **B''** も、 θ_{corr} が 180° から 140° の範囲で観測されているが、 θ_{corr} が 170° と 160° でのコインシデンス信号強度は $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起の場合より弱い。これらの結果は、 $N_l\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後の場合と比べ、 $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後に小さい結合角を持つときに断片化過程が頻度が高く起きていることを示している。ここで、強調しておきたいことは、断片化が起こるときの結合角は π^* 励起状態における安定結合角と直接には関係付けられないことである。つまり、断片化過程に先行する Auger 過程は変角挙動を行っている間のいつでも起こり得るからである。Neeb らは^[7]、いくつかの 2 原子分子の $1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関する共鳴 Auger スペクトルは、2 段階モデルにより理解することができることを議論している。そして、 N_2 分子の $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起後の共鳴 Auger 過程は、励起状態のポテンシャル曲線上の転回点で主に起こることを示している。また、Auger 緩和後の終状態においては、解離性が強くクーロン爆発的な解離が起こり、それら終状態における解離ダイナミクスを決めるポテンシャルエネルギー曲面の形状は個性がなく、角度分布には大きく影響しない。 π^* 励起状態におけるより小さい安定結合角において変角励起された準位の分布が大きくなるので、より小さい θ_{corr} において ARPIICO 信号強度が大きいことは励起状態の安定結合角が小さいことを意味している。したがって、今回の結果は $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の安定結合角は $N_l\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の安定結合角よりも小さいことにより説明することができる。この解釈は、計算により得られた N_l および $N_c\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の平衡結合角がそれぞれ 136° と 114° であること^[2] と定性的に一致している。

もし、屈曲した構造だけからのコインシデンス信号が支配的であれば、ポーラプロット上の極大は 180° には現れないはずである。しかし、今回の結果では極大が 180° に現れている。このことは、ほとんど直線構造の分子からも解離イオンが放出されていることを意味している。さらに、今回の測定法では、励起光に対して垂直面内に放出されたイオンだけを検出している。励起さ

図 IV-7 N_2O 分子の $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起およびイオン化後に関する角度分解光イオン-光イオン同時計測スペクトルにおけるピーク **B''** に対するポーラプロット。 180° より小さい角度に関するプロットは、 180° 以上の値を折り返して表示している。

れた分子はこの面外にも屈曲する可能性があるため、このように屈曲した分子から放出された解離イオンのコインシデンス信号は得られない。このため、コインシデンス効率は小さい θ_{corr} になるに従い小さくなる。したがって、 π^* 励起状態において強く曲がった安定構造をとるのにもかかわらず、

ポーラプロット上のコインシデンス信号の極大が 180° に現れることになる。

IV - 4. まとめ

新規に開発した角度分解光イオン-光イオン同時計測 (angle-resolved photoion-photoion coincidence; ARPIPICO) 法により N_2O 分子の窒素 $1s$ 励起およびイオン化状態に関する測定を行い、ARPIPICO 信号強度の相関角依存性を得た。その結果は、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、末端窒素 $1s$ 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を示している。変角振動された状態の分布が大きいことは、より強く曲がった安定構造を持つことを意味している。したがって、 $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起における Renner-Teller 効果は、 $\text{N}_t 1s \rightarrow \pi^*$ 励起におけるそれよりも強いことになり、III 章で議論したものと一致している。

参考文献

- [1] A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 201, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993), and references therein.
- [2] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995). (本論文第 III 章に対応)
- [3] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *unpublished*. (本論文第 VI 章に対応)
- [4] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996). (本論文第 V 章に対応)
- [5] P. Morin, M. Lavollée and M. Simon, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 211, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
- [6] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, *J. Chem. Phys.* **98**, 4652 (1993).
- [7] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).

第 V 章

CO₂ 分子の C 1s → nsσ_g Rydberg 励起状態における 振電相互作用

本章の内容は

J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita
J. Phys. Chem. **100**(51), 19783-19788 (1996).

として発表

V - 1. 序

これまでいくつかの研究グループにより、3 原子分子である H₂O^[1] および N₂O^[2-4], CO₂^[5,6] 分子の内殻励起後の解離過程に関する *axial recoil* 機構^[7] の妥当性と適用限界が議論されている。そして、第 III 章で議論したように、直線 3 原子分子である N₂O 分子の K 殻励起状態に対して、1s → π* 励起に関しては直線構造での Π 対称性の情報が一部失われるけれども、Rydberg 性励起および σ* 励起状態については 2 原子分子の場合と同様に「対称性分離」が成立することが確かめられた^[2]。つまり、内殻励起された分子の電子状態の研究における角度分解イオン収量スペクトルの有効性を示すことができ、「対称性分離」が成立する条件が確認できた。

内殻励起分光における近年の進展の別の側面として、高分解能の軟 X 線分光器の進歩^[8-11] が挙げられる。このような進歩により、内殻励起領域においても振動準位を分離した研究^[12,13] が可能になっている。最近の研究^[2,6,14-19] により、価電子励起領域と同様に、内殻励起状態においても振電相互作用および Rydberg-原子価性混合の存在が明らかになっている。このような高分解能分光と角度分解イオン収量法を組み合わせることは、内殻励起分光における振動構造を明らかにするために重要である。例えば CO₂ 分子の内殻励起状態の電子構造は、電子エネルギー損失分光法 (electron energy loss spectroscopy; EELS)^[20,21] および放射光を用いた吸収分光法^[5,22-24] により広く研究されている。CO₂ 分子の基底状態の電子配置は次のように表すことができる。

$$\text{CO}_2: 1\sigma_g(\text{O}1s)^2 1\sigma_u(\text{O}1s)^2 2\sigma_g(\text{C}1s)^2 3\sigma_g^2 4\sigma_u^2 4\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\pi_u^*(\pi^*)^0 5\sigma_g^*(\sigma_g^*)^0 6\sigma_u^*(\sigma_u^*)^0$$

CO₂ 分子の内殻吸収スペクトルには、双極子許容である強い π* および σ_u* 共鳴に基づく構造、弱い p 性 Rydberg 系列が観測されることがはっきりしている。しかしながら、スペクトルの解釈に関して不明確な点も残されている。例えば、292.7 eV に観測されるピークは何に起因するものだろうか。このピークは双極子禁制遷移である C 1s → 3s Rydberg 遷移に帰属されている。Wight と Brion は、EELS では光学禁制の遷移が観測され易い可能性があることを提唱している^[20]。Sivkov らは 3s Rydberg 軌道と原子価性軌道との間の振電相互作用の寄与があることを指摘している^[22]。Schwarz と Buenker は、直線構造において原子価性 σ_g* 軌道が 3s Rydberg 軌道に混合することにより、3s Rydberg 励起状態に関する項値は比較的大きな値となることを理論的に示している^[25]。Tronc ら^[21]と Ma ら^[24] は、Schwarz と Buenker の計算した項値に基づいて 292.7 eV のピークを 3s Rydberg 励起に帰属している。しかしながら、いくつかの重要な問題が未解決である。つまり、どの振動モードが C 1s → 3s Rydberg 状態に結合しているのか、そしてどのような電子状態が C 1s → 3s Rydberg 状態に混合しているのか十分に議論されていない^[26]。

対称な分子構造において双極子禁制の状態は、非全対称の振動モードを通じて非対称形の分子構造において許容となり得る。したがって、直線偏光性を持つ光を吸収した後の解離イオン放出の異方性は、振電相互作用により許容となった状態と結合している振動モードと関係している。言い換えると、強度を与えている許容な状態 (intensity-lending dipole-allowed state) の対称性を反映した角度分布となる^[9]。

本章では、直線 3 原子分子である CO₂ 分子の C 1s → Rydberg 励起に関する高分解能角度分解イオン収量スペクトルを測定したことを報告する。角度分解イオン分光法を用いて、双極子禁制である CO₂ 分子の C 1s → 3s および 4s Rydberg 励起状態に結合している振動モードを明らかにした。さらに、いくつかの C 1s → Rydberg 励起状態に関して、ある特定の振動基準座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の観点から Rydberg-原子価性混合についても議論する。

V - 2. 実験方法

実験は高エネルギー物理学研究所・PF の軟 X 線アンジュレータライン BL2B に置かれた 10 m 斜入射分光器を用いて行った^[11]。CO₂ 分子の炭素 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトルは II - 4 b. 小節で述べた方法により測定した。偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角などによる分離度の低下を補正するため、CO 分子の C 1s → π* ピークに対しても同条件で測定し、このピークは完全に対称性が分離されたスペクトルとなること^[2,27,28] を利用し、分離度の低下の割合を求めた。0° 方向と 90° 方向に観測されたイオン収量が互いに約 20 % 混合することがわかり、II - 4 c. 小節で述べたようにこの値を用いてスペクトルを補正した。Tronc らにより報告された CO₂ 分子の C 1s 励起領域の EELS スペクトル^[21] を基に、3s Rydberg ピーク (292.74 eV, 図 V-2 のピーク A1) を基準にして励起エネルギースケールの更正を行った。

V - 3. 結果および議論

CO₂ 分子の炭素 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを、II - 4 c. 小節に述べたような不完全な直線偏光の影響を取り除いて図 V-1 に示している。最も低エネルギー側 290.77 eV に観測されているピークは C 1s → π* 共鳴状態に帰属される。第 III 章において N₂O 分子の場合について議論したのと同様、π* ピークにおける解離イオン収量は、90° 方向だけでなく 0° 方向にも観測されている^[2]。0° 方向に観測されている解離イオンは、Renner-Teller 効果により安定化された面内 π*

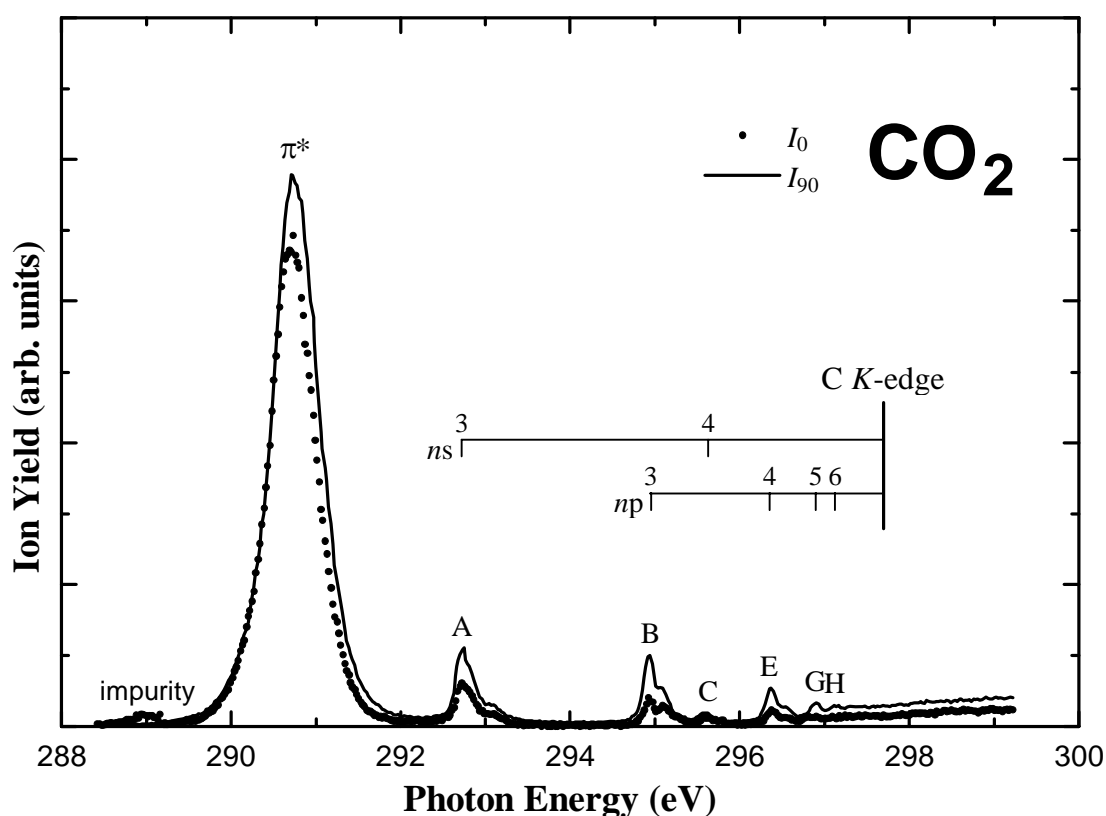


図 V-1 CO₂ 分子の炭素 K 殻励起の中程度の分解能で測定した角度分解イオン収量スペクトル。点線は励起光の電気ベクトルに対して 0° 方向に観測された解離イオン収量 I_0 を、実線は 90° 方向に観測された解離イオン収量 I_{90} を示している。

状態において変角振動が励起された準位に主に起因している。CO₂ および OCS, CS₂ 分子の C 1s → π* 励起の場合^[29] に関して、0° 方向に観測される解離イオン収量と Renner-Teller 効果の強さの関係を第 V 章で詳しく議論する。

基底状態にある NO₂ 分子は、CO₂ 分子の C 1s → π* 励起と N₂O 分子の N_t (末端窒素) 1s → π* 励起の双方に関する等価内殻近似種である。このことは、2 つの π* 励起状態のポテンシャルエネルギー曲面がほぼ等しいことを意味するが、C 1s → π* ピークと N_t 1s → π* ピークとがよく似たスペクトル構造になるとは言えない。N₂O 分子の N_t 1s → π* ピークの幅 (0.74 eV) は^[2]、CO₂ 分子の C 1s → π* ピーク幅 (0.63 eV) よりも広い。このような違いを生じるのは、N₂O 分子は対称形ではなく、N_t 1s → π* 励起に伴い ν₃ 振動モードが励起されるためだろう。さらに、CO₂ 分子の C 1s → π* 励起に関する相対的な I_0 収量は、N₂O 分子の N_t 1s → π* 励起の場合^[2] よりも多い。CO₂ 分子の C 1s → π* 励起後の C⁺ イオン放出の分岐比は 27 % であると Hitchcock らにより報告されている^[30]。一方、N₂O 分子の N_t 1s → π* 励起後に N_c⁺ イオンが放出される分岐比は、LeBrun らの光電

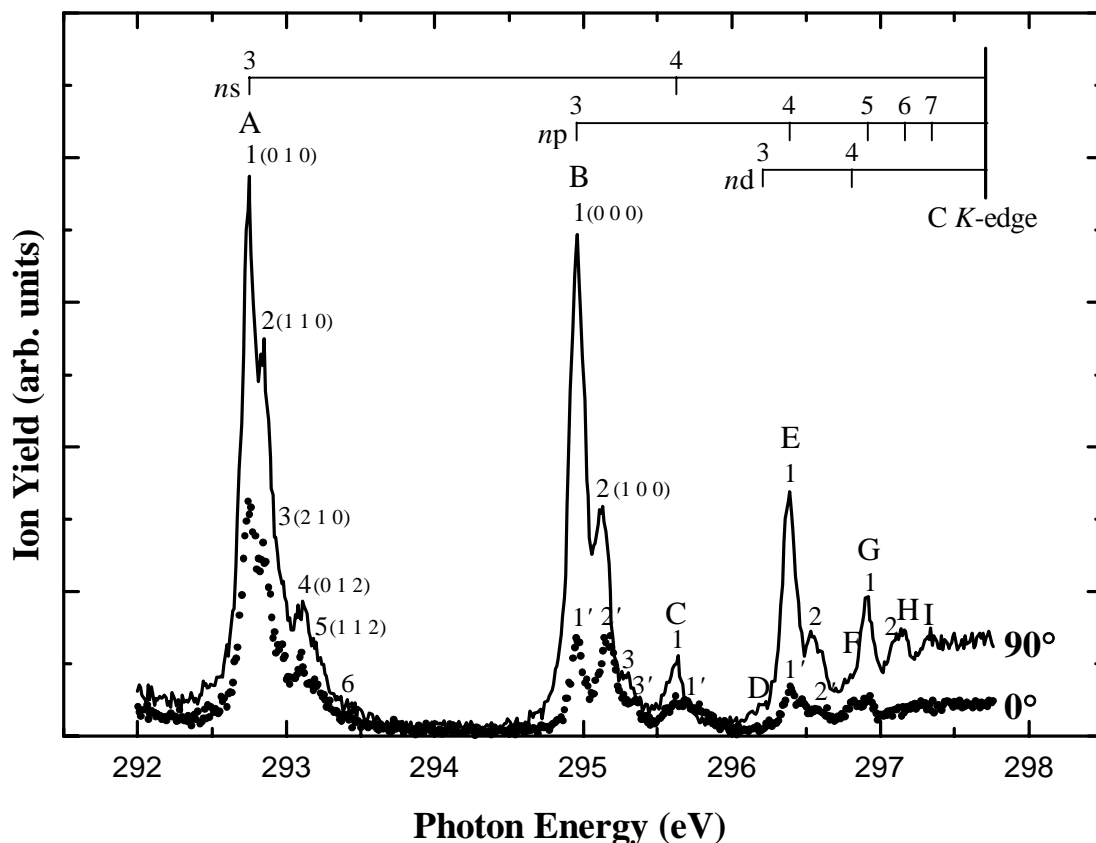


図 V-2 CO₂ 分子の高分解能の C 1s → Rydberg 励起領域の角度分解イオン収量スペクトル。点線は励起光の電気ベクトルに対し 0° 方向に観測された解離イオン収量 I_0 を、実線は 90° 方向に観測された解離イオン収量 I_{90} を示している。図中に振電準位の帰属も示している。

子-光イオン-光イオン同時計測の結果^[3] から約 8 % であると見積もることができる。これらのことは、N₂O 分子の N₁ 1s → π* 励起後よりも CO₂ 分子の C 1s → π* 励起後の方が 3 体解離過程が起こり易いことを意味している。曲がった構造から 3 体解離が起きるとき、中心原子 (CO₂ 分子に関して C⁺ イオン、N₂O 分子に関して N_c⁺ イオン) は励起双極子モーメントに対して平行方向に放出される。つまり、中心原子に基づく解離イオンは 0° 方向に観測される。したがって、0° 方向に観測されるより多いイオン収量は 3 体解離過程の起こる分岐比がより大きいことと関係付けることができる。

CO₂ 分子の C 1s → Rydberg 励起領域の高分解能の角度分解イオン収量スペクトルを、不完全な直線偏光に基づく成分を除いて図 V-2 に示している。スペクトルに現れたピークは表 V-1 に示しているように、C 1s → ns ($n = 3$ and 4), np ($n = 3 \sim 7$), nd ($n = 3, 4$) Rydberg 状態に基づくと帰属できる。以下の議論では、これらの Rydberg 状態に注目する。

表 V-1 CO₂ 分子の C 1s → Rydberg 励起領域の角度分解イオン収量スペクトルに対する帰属

ラベル	エネルギー [eV]	項値 (n^*)	帰属	
			今回の結果	Ma <i>et al.</i> ^{#2}
A1	292.74 ^{#1}	4.96 (1.66)	3sσ _g (0 1 0)	3s
A2	292.85	4.85	(1 1 0)	v (v ₁)
A3	292.98	4.72	(2 1 0)	v (v ₁)
A4	293.10	4.60	(0 1 2)	v (v ₃)
A5	293.21	4.49	(1 1 2)	
A6	293.40	4.30	(2 1 2) ?	
B1	294.96	2.74 (2.23)	3pπ _u (0 0 0)	3p
B2	295.13	2.57	(1 0 0)	v (v ₁)
B3	295.29	2.41	(2 0 0)	v
B1'	294.95	2.75 (2.22)	3pσ _u (0 0 0)	
B2'	295.14	2.56	(1 0 0)	
B3'	295.34	2.36	(2 0 0)	
C1	295.62	2.08 (2.56)	4sσ _g (0 1 0)	3d
C1'	295.70	2.00	(0 0 1)	
D	296.20	1.50 (3.01)	3d	4s
E1	296.39	1.31 (3.22)	4pπ _u (0 0 0)	4p
E2	296.55	1.15	(1 0 0)	v (v ₁)
E1'	296.39	1.31 (3.22)	4pσ _u (0 0 0)	
E2'	296.58	1.12	(1 0 0)	
F	296.82	0.88 (3.93)	4d	
G1	296.92	0.78 (4.18)	5pσ _u , π _u (0 0 0)	5p
G2	297.10	0.60	(1 0 0)	
H	297.18	0.52 (5.11)	6pπ _u	6p
I	297.34	0.36 (6.15)	7pπ _u	

#1 このピークを基準にして参考文献 [21] の値を用いてエネルギー位置の補正

#2 参考文献 [24]

a. 3sσ_g Rydberg 遷移強度の起源

図 V-2 の 292.74 eV に極大を持つピーク **A** は、いくつかの研究グループにより C 1s (2σ_g) → 3sσ_g Rydberg 遷移に帰属されている^[5,20-25]。σ_g → σ_g 遷移は光学的には禁制であるので、3sσ_g Rydberg 励起状態は分子振動、反対称伸縮または変角振動と結合することにより双極子許容の電子状態から強度を得ているはずである。反対称伸縮振動、例えば (0 0 1) 準位との結合により Σ_u⁺ 対称性の双極子許容な強度を与える (intensity-lending) 電子状態が 3sσ_g Rydberg 励起状態に混合する。一方、変角振動、例えば (0 1 0) 準位との結合により Π_u 対称性の双極子許容な電子状態が混合することに

なる。ここで、($n_1 n_2 n_3$) の n_i は振動モード v_i の量子数であり、 v_1, v_2, v_3 はそれぞれ対称伸縮、変角、反対称伸縮振動である。一般的に言って、($k 2l 2m+1$) の振動状態を通じて Σ_u^+ 対称性の電子状態が混合し、($k 2l+1 2m$) の振動状態を通じて Π_u 対称性の電子状態が混合することになる。ここで、 $k, l, m = 0, 1, 2, \dots$ である。

C 1s → 3sσ_g Rydberg 状態は安定な直線構造を持ち、振電相互作用を考えなければ 3sσ_g Rydberg 状態は光を吸収しないので、解離イオンの角度分布は振電相互作用を通じて 3sσ_g Rydberg 状態に混合する双極子許容の intensity-lending 状態の対称性と関係付けられるはずである。図 V-2 に示しているように、今回の実験結果では 3sσ_g Rydberg 励起後の解離イオンは偏光面に対し 90° 方向に強く観測されている。このことは、3sσ_g Rydberg 状態と混合している双極子許容の電子状態の対称性は Π_u であることを示している。 Π_u 対称性を持つ双極子許容の intensity-lending 状態は、図 V-1 に示しているように 290.77 eV に位置し、3sσ_g Rydberg 状態に近い π^* 共鳴であることに間違いない。

最近 Bozek らは、C 1s 励起後の解離イオンの光電子-光イオン同時計測 (photoelectron-photoion coincidence; PEPICO) 信号および光イオン-光イオン同時計測 (photoion-photoion coincidence; PIPICO) 信号から異方性パラメータ β を決定している^[5]。彼らは、3sσ_g Rydberg 励起に関する β 値は、C⁺ イオンに関する値 $\beta = +0.1$ を除いて、 β は負の値 (O⁺ イオン収量に関して -0.5、CO⁺ イオン収量に関して -0.3、PIPICO による O⁺-CO⁺ の同時計測信号に関して -0.2) であると報告している。 β が負の値を持つことは、解離イオンの角度分布は $\sin^2\theta$ 分布の成分が強く、90° 方向に多くの解離イオンが放出されることを意味している。我々の測定では解離種を選別せず、比較的運動エネルギーの大きな (3 eV 以上) 解離イオンを検出しているため、解離イオン放出の分岐比および運動エネルギーの情報なしには Bozek らの結果と今回の結果を比較することはできない。Hitchcock らが C 1s → π^* 励起後の解離イオンの分岐比に関して、CO⁺ および O⁺, C⁺ イオン収量の割合はそれぞれ 21 %, 41 %, 27 % であると報告している^[30]。3sσ_g Rydberg 励起後の解離イオンの分岐比もこの分岐比と同程度であると仮定すると、Bozek らの結果 (全イオン収量の場合に換算して $\beta < 0$) と、電気ベクトルに対し 90° 方向に主に解離イオンが観測された今回の結果は定性的に一致していることになる。

292.7 eV の位置には、解離イオンが 0° 方向にも検出されている。90° 方向に現れる見かけの原点は (0 1 0) 準位である。一方、もし反対称伸縮と結合した成分が強いのであれば、0° 方向に観測される振動構造の見かけの原点は (0 0 1) 準位に基づくピークとなるはずであり、3sσ_g Rydberg ピークは 0° 方向と 90° 方向で異なる位置に現れるはずである。しかしながら、今回の結果では、0° 方向に観測されているピーク位置・ピーク形状は 90° 方向のものとほとんど等しい。このことは、3sσ_g Rydberg 励起状態においては、反対称伸縮と結合して強度を得ている成分は支配的でないことを示している (後述する振動構造の議論・4sσ_g Rydberg 状態の議論も参照)。

いくつかの直線 3 原子分子、N₂O^[2] および CO₂, OCS, CS₂^[29] 分子の C 1s → π* 励起において、光吸収時の分子配向・分子構造を保持しないで放出される解離イオンが観測されている。これらの分子は、π* 励起状態において Renner-Teller 効果により屈曲した安定構造を持ち、変角振動モードが高く強く励起される。一方、3sσ_g Rydberg 状態は縮重していないため Renner-Teller 効果の影響はなく、安定構造も直線形である。したがって、安定構造が解離イオンの角度分布に反映されると単純に考えることは間違っている。振動している途中あるいは変角振動を始めたところで Auger 崩壊し解離する過程^[2,6,29,31] を考えることが必要である。292.7 eV における解離イオン C⁺ イオンの PEPICO 信号から得られた β の値が +0.1 となること^[5] を考えると、我々の測定で 0° 方向に観測されている解離イオンは、変角振動の途中で Auger 崩壊し、分子軸の垂直方向に運動エネルギーを持ち、解離ポテンシャル曲面上でさらに運動エネルギーが加えられた、比較的運動エネルギーの大きな (>3 eV) C⁺ イオンの相対的寄与が大きい可能性が高い。

b. 3sσ_g Rydberg 遷移の振動構造

図 V-2 に示しているように、3sσ_g Rydberg ピークにいくつかの振動構造 **A1** ~ **A6** が観測されている。Ma らは同様な振動構造 **A1** ~ **A4** を観測しており、構造 **A2** と **A3** は全対称伸縮モードに、構造 **A4** は反対称伸縮モードに帰属できる可能性を示している^[24]。この振動構造の間隔と強度を定量的に評価するため、6 つの構造が存在することを仮定してフィット計算を行った。Coville と Thomas は、C 1s 内殻ホール状態の寿命に基づく自然幅は 66 meV 程度であると報告している^[32]。今回の結果では、95 meV の FWHM を持った Lorentz 型関数を用いると、比較的良くフィットした結果が得られた。この結果は、今回の実験において分光器の分解能が ΔE ≈ 70 meV であることと一致している。表 V-1 にまとめているように、始めの構造 **A1** から約 110, 240, 360, 470 meV の間隔で構造 **A2** ~ **A5** がある。始めの構造 **A1** は、既に議論しているように、変角振動が 1 量子励起されることにより強度を得ていることは実験的に明らかであるので (0 1 0) 準位に帰属できる。**A2** ~ **A5** の構造も主に π* 励起状態から変角振動を通じて強度を得ている。なぜなら、Σ_u⁺ 対称性を持つ双極子許容の状態は 3sσ_g Rydberg 状態の近くには存在しないからである。そして、表 V-1 に示しているように 4 つ構造 **A2** ~ **A5** はそれぞれ (1 1 0), (2 1 0), (0 1 2), (1 1 2) 準位に帰属できる可能性が高い。

等価内殻近似に基づくと、C 1s イオン化状態 OC*O⁺ (* は内殻空孔を持つ原子を表す) の電子構造は基底状態にある ONO⁺ 分子イオンの電子構造に近似できる。基底状態にある ONO⁺ 分子イオンの ν₁ (対称伸縮), ν₂ (変角), ν₃ (反対称伸縮) モードの振動間隔はそれぞれ 173.2 meV (1397 cm⁻¹), 79.2 meV (639 cm⁻¹), 292.8 meV (2362 cm⁻¹) であること^[31] を考慮すると、内殻空孔を持った OC*O⁺ 分子イオンの振動間隔は質量補正によりそれぞれ 173.2, 83.6, 309.2 meV と見積もることができる。

構造 **A1** (0 1 0) と構造 **A2** (1 1 0) の間のエネルギー間隔は 110 meV であり、173.2 meV と比べ非常に小さい。Schwarz と Buenker は、直線構造において 3sσ_g Rydberg 軌道が反結合性を持つ σ_g* 軌道と混合していることを指摘している^[34]。もしそのような Rydberg-原子価性混合が存在するのであれば、3sσ_g Rydberg 状態のポテンシャルエネルギー曲面はイオン化状態のものに近似できないことになる。つまり、混合状態における C-O 結合は伸びており、弱くなっている。そして、全対称伸縮振動の基準座標 Q_1 に沿ったポテンシャル曲線の極小点の位置は大きくずれる。このことは、構造 **A1** ~ **A3** に関する ν_1 モードの振動系列が観測され、その振動間隔が約 120 meV であり、ONO⁺ 分子イオンから予想される 173.2 meV より小さいことと矛盾しない。

より高い振動系列 **A4** ~ **A6** は、 ν_1 モード振動系列 **A1** ~ **A3** における強度と異なる強度を示している。したがって、 ν_2 または ν_3 の振動がさらに励起された準位が強度を持つ可能性を考える必要がある。構造 **A1** と **A4** および構造 **A2** と **A5** のエネルギー間隔は等しく 360 meV である。この間隔は $\Delta\nu(\nu_2) = 2$ あるいは $\Delta\nu(\nu_3) = 2$ に対応している可能性がある。さらに、振動構造の強度比は次に示すようになっている。

$$I(\mathbf{A1}) : I(\mathbf{A2}) = 1 : 0.63$$

$$I(\mathbf{A4}) : I(\mathbf{A5}) = 1 : 0.64$$

$$I(\mathbf{A1}) : I(\mathbf{A4}) = 1 : 0.17$$

$$I(\mathbf{A2}) : I(\mathbf{A5}) = 1 : 0.17$$

構造 **A1** と **A2** の関係は構造 **A4** と **A5** の関係と等しいことは明らかである。このことは構造 **A5** は **A4** の準位に ν_1 モードがさらに 1 量子励起された準位に基づくことを示している。こうして、構造 **A4** と **A5** は、(0 1 2) と (1 1 2) 準位に帰属されるか、あるいは (0 3 0) と (1 3 0) 準位に帰属される。しかし、(0 1 0) と (0 3 0) 準位の間の変角モードに基づく振動間隔は 360 meV よりも非常に小さいはずである。したがって、構造 **A4** と **A5** は (0 1 2) と (1 1 2) 準位に帰属できることが結論できる。

ONO⁺ 分子イオンから等価内殻近似の範囲で予想される反対称伸縮の振動間隔の値を用いると、 ν_3 モードが 2 量子励起されるエネルギーは約 600 meV であり、この値は非常に大きく、実験的に得られた構造 **A1** と **A4** の間隔および構造 **A2** と **A5** の間隔である 360 meV を説明できない。3sσ_g Rydberg 軌道と σ_g* 原子価性軌道の混合は、 Q_1 方向の場合と同様に、反対称伸縮モードの基準座標 Q_3 方向のポテンシャル曲線に影響を与え、 ν_1 モードの場合と同様に ν_3 モードの振動数を低下させる。

c. 3pσ_u および 3pπ_u Rydberg 励起状態

294.96 eV に観測されているピーク **B** は双極子許容の C 1s → 3p Rydberg 励起に帰属される。第

III 章で N₂O 分子の N および O 1s → Rydberg 励起状態に関して議論していること^[2]と同様に、C 1s → 3pσ_u Rydberg 励起状態は直線形の安定構造を持ち、C 1s → 3pπ_u Rydberg 励起状態は Renner-Teller 効果が弱いほとんど直線形の構造を持つ。対称伸縮モードが主に励起されるので、解離イオンは光吸収過程の起きたときの分子構造と配向に関する情報を保っている。すなわち、ピーク **B** の 90° 方向に観測されている構造は 3pπ_u Rydberg 状態であり、0° 方向のものは 3pσ_u Rydberg 状態に基づく遷移である。

0° 方向と 90° 方向に観測されている 3p Rydberg ピークに現れる振動構造の間隔と強度比が異なることが見出された。これは、3sσ_g Rydberg ピークの場合と異なる。3pπ_u Rydberg ピークの振動強度比 $I(\mathbf{B1}) : I(\mathbf{B2}) : I(\mathbf{B3})$ は約 1.0 : 0.33 : 0.06 であり、約 170 meV の振動間隔を持つ。一方、3pσ_u Rydberg ピークでは $I(\mathbf{B1}') : I(\mathbf{B2}') : I(\mathbf{B3}')$ の強度比が約 1.0 : 1.0 : 0.25 であり、約 190 meV 間隔である。Clark と Müller は CO₂ 分子の C 1s 光電子スペクトルに関して 170 meV の振動間隔を持つ対称伸縮モードの振動強度比が 1.0 : 0.38 : 0.07 であることを示している^[35]。我々の観測した 3pπ_u Rydberg 励起の振動構造に関する結果と Clark と Müller の結果は良く一致しているが、3pσ_u Rydberg 励起の振動構造に関する振動間隔約 190 meV および強度比とは異なっている。等価内殻近似に基づくと、C 1s → 3pσ_u, 3pπ_u Rydberg 励起状態は、NO₂ 分子の 6a₁ → 3pσ_u, 3pπ_u Rydberg 励起状態に近似される。Tapper らは、6a₁ → 3pσ_u および 3pπ_u Rydberg 励起状態における ν₁ モードの振動間隔はほとんど等しく、それぞれ 174 meV と 171 meV であることを報告している^[36]。3pσ_u と 3pπ_u Rydberg ピークの振動間隔が大きく異なることは観測されておらず、今回の結果とは異なっている。

今回の結果は、3pσ_u Rydberg 状態における全対称伸縮モードの基準座標 Q_1 に沿ったポテンシャル曲線は、C 1s イオン化状態および 3pπ_u Rydberg 励起状態のポテンシャル曲線と大きく異なっていることを示している。3pσ_u Rydberg 励起状態のポテンシャル曲面が Σ_u⁺ 対称性を持った電子状態から摂動を受けていることが考えられる。摂動を与えている可能性のある状態の候補は、イオン化しきい値より上約 15 eV に位置する σ* 形状共鳴状態および Σ_u⁺ 対称性の 2 電子励起状態である。Wight と Brion^[20] および Sham ら^[23]、Schmidbauer ら^[37] は、約 300 eV と約 304 eV にある構造を C 1s (σ_g) π_g → π_u* σ_g* と表すことのできるような 2 電子励起状態に帰属している。現段階では、3pσ_u Rydberg 状態においてより大きな振動間隔を示すことに対して満足のいく説明ができていない。この問題はポテンシャル曲面に関する高精度の理論計算により解かれるべきである。

d. 4sσ_g Rydberg 励起状態

Ma らにより 295.62 eV に観測されているピーク **C** は 3d Rydberg 状態に帰属されている^[24]。このピーク **C** の有効主量子数 n^* は 2.56 である。nd Rydberg 励起に関する量子欠損の値はほとんど

0 であるのが一般的である。そして、3sσ_g Rydberg (**A1**) の n^* は 1.66 (量子欠損 $\delta = 1.34$) であり、3p Rydberg (**B1**) の n^* は 2.23 ($\delta = 0.77$) である。したがって、Tronc らが示しているように^[21]、ピーク **C** は 4sσ_g Rydberg 励起に帰属し、 $\delta = 1.44$ と考えるのがより妥当である。また、彼らは 3s と 4s Rydberg 励起状態の量子欠損が等しい値になっていないことを指摘しており、これは Schwarz と Buenker が理論的に指摘している^[25] ように、3sσ_g Rydberg 状態に原子価性状態が強く混合する効果によるためと述べている。

4sσ_g Rydberg 軌道への励起も光学禁制であり、3sσ_g Rydberg 励起状態と同様に、振電相互作用を通じて強度を得ていると考えられる。図 V-2 に示しているように、0° 方向と 90° 方向に現れる 4sσ_g Rydberg ピーク形状は異なっており、0° 方向に観測されている構造 **C1'** は高エネルギー側に広がっている。微細構造は不明確であり詳細な解析はできないけれども、90° 方向に観測されている振動系列は変角振動励起された (0 1 0) 準位から始まっているのに対して、0° 方向に観測されている振動系列は反対称伸縮振動励起された (0 0 1) 準位から始まっている可能性が高い。つまり、3sσ_g Rydberg ピークの場合と対照的に、構造 **C1** と **C1'** の起源は異なる。このことは、0° 方向に観測されている構造 **C1'** は反対称伸縮モードを通じて Σ_u⁺ 対称性を持つ状態から強度を得ていることを考えると納得できる。4sσ_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 4sσ_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。

解離過程について議論しておく必要がある。変角振動モードが結合したとき、解離イオンは 90° 方向だけでなく 0° 方向にも観測される。これに対して、反対称伸縮モードが結合しているときには、解離イオンは主に 0° 方向に観測され、90° 方向には観測されない。これは、伸縮振動モードが励起された分子からは、直線構造および光吸収時の分子配向を保ったまま分子軸方向に解離イオンが放出されるためである。

e. より高い Rydberg 励起状態

弱い構造 **D** が 296.20 eV に観測されている。Ma らは、4s Rydberg 励起状態に帰属できる可能性を述べている^[24]。しかし、この構造に関する有効主量子数 n^* は 3.01 である。この構造は 3d Rydberg 励起状態に帰属され、 $\delta = -0.01$ であると考えerほうがより確からしい。ndσ_g と ndπ_g Rydberg 励起状態は双極子禁制であり、nsσ_g Rydberg ピーク同様、振電相互作用を通じて双極子許容の状態から強度を得ているはずである。

より高エネルギー側に構造 **E** ~ **I** が観測されている。4sσ_g Rydberg ピーク (構造 **C**) は 3sσ_g Rydberg ピーク (構造 **A**) より非常に弱くなっていることを考えると、構造 **E** ~ **I** には C 1s → nsσ_g Rydberg 励起 ($n > 4$) はほとんど寄与していないと予想される。さらに、3d Rydberg 遷移に基づく構

造 **D** は非常に弱いので、より高い C 1s → nd Rydberg 励起 ($n > 3$) は観測されないであろう。構造 **F** は主に 0° 方向に観測されており、有効主量子数 $n^* = 3.93$ であることを考慮すると 4d Rydberg 励起状態に帰属できる可能性がある。他の構造 **E, G, H, I** は双極子許容の C 1s → np Rydberg 系列に基づくものである。npπ_u Rydberg 系列は $n = 7$ まで (**B, E, G, H, I**) 90° 方向に観測されており、npσ_u Rydberg 系列は $n = 5$ まで (**B, E, G**) 0° 方向に観測されている。npπ_u Rydberg 系列の項値を用いると、イオン化しきい値は 297.70 eV と見積もることができ、X 線光電子スペクトルにより決定されたイオン化ポテンシャルの値 297.71 eV^[38] とよく一致している。

4pπ_u Rydberg 状態の振動微細構造 (構造 **E1** と **E2**) の形状は 3pπ_u Rydberg 状態のもの (構造 **B1** と **B2**) とほとんど等しいが、3pσ_u Rydberg 励起 (構造 **B1'** と **B2'**) の場合と同様に、4pσ_u Rydberg 状態の振動構造 (構造 **E1'** と **E2'**) は 4pπ_u Rydberg のものと異なっている。より高い npσ_u Rydberg 励起状態も 2 電子励起状態あるいは形状共鳴状態による摂動を受けていると予想される。

V - 4. まとめ

高い直線偏光性を持つ放射光を利用し、CO₂ の C 1s → Rydberg 励起領域の高分解能の角度分解イオン収量スペクトルを測定した。光学禁制である 3sσ_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、3sσ_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。このピークに現れた振動間隔は Rydberg 系列の収斂先の C 1s イオン化状態のそれと異なっているので、σ_g* valence 状態と混合している可能性がある。また、4sσ_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。3sσ_g Rydberg 励起状態の場合と異なり、Σ_u⁺ 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。4sσ_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 4sσ_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。

3pσ_u, 3pπ_u Rydberg 励起状態は、それぞれ 0° と 90° 方向のイオン収量スペクトルに分離して観測することができた。これらのピークの振動構造の強度比と間隔が互いに異なっている。Clark と Müller は CO₂ 分子の C 1s 光電子スペクトルにする振動間隔と振動強度比が 1.0 : 0.38 : 0.07 であることを示している。我々の観測した 3pπ_u Rydberg 励起の振動構造に関する結果と Clark と Müller の結果は良く一致しているが、3pσ_u Rydberg 励起に関する振動構造とは一致していない。3pσ_u Rydberg 励起状態のポテンシャル曲面が Σ_u⁺ 対称性を持った電子状態から摂動を受けていることが考えられる。

参考文献および註

- [1] D. Y. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingam, D. M. Hanson, and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* **97**, 5915 (1992).
- [2] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995). (本論文第 III 章に対応)
- [3] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, *J. Chem. Phys.* **98**, 2534 (1993).
- [4] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 4652 (1993).
- [5] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. A* **51**, 4563 (1995).
- [6] N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 351 (1996).
- [7] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [8] C. T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods A* **256**, 595 (1987).
C. T. Chen and F. Sette, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1616 (1989); *Phys. Scr.* **T 31**, 119 (1990).
- [9] P.A. Heimann, F. Senf, W. McKinney, M. Howells, R. D. van Zee, L. J. Medhurst, T. Lauritzen, J. Chin, J. Meneghetti, W. Gath, H. Hogrefe, and D. A. Shirley, *Phys. Scr.* **T 31**, 127 (1990).
- [10] M. Domke, T. Mandel, A. Puschmann, C. Xue, D. A. Shirley, G. Kaindl, H. Petersen, and P. Kuske, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 80 (1992).
- [11] A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa, and E. Shigemasa, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 1351 (1992).
- [12] C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, *Phys. Rev. A* **40**, 6737 (1989).
- [13] M. Domke, C. Xue, A. Puschmann, T. Mandel, E. Hudson, D. A. Shirley, and G. Kaindl, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 122 (1990); *ibid.* **174**, 668(E) (1990).
- [14] G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl, E. Hudson, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. A* **46**, 3935 (1992).
- [15] A. Yagishita, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
- [16] E. Hudson, D.A. Shirley, M. Domke, G. Remmers, A. Puschmann, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **47**, 361 (1993).
- [17] G. Remmers, M. Domke, and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **47**, 3085 (1993).
- [18] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen and F. Sette, *Phys. Rev. A* **47**, 1136 (1993).
- [19] K. Ueda, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, K. Ohmori, Y. Sato, E. Shigemasa, and N. Kosugi, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 311 (1995).
- [20] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3**, 191 (1974).

- [21] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys.* **B 12**, 137 (1979).
- [22] V. N. Sivkov, V. N. Akimov, A. S. Vinogradov and T. M. Zimkina, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **57**, 160 (1984).
- [23] T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz and J. S. Tse, *Phys. Rev.* **A 40**, 652 (1989).
- [24] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev.* **A 44**, 1848 (1991).
- [25] W. H. E. Schwarz and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **13**, 153 (1976).
- [26] 文献 [5] で Bozek らは、我々が日本物理学会秋の分科会（東京，1993 年）において発表した CO₂ 分子に関する結果と議論について言及している。
- [27] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 481 (1992).
- [28] A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi, “*Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*”, p. 201, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner (World Scientific, Singapore, 1993).
- [29] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *unpublished*. (本論文第 VI 章に対応)
- [30] A. P. Hitchcock, C. E. Brion and M. J. van der Wiel, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 213 (1979).
- [31] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
- [32] M. Coville and T. D. Thomas, *Phys. Rev.* **A 43**, 6053 (1991).
- [33] G. P. Bryant, Y. Jiang, M. Martin and E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **101**, 7199 (1994).
- [34] 等電子系 (44 e⁻) 分子である N₂O 分子がイオン化しきい値以下に σ_g* 的な原子価性軌道を持つこと [文献 2] を考慮すると、CO₂ 分子に関しても反結合的な σ_g* 軌道はイオン化しきい値以下に存在する可能性が高い。しかし、σ_g* 軌道への遷移は CO₂ 分子の C 1s 励起スペクトルでは双極子禁制である。
- [35] D. T. Clark and J. Müller, *Chem. Phys.* **23**, 429 (1977).
- [36] R. S. Tapper, R. L. Whetten, G. S. Ezra and E. R. Grant, *J. Phys. Chem.* **88**, 1273 (1984).
- [37] M. Schmidbauer, A. L. D. Kilcoyne, H. -M. Köppe, J. Feldhaus and A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 119 (1992).
- [38] T. D. Thomas and R. W. Shaw, *J. Electron Spectrosc.* **5**, 1081 (1974).

第 VI 章

CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態 における Renner-Teller 効果

本章の内容は投稿準備中

VI-1. 序

これまでの章で、N₂O および CO₂ 分子の内殻から π^* 軌道への励起状態において直線構造における Π 対称性の情報を失った解離イオン放出が起こることは、Renner-Teller 効果により説明できることを示してきた^[1-3]。Renner-Teller 効果により、 π^* 励起状態の直線構造における 2 重縮重が取り除かれ、屈曲した構造を持つことにより分子が安定する。Wight と Brion は^[4]、内殻から π^* 軌道への励起状態は振動に要する時間よりも短時間のうちに Auger 放出により崩壊し、そのため励起分子は振動により直線構造から曲がった構造に到達しないと報告している。彼らはまた、曲がった構造の励起状態への遷移は直線構造からは強度は小さいけれども起こる可能性があると述べている。最近 Neeb ら^[5] はいくつかの 2 原子分子に関して K 殻励起において振動準位を選択的に励起した後の共鳴 Auger スペクトルを測定しており、CO 分子の炭素 K 殻励起状態のポテンシャルエネルギー曲線上の古典的転回点において Auger 崩壊が起こり易いことを報告している。この考えを変角振動モードが励起された直線 3 原子分子に適用すると、Auger 緩和は分子が曲がったときに起こりやすいといえる。

この章での目的は、直線 3 原子分子の内殻から π^* 軌道へ励起された励起状態の電子構造、特に Renner-Teller 効果が励起状態に与える影響を明らかにすることである。そこで、3 つの分子、CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s 励起状態に関して調べる。これらの分子は、中心原子として炭素を持ち、基底状態において直線構造であり、16 個の価電子を持つ。Wight と Brion は CO₂ 分子の C 1s → π^* 励起状態の構造は曲がっていることを提唱している^[4]。屈曲した構造をとるとき、 $2\pi_u^*$ 軌道の縮重が解かれることにより $6a_1^*$ および $2b_1^*$ 成分に分裂する。CO₂ 分子の場合と同様、OCS と CS₂ 分子の C 1s → π^* 励起状態の構造も Renner-Teller 効果による影響を受けると予想される。CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π^* 励起状態は Renner-Teller 効果の強さが異なる可能性がある。もしそうであれば、異なる振動励起分布が形成されるため、系統的な測定を行うことにより励起状態の電子構造に関する情報^[6] が得られる。

最近の軟 X 線分光学の進展により、いくつかの多原子分子の内殻吸収スペクトルにおいて振動構造が分離されており、その解析により励起状態の構造変化に関する議論がなされている^[7-9]。直線 3 原子分子である CO₂^[10] および N₂O 分子^[1,10] の 1s → π^* 励起に関しても高分解能の吸収スペクトルが報告されているが、振動構造は分離して観測されていない。 π^* 励起状態では変角振動が強く励起されるが、変角モードの振動間隔は 1s 空孔状態の寿命幅より小さいため分離して観測できないためである^[1,10]。ここでは、高分解能測定と角度分解イオン収量法を組み合わせ測定^[11] した結果について報告する。変角振動に基づく振動構造が分離できないとしても、 π^* ピークの広がりには振動励起分布の情報を持っている。そして、変角振動の励起分布と解離イオンの放出の異方性の関係を

調べることにより、C 1s → π* 励起状態の安定構造が Renner-Teller 効果により屈曲する効果をより詳細に議論できる可能性がある。

VI - 2. 実験方法

実験は Photon Factory の軟 X 線アンジュレータビームライン BL-2B に置かれた 10-m 斜入射分光器を用いて行った^[12]。対象とした CS₂ および OCS, CO₂ 分子の角度分解イオン収量スペクトルは、II - 4 b. 小節で述べた方法により測定した。偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角のため、2 原子分子に関しても完全に対称性を分離したスペクトルを直接得ることはできない。そこで、CO 分子の C 1s → π* ピークに関しても同条件で測定し、このピークに関して完全に対称性が分離されたスペクトルとなるように分離度が低下する割合を決定した。そして、II - 4 c. 小節で述べたように、直線 3 原子分子に関するスペクトルに対して補正を行った。

VI - 3. 結果および議論

図 VI-1 は CO 分子の C 1s → π* 励起状態に関する I_0 および I_{90} スペクトルを示している (ただし、上述した補正をしているため I_0 スペクトルはほとんどゼロの値を示している)。 π^* ピークは明確な 3 つの振動構造を示している。これらは、 $v = 0, 1, 2$ の伸縮振動励起に基づく^[13]。それぞれの微細構造に関する半値全幅 (FWHM) は約 0.14 eV である。分光された励起光のプロファイルが Gauss 型の関数で表現され、C 1s 空孔状態の寿命幅が 85 meV である^[14] と仮定すれば、励起光のバンドパスは約 0.082 eV であると見積もられる。つまり、今回の実験における光のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は約 3500 となる。

図 VI-2 から VI-4 は、CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起に関する I_0 および I_{90} スペクトルを図 VI-1 と同じエネルギースケールで示している。これら 3 つの分子の π^* ピークの幅は、CO 分子の振動構造の幅より広い。この結果は、これらの励起状態の寿命が C 1s 空孔の寿命とほぼ等しいことを仮定したとき、直線 3 原子分子の π^* ピークはいくつかの振動準位を含んでいる可能性があることを示している。 π^* ピークが異なる形状を示していることは、これらの分子の C 1s → π^* 励起状態における平衡構造変化が異なることと関係付けられる。

CO₂ の場合と同様に、OCS および CS₂ の C 1s → π* 励起状態の安定構造は Renner-Teller 効果による影響を受ける。C 1s → 面外 π^* (屈曲構造の b_1 または a'' 軌道に対応) 励起状態の平衡構造

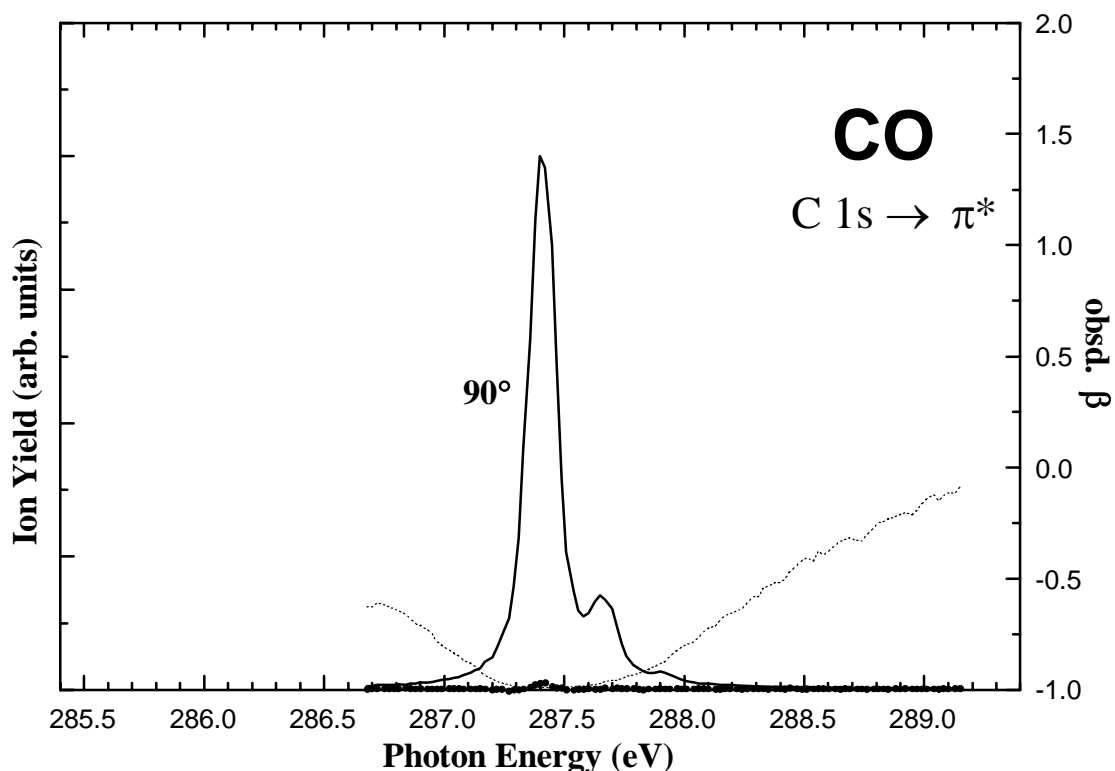


図 VI-1 CO 分子の C 1s → π* 励起領域の高分解能の角度分解イオン収量スペクトル。測定にはチャンネルトロンを備えた 2 つのイオン検出器を用いた、+3 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。

は、基底状態と同様な直線形である。一方、C 1s → 面内 π* (a_1 または a' 軌道に対応) 励起状態の平衡構造は屈曲形である。屈曲した構造において面外 π* 励起状態は面内 π* 励起状態より高エネルギー側に位置する。したがって、π* ピークは面内 π* 励起状態の変角振動が高く励起された準位を含んでいる可能性がある。

もし、面外 π* 励起と面内 π* 励起に関する振動子強度がほとんど等しいのであれば、直線形から直線形への遷移に関する Franck-Condon 因子の変角振動部分は、直線形から屈曲形への遷移のそれよりも大きい。つまり、もし結合長の変化が無視できるのであれば、π* ピークの極大は面外 π* 励起のゼロ点振動準位に対応する。このようなとき、半値半幅 (HWHM) の値により、π* ピークがどの振動モードを含んでいるのかおおまかな説明が可能である。ここで、ピーク極大の低エネルギー側と高エネルギー側の HWHM をそれぞれ $\text{HWHM}_{\text{lower}}$ と $\text{HWHM}_{\text{higher}}$ と表すことにしよう。π* ピークの $\text{HWHM}_{\text{lower}}$ は面内 π* 励起状態だけに起因する。面内 π* 励起状態では、変角振動が強く

励起されているであろう。一方、π* ピークの $\text{HWHM}_{\text{higher}}$ は面内 π* と面内 π* の双方の振動準位が寄与しており、前者より後者のほうがより大きな寄与を持つ。このような解釈は Wight と Brion^[4] および Tronc ら^[15] による議論と定性的に一致する。

図 VI-2 から図 VI-4 および N₂O 分子 (図 III-3, III-6) に関して示しているように、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 π* ピークは観測されている。もし直線 3 原子分子が基底状態の構造を保っているのであれば、Auger 崩壊および続く解離過程において核の運動量は保存されるはずであり、2 原子分子の場合と同様に考えることができる。つまり、C 1s → π* 励起は垂直方向 (I_{90}) に観測され、平行方向 (I_0) には観測されない。言い換えると、異方性パラメータは -1 になる。しかし実験結果は、見かけの異方性パラメータ $\beta_{\text{obsd.}}$ は I_{90} スペクトルの極大において CS₂, OCS, CO₂ 分子のそれぞれに関して -0.63, -0.42, -0.04 となっている。これらの結果は Auger 緩和の前に π* 励起状態において曲がった構造へと変化することにより分子軸の直交方向に運動量が増えられていることを意味している^[17,18]。変角振動周期は K 殻空孔状態の寿命と同程度であるけれども、原子核は π* 励起状態のポテンシャル曲面上で運動量を得ている可能性があり、電気ベクトルに対し平行方向へも解離し得る。

以下の議論では、それぞれの直線 3 原子分子の C 1s → π* 励起状態に含まれる振動準位について詳細に検討する。直線 3 原子分子は 3 つの振動モードを持つ。一般的な表記法に従い、CS₂ と CO₂ 分子 ($D_{\infty h}$ 点群に属する) の対称伸縮振動、変角振動、反対称伸縮振動モードをそれぞれ ν_1 , ν_2 , ν_3 と表すことにする。OCS 分子 ($C_{\infty v}$ 点群に属する) の ν_1 , ν_2 , ν_3 モードは大雑把にはそれぞれ C-S 伸縮振動、変角振動、C-O 伸縮振動モードに近似できる。振動準位の表記を簡単にするため、π* 励起状態における振動準位を $(n_1 n_2 n_3)$ と表すことにする。ここで、 n_i は ν_i モードの振動量子数を意味している。さらに、CS₂, OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態における Renner-Teller 効果の強さと 0° 方向に観測されたイオン収量との関係も議論する。

a. CS₂ 分子

CS₂ 分子の I_{90} スペクトルにおける π* 共鳴ピークの半値全幅は 0.17 eV であり、図 VI-1 に示している CO 分子のもの (0.14 eV) より幅広い。π* ピークは微細構造を示しておらず、ほとんど対称形である。おそらく、π* ピークは面外 π* 励起と面内 π* 励起のゼロ点振動準位の大きな寄与があり、2 つの電子状態の振動励起された準位の寄与は小さいだろう。Wight と Brion は^[19] 彼らの EELS スペクトルにおける π* ピークは $\text{FWHM} = 0.56$ eV であり、電子の弾性散乱に基づくピークの $\text{FWHM} = 0.38$ eV より幅広いことを、π* ピークはいくつかの振動準位を含んでいると報告している。彼らの解釈は、我々の解釈とは一致していない。

等価内殻近似モデル (equivalent core model; ECM)^[20] に基づくと CS₂ 分子の C 1s → π* 励起状態

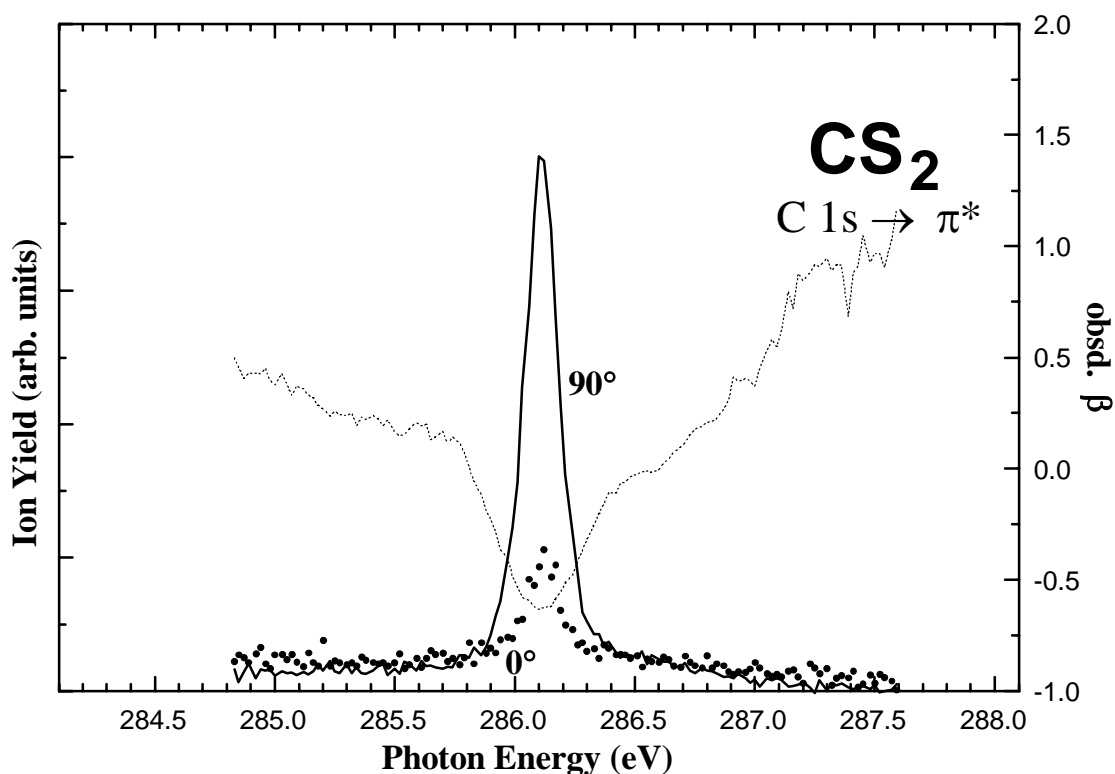


図 VI-2 CS₂ 分子の C 1s → π* 励起領域の高分解能の角度分解イオン収量スペクトル。測定にはチャンネルトロンを備えた 2 つのイオン検出器を用いた、+3 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。破線は $\beta_{\text{obsd}} = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2 \cdot I_{90})$ の関係により算出した解離イオンに関する見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を示している。

は NS₂ 分子の基底状態に対応する。NS₂ 分子の基底状態では曲がった構造が最も安定であり、その Renner-Teller pair 状態は直線構造を持つ^[21]。NS₂ 分子の分光学的定数は実験的に得られていないけれども、予測値が山口らによる *ab initio* 量子化学計算により得られている^[21,22]。NS₂ 分子の予想値から質量補正することにより得られた CS₂ 分子の C 1s → π* 励起状態に関する振動間隔の予想値を表 VI-1 に示している^[23]。

ν_1 モードの予想される振動間隔 (0.08, 0.09 eV) と ν_3 モードの予想される振動間隔 (0.16, 0.17 eV) は、励起光のバンドパスと同程度かそれより大きい。もし、π* ピークが ν_1 モードまたは ν_3 モードが励起された準位を含んでいるのであれば、π* ピークは多かれ少なかれ非対称になるはずであるが、実験結果はそうになっていない。 ν_1 モードと ν_3 モードがほとんど励起されていないことは、ECM に基づき NS₂ 分子の N-S 結合距離と比較して、励起状態の構造変化が小さい (面内 π* 励起に関して $\Delta r_e = +0.009$ Å、面外 π* 励起に関して $\Delta r_e = -0.002$ Å)^[22] ことと矛盾していない。このこ

表 VI-1 CS₂ および OCS, CO₂ 分子の基底状態および C 1s → π* 励起状態に関して等価内殻近似に基づき予想された安定分子構造と振動間隔。

	C*S ₂ ≈ NS ₂		CS ₂	C*O ₂ ≈ NO ₂		CO ₂	OCS	
	計算値 A ₁	計算値 Π _u	実験値 基底状態	実験値 (計算値) A ₁	計算値 B ₁	実験値 基底状態	実験値 基底状態	
$r_e(\text{\AA})$	1.562	1.550	1.5526	1.194 (1.195)	1.202	1.1600	1.1543	1.5628
$\theta_e(\text{deg.})$	150.8	180	180	133.9 (134.5)	180	180		180
$\nu_1(\text{meV})$	90.5	83.3	81.6	167.7 (185.2)	156.1	165.3		106.5
$\nu_2(\text{meV})$	39.7 [#]	47.4 [#]	49.2	99.5 [#] (101.7) [#]	-----	82.7		64.5
$\nu_3(\text{meV})$	171.7 [#]	179.8 [#]	190.3	218.8 [#] (239.5) [#]	243.2 [#]	291.7		255.6
$\Delta E(\text{meV})$	90.2			1647.8				

* 印は内殻ホールを持つ原子を表している。

印は質量補正をした値を示している。

とは、CS₂ 分子の π* (2π_u) 軌道が弱い反結合的性格しか持たないことを意味している。

ν_2 モードが励起された準位の分布はピーク幅の解析だけからでは評価できない。これは、 ν_2 モードの振動間隔が励起光のバンドパスよりも狭いためである。もし、面内 π* 励起状態における直線構造から屈曲構造へと変化することによる安定化エネルギーが比較的大きいのであれば、π* 励起状態の ν_2 モードは高い振動量子数が励起される可能性があり、N₂O 分子の O 1s → π* 励起^[1] と同様にピークの低エネルギー側に裾を持つはずであるが、今回の結果ではこのようなことは明確には観測されていない。π* ピークが対称形を示し、小さな HWHM_{lower} を持つことは、 ν_2 モードが励起された準位への遷移は非常に弱いことを意味している。つまり、面内 π* 励起状態における屈曲構造へ変化することによる安定化エネルギーは小さく、Renner-Teller 効果は弱い。

π* 励起後に放出される解離イオンは I_0 スペクトルにも観測されており、β_{obsd} は約 -0.63 である。0° 方向に解離イオンが観測されることは、分子が屈曲構造へと変化する途中で Auger 崩壊したことに基づく。今回の結果は、ピーク幅と形状の解析からは判断できないが、π* ピークは ν_2 モードが励起された準位をわずかに含んでいるかもしれない。 ν_2 モードが励起された準位の分布と I_0 スペクトルに観測される解離イオンの関係は定量的には明らかにされていない。0° 方向に解離イオンが放出される機構として他の可能性が考えられる。 ν_2 モードが励起されていないとしてもゼロ点振動準位において分子が一時的に屈曲した構造が解離イオンの角度分布に反映されるのかもしれない。

Hayes は CS₂ 分子の C 1s および S 2p 励起領域に関して質量選別したイオン収量スペクトルを報告している^[24]。彼の結果は、C 1s → π* 励起において $m/e = 64$ である解離イオンが観測されて

いることを示している。 $m/e = 64$ を持つ解離種は S₂⁺ イオンに基づく可能性がある^[25]。つまり、π* 励起状態から Auger 崩壊して解離イオンが放出されるまでに結合の組み替えが起きている。もし、S₂⁺ イオンを形成するイオン化状態の寿命が回転周期より短いのであれば、S₂⁺ イオンは主に 0° 方向に観測されるはずである。

b. OCS 分子

OCS 分子の π* ピークは微細構造を持つ。構造は 2 つのピークと 1 つの肩構造に分裂している。これらの微細構造のエネルギー間隔は約 0.23 eV である。Tronc らは約 0.21 eV 間隔の振動構造を観測しており、この振動間隔の大きさは反対称伸縮 ν₃ モードに関係付けられると報告している^[15]。Wight と Brion は^[4] OCS 分子に関する π* ピークはいくつかの振動準位を含んでいると報告している。

OCS 分子の C 1s → π* 励起状態あるいはその Z+1 近似種である ONS に関する分光学的定数は知られていない。C 1s 電子が取り除かれていることによるその励起状態の力の定数への影響は小さいことを仮定すると、OCS 分子の C 1s → π* 励起状態の振動間隔は、π* 軌道の反結合的性格のために基底状態の振動間隔より小さくなるはずである。基底電子状態の OCS 分子の振動間隔は表 VI-1 に示しているように、ν₁ モードは 0.11 eV、ν₂ モードは 0.06 eV、ν₃ モードは 0.26 eV であると報告されている^[27]。

π* ピークの微細構造の間隔は比較的大きい。この微細構造は ν₃ モードに起因するものである。これは Tronc らの解釈^[15] と一致する。つまり、3 つの微細構造は面外 π* 励起状態の (0 0 0), (0 0 1), (0 0 2) 準位に帰属できる。ν₃ モードの励起が大きな分布を持つことは、基底状態と面外 π* 励起状態での C-O 結合距離が変化していることを示しており、これは π* 軌道が C-O 結合間で強い反結合性を持つことを意味している。π* ピークが 3 つの振動構造から構成されていることを仮定すると、微細構造の幅は 0.2 ~ 0.3 eV であると見積もられる。この値は CO 分子の C 1s → π* 励起状態における振動構造の幅 (0.14 eV) よりも明らかに幅広い。したがって、OCS 分子の π* ピークに観測された微細構造は他の振動モードの寄与を含んでいる可能性が高い。得られたスペクトルだけでは ν₁ モードの励起分布を評価することはできないけれども、CS₂ 分子の場合と同様に炭素原子と硫黄原子との間の反結合的な性格は弱いと予想される。

ν₂ モードの振動間隔は基底状態での間隔 0.06 eV よりも小さいと予想され、今回のスペクトルでは ν₂ モードが励起された準位に基づく微細構造は分離されない。しかし、OCS 分子の π* 共鳴ピークに観測された微細構造には ν₂ モードが励起された準位が含まれていると考えられる。これまでに議論したように、HWHM_{lower} は Renner-Teller 効果による安定化エネルギーと関係している可能性がある。OCS 分子の π* ピークの HWHM_{lower} は約 0.11 eV であり、CS₂ 分子のそれ (0.08 eV) よ

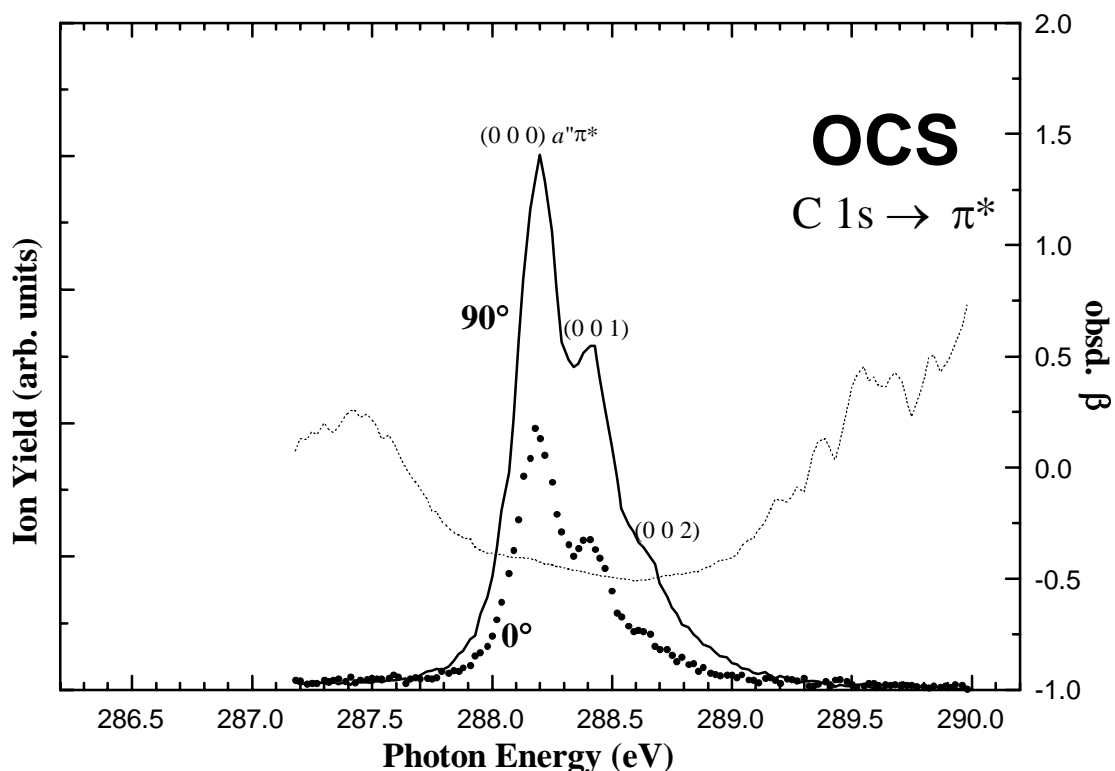


図 VI-3 OCS 分子の C 1s → π* 励起領域の高分解能の角度分解イオン収量スペクトル。測定にはチャンネルトロンを備えた 2 つのイオン検出器を用いた、+3 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。破線は $\beta_{\text{obsd}} = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2 \cdot I_{90})$ の関係により算出した解離イオンに関する見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を示している。

りも幅広い。この結果は OCS 分子の π* 励起状態における Renner-Teller 効果は CS₂ 分子のそれよりも強いことを示している。

今回の結果では、OCS 分子の π* ピーク極大における β_{obsd} は -0.42 であり、CS₂ 分子に関する値 (-0.63) よりも大きい。もし ν_2 モードが励起された準位の分布が大きいことにより I_0 スペクトルに観測される π* ピーク強度が増大するのであれば、OCS 分子の C 1s → 面内 π* 励起における安定結合角は CS₂ 分子の励起状態の結合角より小さいと言える。言い換えると、OCS 分子に関する結果は、変角運動により CS₂ 分子の場合より強く解離イオンの角度分布が影響を受けていることを意味している。さらに、288.2 eV にある (0 0 0) 準位から 288.67 eV にある (0 0 2) 準位へと励起エネルギーが増加するに従い見かけの異方性パラメータ β_{obsd} がわずかに減少していることは興味深い。これは、ピーク極大より高エネルギー側にある振動準位では変角振動の影響が相対的に弱いことを意味している。 ν_2 モードが励起した準位の分布は面外 π* 励起状態より面内 π* 励起状態にお

いて大きいので、この結果は納得できる。

c. CO₂ 分子

CO₂ 分子の π* ピークの FWHM は約 0.64 eV である。このピークは非対称であり、微細構造を持たず、 $\text{HWHM}_{\text{lower}} \approx 0.29 \text{ eV}$ および $\text{HWHM}_{\text{higher}} \approx 0.35 \text{ eV}$ である。π* ピークは多くの振動準位を含んでいる。Wight と Brion^[4] および Tronc ら^[15] は、CO₂ 分子の π* ピークは低エネルギー側の ¹A₁ 状態 (面内 π*) に関する分離されていない高変角振動励起準位と高エネルギー側の ¹B₁ 状態 (面外 π*) に関する分離されていない振動準位に基づくことを報告している。Renner-Teller 分裂した 2 つの電子状態は高分解能のスペクトルにおいても観測はされていない。

ECM に基づくと、CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態は NO₂ 分子の基底状態に対応する。NO₂ 分子の最も安定な状態は曲がった構造を持ち、その Renner-Teller pair 状態は直線構造を持つ。NO₂ 分子の基底状態およびいくつかのイオン化・励起状態の分光学的定数は、実験的に明らかにされ、また NO₂ 分子に関する *ab initio* 量子化学計算が行われている。NO₂ 分子の分光学的定数から質量の補正をして CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態の振動間隔を評価し、これらを表 VI-1 に示している。基底状態における NO₂ 分子の対称性の破れ、つまり安定構造が C_s 対称性を持つ可能性について理論的な研究により議論がされている^[28]。しかし、C_s 対称性を持つような安定構造は人為的なものであるか、あるいは Franck-Condon 領域から離れた位置での極小構造である可能性が高い^[29,30]。

基底状態と同様に π* 励起状態においても 2 つの平衡 C-O 結合長は等しいと予想される。これは、励起状態においても電子状態の分子軸直交面に関する対称性は保たれているからである。したがって、ν₃ モードに関する Franck-Condon 因子は小さいと予想され、ν₃ モードが励起された振動準位の分布はおそらく小さい。したがって、π* ピークは ν₁ モードと ν₂ モードが励起された準位に主に基づいている。強く ν₁ モードが励起されることは、π* 軌道が強い反結合的性格を持つことを意味している。このことは、他の方法から予想される励起による分子構造変化と一致している。表 VI-1 に示しているように、面内 π* 励起に関して $\Delta r_e = +0.034 \text{ \AA}$ であり、面外 π* 励起に関して $\Delta r_e = +0.042 \text{ \AA}$ である。

今回のスペクトルにおいて、ν₁ モードが励起された準位に対応する微細構造は明確に分離される可能性がある。ν₁ モードの振動間隔に関する予想値 (167.7 meV) は単色化されている励起光のバンドパスよりも充分広いからである。しかし、ν₂ モードの励起された準位が重なり合うとき、ν₁ および ν₂ モードに基づく準位は分離して観測できないと予想される。今回の測定で得られた π* ピークは微細構造を示していないので、ν₁ モードだけでなく強く励起された ν₂ モードが含まれている。CO₂ 分子の π* ピークの $\text{HWHM}_{\text{lower}}$ は約 0.29 eV であり、低エネルギー側に広がっている。この結果は、π* 励起状態は強い Renner-Teller 効果により、面内 π* 励起状態は大きな安定化エネルギー

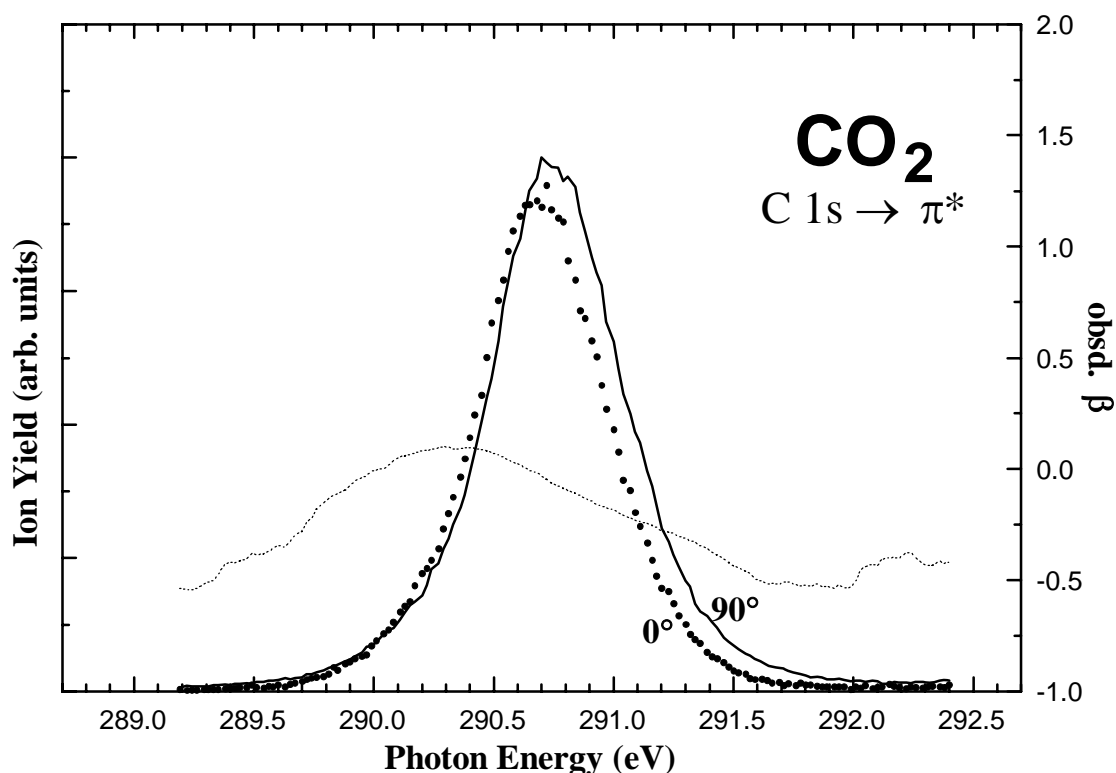


図 VI-4 CO₂ 分子の C 1s → π* 励起領域の高分解能の角度分解イオン収量スペクトル。測定にはチャンネルトロンを備えた 2 つのイオン検出器を用いた、+3 V の阻止電場を掛けた。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向のイオン収量 (I_0) を示している。破線は $\beta_{\text{obsd}} = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2 \cdot I_{90})$ の関係により算出した解離イオンに関する見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を示している。

ーを受けていることを示している。面内 π* 励起状態における安定結合角は 133.9° まで大きく曲がっていると予想され、強い Renner-Teller 効果が作用し、強く ν₂ モードが励起されていることと矛盾していない。

今回の結果では解離イオンの分布はほとんど等方的であり、 I_{90} スペクトルにおける π* ピーク極大において $\beta_{\text{obsd}} = -0.04$ である。この結果は、CS₂ および OCS 分子の場合より、解離イオンの角度分布がさらに強く変角振動の影響を受けていることを示している。さらに、 I_0 スペクトルにおける π* ピーク極大は I_{90} スペクトルに観測された位置よりわずかに低エネルギー側 (約 0.06 eV) にあり、見かけの異方性パラメータ β_{obsd} は図 VI-4 に示しているように π* ピークの低エネルギー側で大きくなっている。これは、π* ピーク極大の低エネルギー側において 0° 方向に観測されたイオン収量が相対的に大きく、高エネルギー側で相対的に小さいことを意味している^[1]。 I_0 スペクトルに観測される解離イオンが Renner-Teller 効果による安定化される面内 π* 励起において変角振動が

励起された準位に基づいていることを、この結果は支持している。つまり、直線構造における垂直遷移領域よりも低エネルギー側において、変角モードが大きな寄与を持つと言える。光のエネルギーの関数としての観測された β の挙動は、Wight と Brion^[4] および Tronc ら^[15] による説明と矛盾しない。

CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態から放出される C⁺ イオンの分岐比は 27 % であると Hitchcock らにより報告されている^[26]。この結果は π* 励起後に 3 体解離過程も寄与していることを意味する。Auger 緩和前に π* 励起状態において分子が安定屈曲構造へと曲がることにより分子軸に対して垂直方向の運動量が与えられる。そのとき、3 体解離が起こり、中心の炭素原子は光吸収時の分子軸に対して垂直方向に放出され得る。つまり、C⁺ の解離イオンは励起光の電気ベクトルに対して 0° 方向に主に観測されることになる。Bozek らは PIPICO スペクトルおよび CO⁺ イオン収量スペクトルから得られた $\beta_{\text{expt.}}$ により炭素 K 殻 π* 励起状態における結合角をそれぞれ 124° と 129° と決定している^[18]。おそらく、Bozek らが決定した結合角はまさに Auger 崩壊を起こすときの結合角を反映しているであろう。つまり、内殻励起後の解離イオンの角度分布は、π* 励起状態の平衡配置を直接反映しているというより、むしろ変角基準座標に沿ったポテンシャル曲面上の古典的転回点に関係している可能性が高い。したがって、Bozek らが決定した結合角^[18] は、CO₂ 分子の面内 π* 励起状態の安定結合角の予想値 133.9° よりも小さい。

VI - 4. まとめ

CO および CS₂, OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態に関する角度分解イオン収量スペクトルを中程度の分解能 $E / \Delta E \approx 3500$ で測定した。直線 3 原子分子の π* ピークの幅は、C 1s → π* 励起された CO 分子の振動構造のピーク幅よりも幅広い。今回の結果は直線 3 原子分子の π* ピークはいくつかの振動準位を含んでいることを意味している。それぞれの π* 励起状態の ν_1 , ν_2 , ν_3 モードの振動間隔を予想値に基づき、強く励起されている振動モードがどのモードであるのか明らかにした。それぞれの分子の C 1s → π* ピークの特徴を表 VI-2 にまとめている。これらの結果から、これらの直線 3 原子分子の π* 軌道は中心の炭素原子と酸素原子の間で強い反結合性を持つものに対し、炭素原子と硫黄原子の間では弱い反結合的な性格しか持たないと言える。

表 VI-2 CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態の特徴のまとめ。

分子	励起状態	WHM _{lower}	WHM _{higher}	励起振動準位	反結合性	Renne-Teller 効果
CS ₂	$a_1 \pi^*$	~ 0.08	~ 0.08	(0 0 0)	弱い	弱い
	$b_1 \pi^*$			(0 0 0)		
OCS	$a' \pi^*$	~ 0.11	~ 0.28	(0 i 0) [#]	C-O 間で強い	(中程度)
	$a'' \pi^*$			(0 0 j) j = 0,1,2		
CO ₂	$a_1 \pi^*$	~ 0.29	~ 0.35	(0 k 0) [#]	強い	強い
	$b_1 \pi^*$			(l 0 0) [#]		

$i, k, l > 0$ の整数値を表している。

CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起ピークの WHM_{lower} はこの順に広がっている。この結果は、CS₂ および OCS, CO₂ 分子の順に屈曲することによる安定化エネルギーが大きくなっていることを示している可能性が高い。さらに、 I_{90} スペクトルのピーク極大における見かけの異方性パラメータ β_{obsd} は -1 から大きくずれる。これは、これまでの研究でも議論しているように、光吸収が起きたとき分子軸に対し垂直方向の運動量が分子に与えられるためである。つまり、 ν_2 モードが励起された準位の分布が大きいことにより $\beta_{\text{obsd}} = -1$ からのずれが大きくなる。 ν_2 モードが励起された準位の大きな分布は、C 1s → 面内 π* 励起状態において屈曲した構造を持つことにより強く安定化するポテンシャル曲面を持つことに起因する。つまり、強い Renner-Teller 効果は強い ν_2 モード励起を引き起こす。したがって、これらの結果は Renner-Teller 効果の強さは CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起状態の順であることを示している。

参考文献および註

- [1] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995). (本論文第 III 章に対応)
- [2] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996). (本論文第 V 章に対応)
- [3] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita and P. A. Hatherly, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 491 (1996). (本論文第 IV 章に対応)
- [4] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3**, 191 (1974).
- [5] M. Neeb, J.-E. Rubensson, M. Biermann and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
- [6] I. Nenner, M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Morin and S. Bodeur, *J. Mol. Struct.* **173**, 269 (1988).
- [7] G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, C. Xue, G. Kaindl, E. Hudson, and D.A. Shirley, *Phys. Rev. A* **46**, 3935 (1992).
- [8] G. Remmers, M. Domke, and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **47**, 3085 (1993).
- [9] M. P. de Miranda, J. A. Beswick, P. Parent, C. Laffon, G. Tourillon, A. Cassuto, G. Nicolas and F. X. Gadea, *J. Chem. Phys.* **101**, 5500 (1994).
- [10] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).
- [11] A. Yagishita, E. Shigemasa and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3961 (1994).
- [12] A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa, and E. Shigemasa, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 1351 (1992).
- [13] J. T. Francis, N. Kosugi and A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **101**, 10429 (1994).
- [14] M. Coville and T. D. Thomas, *Phys. Rev. A* **43**, 6053 (1991).
- [15] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys.* **B 12**, 137 (1979).
- [16] 見かけの異方性パラメータは現象論的なものであり、解離イオンの運動エネルギー分布に依存する[文献 1]。見かけの異方性パラメータ β_{obsd} は $2 \cdot P_2(\cos\chi)$ により決まる β と直接関係付けることはできない。ここで、 P_2 は 2 次の Legendre 多項式であり、 χ は切断される結合軸と励起双極子モーメントのなす角度である。
- [17] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, *J. Chem. Phys.* **98**, 2534 (1993).
- [18] J. D. Bozek, N. Saito and I. H. Suzuki, *Phys. Rev. A* **51**, 4563 (1995).
- [19] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **4**, 335 (1974).
- [20] W. H. E. Schwarz and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **13**, 153 (1976).
- [21] Y. Yamaguchi, Y. Xie, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **92**, 3683 (1990)
- [22] Y. Yamaguchi, Y. Xie, I. L. Alberts, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **93**, 5053 (1990)

- [23] 山口らは種々の近似レベルの計算を行っている。ここでは、NS₂ 分子に関する計算結果と NO₂ 分子に関する結果を同じ計算レベルで比較するため、DZ-SDCI (double ζ basis set, and singly and doubly configuration interaction) 計算の結果を参照している。
- [24] R. G. Hayes, *J. Chem. Phys.* **86**, 1683 (1987).
- [25] N₂O 分子の N 1s → π* 励起後の断片化過程において結合の組み替えは起きないことが報告されている[文献 17]。CO₂ 分子の C 1s および O 1s → π* 励起後に放出される O₂⁺ 分子イオンは、Hitchcock らが報告している TOF 質量スペクトル[文献 26] には現れていない。
- [26] A. P. Hitchcock, C. E. Brion and M. J. van der Wiel, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 213 (1979).
- [27] G. Herzberg, “*Molecular Spectra and Molecular Structure vol. III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*” (D. Van Nostrand, New Jersey, 1967).
- [28] C. F. Jackels and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **64**, 2908 (1976).
- [29] Y. Xie, R. D. Davy, B. F. Yates, C. P. Blahous, Y. Yamaguchi and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **135**, 179 (1989).
- [30] C. P. Blahous, B. F. Yates, Y. Xie and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **93**, 8105 (1990).

第 VII 章

C_2H_2 分子の炭素 K 殻励起スペクトルにおける

Rydberg-原子価性混合

VII - 1. 序

等電子系の分子あるいは等価電子系の分子の励起電子状態を比較することにより、電子構造に関する理解が深められる可能性がある。例えば、14 電子系の直線分子 (N₂, CO, HCN, C₂H₂) の励起状態を比較することにより、価電子領域の励起電子状態が研究されている^[1]。内殻励起分光の分野においても 10 電子系の分子 (CH₄, NH₃, H₂O, HF)^[2] および 18 電子系の分子 (SiH₄, PH₃, H₂S, HCl)^[3] の内殻励起スペクトルを系統的に検討した研究が報告されている。そして、一連のスペクトルの形状はよく似ていると受け取られてきた。近年の分光技術の進展により、これらの分子の高分解能の内殻励起スペクトルが測定され、いくつかの相違点が明らかになっているが、詳細については検討されていない。そこで、14 電子系分子である N₂ および CO 分子の内殻励起状態と比較するため、C₂H₂ 分子の炭素 K 殻励起状態に関して高分解能の角度分解イオン収量スペクトルを測定する。

Tronc らは C₂H₂ 分子の電子衝撃エネルギー損失スペクトルを測定し、全体的なスペクトル形状は N₂, CO および CO₂ 分子の内殻吸収スペクトルと似ていることを報告している^[4]。Ma らは C₂H₂ および N₂, CO 分子の高分解能の光吸収スペクトルを測定している^[5]。彼らは C₂H₂ 分子の Rydberg 励起状態の項値は、特に高い Rydberg 励起状態に関して、N₂ 分子のものによく似ており、これは互いに似ている電子状態を持ち広がった Rydberg 軌道の軌道エネルギーに対する H 原子の影響が小さいためと報告している。

$$\begin{aligned}
 \text{CO:} \quad & 1\sigma(\text{O}1s)^2 2\sigma(\text{C}1s)^2 \quad 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 \quad 2\pi^{*0} 6\sigma^{*0} \\
 \text{N}_2: \quad & 1\sigma_g(\text{N}1s)^2 1\sigma_u(\text{N}1s)^2 \quad 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 \quad 1\pi_g^{*0} 3\sigma_u^{*0} \\
 \text{C}_2\text{H}_2: \quad & 1\sigma_g(\text{C}1s)^2 1\sigma_u(\text{C}1s)^2 \quad 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 \quad 1\pi_g^{*0} 3\sigma_u^{*0} 4\sigma_g^{*0} 4\sigma_u^{*0}
 \end{aligned}$$

3 つの分子の基底状態における電子配置は上のように表すことができる。分子軌道の観点から興味深いことは、C₂H₂ 分子は 4 つの原子価性空軌道 (1 π_g^* , 3 σ_u^* , 4 σ_g^* , 4 σ_u^*) を持つため、これらの原子価性軌道への遷移が内殻吸収スペクトルに観測される可能性があることである^[6]。そして、原子価性軌道が Rydberg 励起領域 (項値 ≤ 5 eV) に存在すると予想されるとき、Rydberg-原子価性混合が起こる。強いピークとして観測される C 1s $\rightarrow \pi^*$ (1 π_g^*) 励起状態および形状共鳴として現れる $\sigma_{\text{C}\equiv\text{C}}^*$ (4 σ_u^*) 軌道への励起に関する報告があり^[7]、一致した見解が得られている。一方、3 σ_u^* および 4 σ_g^* 原子価性軌道への励起に帰属できるスペクトル構造は不明な部分がある。Machado らは static-exchange 計算に基づく Rydberg 系列の計算を行っている^[8]。この研究では 3 σ_u^* および 4 σ_g^* 原子価性軌道が Rydberg 系列に摂動を与えていると解釈することにより、Hitchcock と Brion の報告している EELS スペクトル^[9] が説明できることを報告している。また、Arvantis らは 4 σ_g^* C-H 反結

合性軌道への遷移はしきい値のすぐ上に存在するスペクトル構造に大きく寄与していることを報告している^[10]。

C₂H₂ 分子の内殻励起状態に関して実験・理論の両面から多くの研究が行われているけれども、内殻吸収スペクトルの帰属についても一致した見解が得られていない。本章では、角度分解イオン分光法を直線 4 原子分子である C₂H₂ 分子に適用し、内殻励起電子状態に関して研究したことを報告する。そして、これまでも角度分解イオン収量スペクトルによる研究が報告されている N₂ 分子の窒素 *K* 殻励起状態^[11,12] および CO 分子の炭素 *K* 殻励起状態^[13] に関して、高分解能スペクトルを再測定し、これらの分子の比較・考察を行う。C₂H₂ 分子の内殻励起状態では Rydberg-原子価性混合の影響が比較的強く現れ、N₂ および CO 分子と C₂H₂ 分子とでは Rydberg 励起状態の電子構造が異なる可能性を議論する。

VII - 2. 実験方法

実験は Photon Factory の軟 X 線アンジュレータビームライン BL-2B に置かれた 10-m 斜入射分光器^[14] を用いて行った。角度分解イオン収量スペクトルは II - 4 b. 小節で述べた方法により測定した^[15]。アセチレン (C₂H₂) 分子の C 1s 領域の角度分解イオン収量スペクトルを中程度の分解能で広範囲のスペクトルを測定した。さらに、高分解能条件で C 1s しきい値以下の構造を測定した。また、イオン化しきい値から 400 eV までの領域で 0° 方向と 90° 方向に観測される解離イオン収量を測定した。400 eV 付近では形状共鳴に基づく解離イオンの異方性は消失していることがわかったので、400 eV で 0° 方向と 90° 方向のイオン収量が等しくなるように 2 つのチャンネルトロンを検出効率を補正した。これはイオン化しきい値より充分高いエネルギーにより励起された分子の解離イオンの角度分布は等方的になると予想されるためである。炭素 *K* 殻励起領域における価電子励起に基づくイオン収量の寄与は一定値と見なすことができ、これを差し引いている。偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角のため、2 原子分子に関しても完全に対称性を分離したスペクトルを直接得ることはできない。今回の実験条件では、この分離度が低下する割合は約 10 % であると評価され、II - 4 c. 小節で述べたように測定したスペクトルに対して補正を行った。励起エネルギースケールの更正是、Ma らにより報告されたスペクトル^[5] を基に行った。

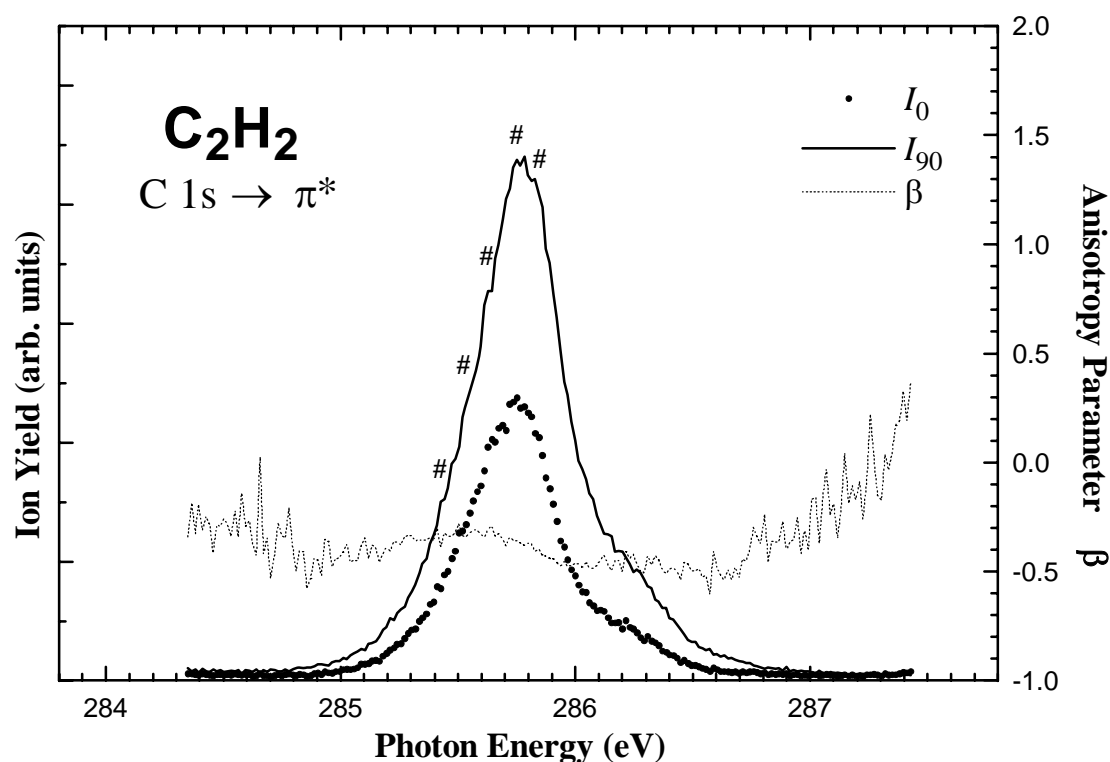


図 VII-1 C₂H₂ 分子の C 1s → π* 励起ピークに関する角度分解イオン収量スペクトルと見かけの異方性パラメータ。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向に観測されたイオン収量 (I_0) を示している。破線は $\beta_{\text{obsd}} = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2 \cdot I_{90})$ の関係により算出した解離イオンに関する見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を示している。また、# 印で微細構造の位置を示している。この位置はスペクトルの 2 次微分をとることにより評価した。

VII - 3. 結果および議論

図 VII-1 には、C 1s → π* 励起領域の高分解能で測定した角度分解イオン収量スペクトルを示している。π* ピークの高エネルギー側に明確な肩構造が観測されており、さらに不明確ながら振動系列も見える。図 VII-2 には、C 1s → Rydberg 励起領域の高分解能で測定した角度分解イオン収量スペクトルを示している。実験的に得られた対称性の情報と項値を基に帰属すると、 $ns\sigma_g$, $np\sigma_u$, $np\pi_u$, $nd\pi_g$ Rydberg 系列の $n = 3, 4, 5$ が観測されている可能性が高い。より高い Rydberg 励起状態に関しては S / N が悪く、詳細な議論は困難である。これまでも報告されている^[4,5] ように Rydberg 励起領域のスペクトル形状は N₂ および CO 分子のものと基本的に似ている。しかし、詳細には N₂ および CO 分子のスペクトルと異なる点が大きく 3 つある。1 つは 3s, 3p Rydberg 励起状態の項

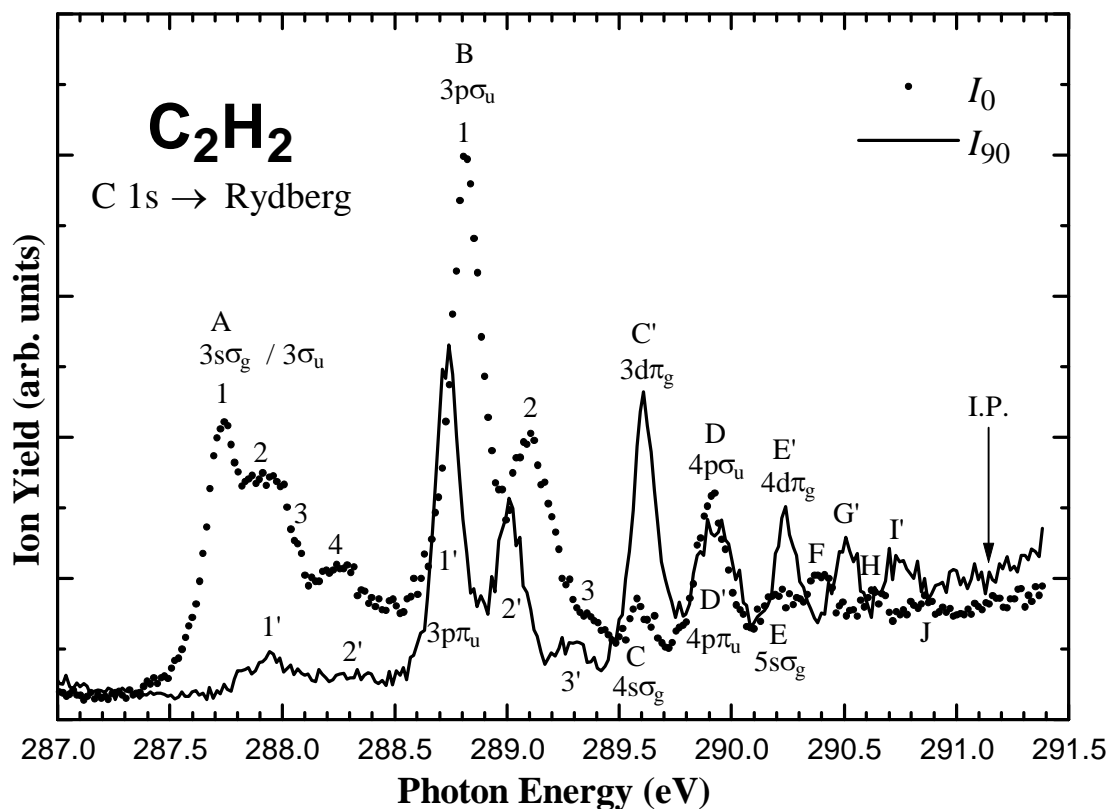


図 VII-2 C_2H_2 分子の $C\ 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起領域の角度分解イオン収量スペクトル。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向に観測されたイオン収量 (I_0) を示している。

値の大きさであり、1 つは $3s\sigma_g$ Rydberg ピークの形状であり、もう 1 つは $n\pi\sigma_u$ と $n\pi\pi_u$ のピーク強度比である。以下では、Rydberg 励起に関してはこれら 3 つの点について議論し、より高い Rydberg 励起状態に関しては表 VII-1 に示しているように帰属できる可能性を示すだけにする。

直線 4 原子分子である C_2H_2 分子は 5 つの振動モード (そのうち 2 つのモードは 2 重に縮重している) を持つ。一般的な表記法に従い、 ν_1 および $\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$ モードは、それぞれ全対称 $C-H$ 伸縮および全対称 $C\equiv C$ 伸縮、反対称 $C-H$ 伸縮、対称変角振動、反対称変角振動モードを表すことにする。

表 VII-1 C₂H₂ 分子の炭素 *K* 殻励起領域の内殻スペクトルに関する帰属。

ラベル	位置 [eV]	項値 (<i>n</i> *)	今回の帰属	Barth ^{#1}	Nooijen ^{#2}	Ma ^{#3}	Tronc ^{#4}
π^*	285.75	5.39	π^*				
A1	287.74 ^{#5}	3.40 (2.00)	$3s\sigma_g$	3s	$4\sigma_g(3s)$	3s	3s
A2	~287.9		$+v_2/3\sigma_u^*$	3p σ	$3\sigma_u(3p\sigma)$	$+v_{C\equiv C}$	$+v$
A3	288.07		$+v_1/3\sigma_u^*$			$+v_{C-C}$	
A4	~288.2		$+2v_2/3\sigma_u^*$				
A1'	287.94		vibronic				
A2'	~288.3		vibronic				
B1	288.81	2.33 (2.42)	$3p\sigma_u$				
B2	289.10		$+v_2$				
B3	289.36		$+2v_2$				
B1'	288.74	2.40 (2.38)	$3p\pi_u$	3p π	$2\pi_u(3p\pi)$	3p	
B2'	289.01		$+v_2$				
B3'	~289.28		$+2v_2$				
C	289.58	1.56 (2.95)	$4s\sigma_g$			4s	4s
C'	289.61	1.53 (2.98)	$3d\pi_g$	3d π	$2\pi_g(3d\pi)$		
D	289.92	1.22 (3.34)	$4p\sigma_u$	4s		4p	4p
D'	~289.9	~1.24 (3.31)	$4p\pi_u$	4p π	$3\pi_u(4p\pi)$	4p	4p
E	~290.22	~0.92 (3.84)	$5s\sigma_g$			5s	5s
E'	290.24	0.90 (3.89)	$4d\pi_g$		$3\pi_g(4d\pi)$		
F	~290.40	~0.74 (4.29)	$5p\sigma_g$			5p, 6s	
G'	290.51	0.63 (4.65)	$5p\pi_u$			$+v$	
H	~290.64	0.50 (5.22)					
I'	~290.72	~0.42 (5.69)	$6p\pi_u$			6p	
J	~290.86	~0.28 (6.97)				7s+7p+v	
I.P.	291.14 ^{#6}		#7				
K	296.0	-4.86	doub. exct.				
L	301.5	-10.36	doub. exct.				
M	314.0	-22.86	$4\sigma_u^*$ (形状共鳴)				

#1 参考文献 [20]

#2 参考文献 [21]

#3 参考文献 [5]

#4 参考文献 [4]

#5 このピークを基準に参考文献 [5] の値を用いてエネルギー更正を行った。

#6 参考文献 [32]

#7 イオン化しきい値のすぐ上に C 1s \rightarrow $4\sigma_g^*$ 励起が存在する可能性がある。

a. π^* 励起状態

図 VII-1 に示しているように、C 1s \rightarrow π^* 励起に基づくピークは肩に構造を持つ。この構造は極大から 460 meV 高エネルギー側に位置している。基底状態の振動間隔^[16]に基づく、この構造は C-H 伸縮振動 (v_3 モード; 基底状態では 407.8 meV) に帰属できる可能性がある。Ma らは重水素置換

されたアセチレン C₂D₂ 分子の C 1s 内殻吸収スペクトルを測定しており、この π^* ピークに見られる肩の構造は同位体効果に基づくシフトが観測されることを報告している^[5]。重水素置換によりこの構造がシフトすることは、水素原子の振動挙動が大きく関与する ν_3 モードに帰属することと矛盾していない。

Rabus ら^[17] は、非常に高い分解能 ($\Delta E = 58$ meV) で測定した C 1s $\rightarrow \pi^*$ ピークを解析し、約 110 meV の振動系列が観測されていると報告している。その振動間隔は C \equiv C, C-H 伸縮振動により説明できないため、基準振動の強い結合があると説明している。今回のスペクトルにおいても図 VII-1 に # 印で示しているように、ピーク極大 (285.73 eV) の低エネルギー側 285.50 eV, 285.62 eV と高エネルギー側 285.84 eV に弱い肩構造が観測されている。比較的小さい約 110 meV の振動間隔を持つことを考えると、この振動系列は変角振動 ν_4 または ν_5 モードに帰属できる可能性がある。変角振動モードが高く強く励起されていることは、直線 3 原子分子の 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態の場合と同様、C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態の安定構造は Renner-Teller 効果により屈曲した構造を持つことを考えると納得できる。3 原子分子の場合と異なり、C₂H₂ 分子の場合には分子軸が曲がった構造は cis 型と trans 型の 2 つの構造が考えられる。しかし、この実験結果からは、どちらの構造がより安定な構造であるのか決定することはできない。 π^* ピークの小さい振動間隔を持つ振動系列が帰属されることにより、この問題の解答が得られる可能性がある。つまり、 ν_4 または ν_5 モードが強く励起されていることは、それぞれ trans または cis 型の屈曲構造が安定であることを示している。

直線 3 原子分子の π^* 励起状態の場合と同様に、C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起 (垂直遷移) 後に放出された解離イオンが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。これまでの章において直線 3 原子分子の場合について議論しているように^[18,19]、 π^* ピークにおいて 0° 方向に観測されている解離イオンは、Renner-Teller 効果により安定化された面内 π^* 状態において変角振動が励起された準位に主に起因している。今回の C₂H₂ 分子の結果も、 π^* 励起にともない変角振動が励起されていると考えられる。また、90° 方向のイオン収量に対する 0° 方向に観測された相対的なイオン収量は、 π^* ピークの極大の低エネルギー側でわずかに強調されている。この結果からも、C₂H₂ 分子の C 1s $\rightarrow \pi^*$ 励起状態は分子軸が曲がることにより安定化しているといえる。つまり、ピーク極大の低エネルギー側では、屈曲した安定構造を持つ電子状態において変角振動励起された準位の寄与が大きい。

b. 3s σ_g Rydberg 励起および 3 σ_u 原子価性励起状態

図 VII-2 に示しているように 0° 方向に 288 eV 付近に観測された構造 **A** には、大きく 3 つの構造が現れている。始めのピーク **A1** から約 0.2 eV 高エネルギー側に平坦な構造 **A2** があり、さらに約 0.3 eV 高エネルギー側にも平坦な構造 **A4** が存在する。構造 **A2** のわずかに高エネルギー

側には肩構造 **A3** があるようである。構造 **A1** は $C\ 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ Rydberg 励起に帰属されることは間違いない^[4,5,20,21]。しかし、これまでの研究において、構造 **A2** ~ **A4** の起源に関しては一致した見解が得られていない。これらの構造が振動励起状態に基づくものだとすると、 $3s\sigma_g$ Rydberg ピークの形状が $3p\sigma_u$ および $3p\pi_u$ Rydberg ピーク (構造 **B** および **B'**) の形状と大きく異なっていることは奇妙である。つまり、同じイオン化状態に収斂する Rydberg 系列のポテンシャル曲面はほぼ等しいとする近似的範囲では説明できない。ここでは、構造 **A2** ~ **A4** の起源について 2 つの可能性について検討する。1 つは振動励起準位に基づく可能性、もう 1 つは他の電子状態に基づく構造が重なっている可能性である。

Ma らも $3s$ と $3p$ Rydberg ピークの振動構造の違いを観測している^[5]。彼らは、 $3s$ は $C\equiv C$ 伸縮振動が強く励起されており、 $3s$ Rydberg 軌道は $C\equiv C$ 結合強度に大きな影響を与えていると報告している。他の Rydberg 系列と異なり $C\equiv C$ 伸縮振動が強く励起されることは、 $4\sigma_g^*$ 原子価性状態との混合が大きいためであるかもしれない。一方、Barth ら^[20] および Nooijen と Bartlett は構造 **A2** (あるいは構造 **A2'**) に対応する構造を $3p\sigma_u$ Rydberg 励起に帰属しており^[21]、Ma らの解釈とは一致していない。これらの構造の起源は現在のところ不明確であるが、 $C-H$ あるいは $C\equiv C$ 伸縮振動に変角振動が重なって存在していることが考えられる。

他の可能性として、これらの構造は $3s\sigma_g$ Rydberg 状態だけに基づくのではなく、 $3\sigma_u^*$ 原子価性励起状態に基づくピークが重なっていることが考えられる。 $3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態と $3\sigma_u^*$ 原子価性励起状態は異なる対称性に属するため、これらの 2 つの状態ではポテンシャル曲面の非交差は起きない。 $3\sigma_u^*$ 励起に基づくピークだとすれば、原子価性励起にしては強度が弱い。Farren らは最小基底を用いた static-exchange 計算に基づき、 $C\ 1s (1\sigma_g) \rightarrow 3\sigma_u^*$ 原子価性遷移の振動子強度は非常に小さく、振動子強度 $f = 0.00006$ である結果を得ている^[22]。 $3\sigma_u^*$ 原子価性軌道は $C\equiv C$ 結合間が非結合的であり、電子密度分布はほとんど大きさを持たない。このため $1\sigma_g$ 軌道から $3\sigma_u^*$ 軌道の遷移強度は原子価性遷移としては小さい。

さらに検討すべきことは、 $3s\sigma_g$ Rydberg 領域では電気ベクトルに対して 0° 方向だけでなく 90° 方向にも解離イオンが観測されたことである。 90° 方向に観測された構造は相対的に弱く、 0° 方向に観測された極大 (構造 **A1**) より約 0.2 eV 高エネルギー側にピーク **A1'** が観測されている。 90° 方向に観測された解離イオンは、変角振動の影響を受けた解離イオンに基づく可能性がある。 $C\ 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態の安定構造は直線形であることを考えると、変角振動が励起された準位が強く観測される原因があるはずである。1 つの可能性は、 π^* 励起状態が $3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態に近接している (約 2 eV しか離れていない) ため振電相互作用が働いていることであろう。つまり、変角振動を通じた振電相互作用により、曲がった構造に対する遷移双極子モーメントが大きくなっている可能性がある。第 V 章において、 CO_2 分子の $C\ 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ Rydberg 励起に関する振電相互作用

用を報告している^[23]。この場合も約 2 eV 離れた π^* 励起状態から変角振動を通じて強度を得ていることがわかっている。直線 4 原子分子の C₂H₂ 分子の場合には、C 1s ($1\sigma_u$) \rightarrow $3s\sigma_g$ Rydberg 励起は許容遷移であるけれども、振電相互作用によりさらに強度を得ており、角度分解イオン収量スペクトルでは 90° 方向のイオン収量として観測されていると説明できる。このピーク極大が 90° 方向のピーク極大から約 0.2 eV 離れていることから、 $3s\sigma_g$ Rydberg 状態において変角振動が高く励起された状態が強い強度を持つと解釈できる。

c. $3p\sigma_u$ および $3p\pi_u$ Rydberg 励起状態

図 VII-2 の I_0 スペクトルに観測されている構造 **B** は C 1s \rightarrow $3p\sigma_u$ Rydberg 励起に帰属できる。この構造は 3 つの振動構造 (**B1**, **B2**, **B3**) を持つことが確認できる。これらの構造の間隔は約 0.27 eV である。基底状態における ν_2 モード (C≡C 伸縮) の振動間隔が 0.24 eV であることから、それぞれの構造は主に $\nu_2 = 0, 1, 2$ に基づく。一方、 I_{90} スペクトルに観測されている構造 **B'** は $3p\pi_u$ Rydberg 励起の振動準位 $\nu_2 = 0, 1, 2$ に帰属できる。等電子系の 2 原子分子の場合と異なり、 $3p\sigma_u$ Rydberg 励起が比較的大きな遷移強度を持つのは、 $3p\sigma_u$ Rydberg 軌道は $3\sigma_u^*$ 軌道と混合しているためである可能性が高い。

Barth らは *ab initio* 計算により、 $3p\sigma_u$ Rydberg 軌道の Coulomb 積分 (self-energy integral) の値が大きく、原子価性軌道の値に近いことを報告している^[20]。このことから、 $3p\sigma_u$ 軌道は貫入の効果が大きく、 $3p\pi_u$ 軌道よりも安定化されていると結論している。また、最近 Nooijen と Bartlett も理論計算を行っており、Barth らと一致した結果を得ている^[21]。しかし、彼らの計算では安定化の効果を過大評価しているため、表 VII-I に示したように今回の帰属と一致していない。

構造 **B** および **B'** が共に 3 つの振電準位に基づくと仮定し、これらの構造に対して Voigt 関数によるピークフィット計算を行った。構造 **B** (0° 方向) の微細構造の幅は構造 **B'** (90° 方向) のものよりもわずかに広い結果が得られた。 I_0 スペクトルに観測されている構造 **B** では構造 **A** の高振動励起準位の影響が残っている可能性がある。また、強度比は次のようになった。

$$I(\mathbf{B1}) : I(\mathbf{B2}) : I(\mathbf{B3}) \approx 1 : 0.62 : 0.08$$

$$I(\mathbf{B1}') : I(\mathbf{B2}') : I(\mathbf{B3}') \approx 1 : 0.59 : 0.11$$

この結果は、 $3p\sigma_u$ と $3p\pi_u$ Rydberg 励起における振動強度比はほぼ等しいことを示している。 $3p\sigma_u$ Rydberg 軌道は $3\sigma_u^*$ 原子価性軌道と混合することにより強度を得ているが、 ν_2 モードの基準座標 Q_2 方向に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の形状は大きな摂動を受けていないと解釈できる。この解釈は、 $3\sigma_u^*$ 原子価性軌道は C≡C 結合間の電子密度分布が小さく、C≡C 結合間で非結合的な性

格を持つことと矛盾しない。どの基準座標方向で Rydberg-原子価性混合が強く起きているのかは、今回の実験結果からは判断できない。今後、精度の高い理論計算により明らかにする必要がある。

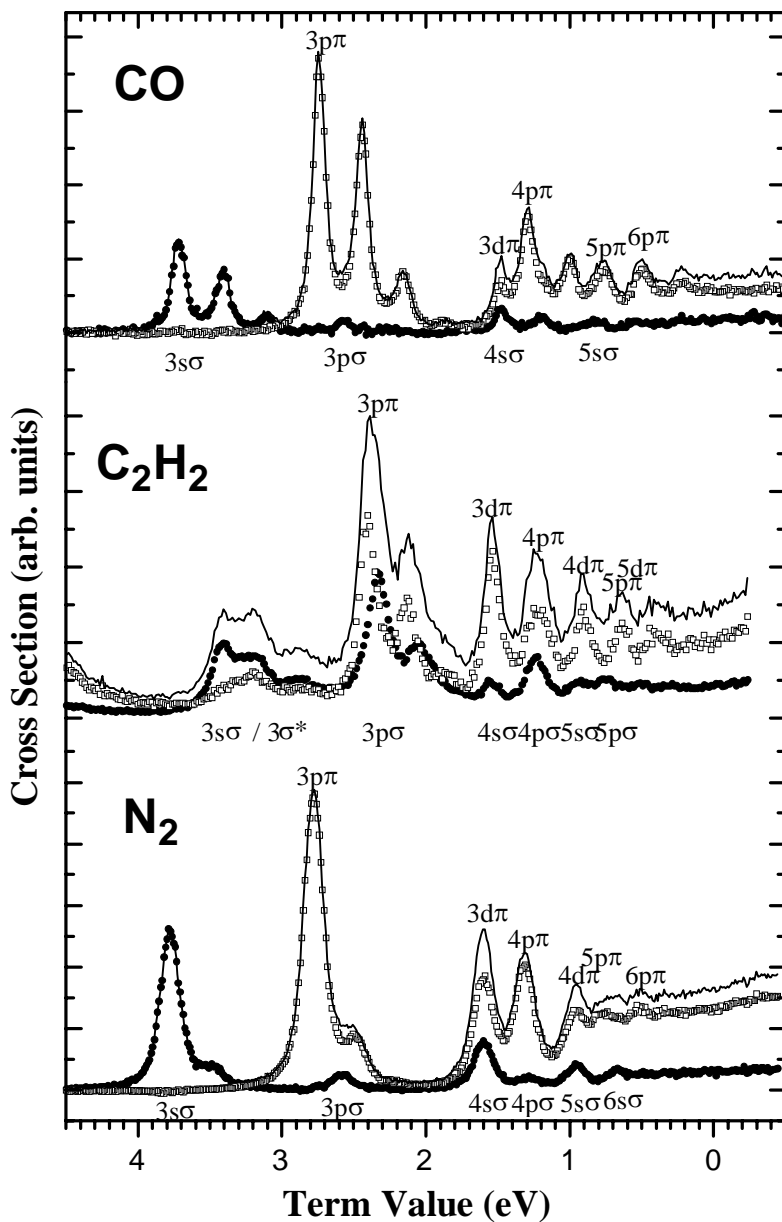


図 VII-3 14 電子系分子である N₂ および CO, C₂H₂ 分子の角度分解イオン収量スペクトルの比較。実線は $I_{\text{total}} = I_0 + 2 \cdot I_{90}$ の関係を利用してイオン収量法による吸収断面積相当のスペクトルを示している。また、●印は $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移の微分断面積 $\sigma(\Delta\Lambda = 0)$ を、□印は $\Pi \leftarrow \Sigma$ 遷移の微分断面積 $\sigma(\Delta\Lambda = \pm 1)$ を示しており^[20]、図 VII-1 および VII-3 とはスペクトルの見かけの比が異なっている。

d. 14 電子系分子の 1s → Rydberg 励起状態の比較

C₂H₂ 分子は N₂ および CO 分子と等しい電子数を持つ分子である。これらの分子の内殻励起スペクトルを比較し、その違いを議論する。図 VII-3 に示しているように、N₂ および CO 分子の *np* Rydberg 系列は、*np*π_u 系列が強く、*np*σ_u 系列は非常に弱い遷移強度しか持たない結果が得られている。これに対し、C₂H₂ 分子では *np*π_u 系列と *np*σ_u 系列とが同程度の断面積を持つ結果が得られた^[24]。このような違いを生じるのは、C₂H₂ 分子はイオン化しきい値以下に 3σ_u* 原子価性の励起状態が存在するため Rydberg-原子価性混合により *np*σ_u Rydberg 系列の強度の強調が起こるのに対し、N₂ および CO 分子では摂動を与える等しい対称性を持つ原子価性状態が存在しないためである。

C₂H₂ 分子の C 1s → 3pσ_u と 3pπ_u Rydberg ピーク (**B1** と **B1'**) のエネルギー差は約 80 meV であり、N₂ および CO 分子の場合の約 160 meV および約 180 meV と比べると小さい。3pσ_u と 3pπ_u Rydberg 準位の順序は C₂H₂ および N₂, CO 分子に関して同じである。表 VII-2 に示しているよう

表 VII-2 等電子系 (14 *e*⁻) 分子の内殻励起状態の項値の比較。ピーク位置および項値は eV 単位で表している。また、*n** は有効主量子数を示している。

	C ₂ *H ₂		ピーク位置 [eV] N ₂ * C*O		項値 (<i>n</i> *)	
π*	287.75	5.39	401.00 ^{#2}	8.92	287.3 ^{#4}	8.78
3sσ	287.72	3.40 (2.00)	406.15	3.78 (1.90)	292.37	3.71 (1.91)
4sσ	289.58	1.56 (2.95)	408.37	1.56 (2.95)	294.69	1.39 (3.13)
5sσ	~290.22	~0.92 (3.84)	408.99	0.95 (3.78)	295.35	0.73 (4.32)
3pσ	288.81	2.33 (2.42)	407.33	2.60 (2.29)	293.56	2.52 (2.32)
4pσ	299.92	1.22 (3.34)	408.67	1.26 (3.29)	---	---
5pσ	~290.40	~0.74 (4.29)	409.18	0.75 (4.26)	---	---
3pπ	288.74	2.40 (2.38)	407.15	2.79 (2.21)	293.38	2.70 (2.24)
4pπ	~289.9	~1.24 (3.31)	408.63	1.30 (3.24)	294.87	1.21 (3.35)
5pπ	290.51	0.63 (4.65)	409.16	0.77 (4.20)	295.44	0.64 (4.61)
3dπ	289.61	1.53 (2.98)	408.37	1.56 (2.95)	294.61	1.47 (3.04)
4dπ	290.24	0.90 (3.89)	408.99	0.95 (3.78)	---	---
5dπ	---	---	409.29	0.64 (4.61)	---	---
threshold	291.14 ^{#1}	---	409.93 ^{#3}	---	296.08 ^{#5}	---
doub-exc 1	296.0	-5.0	415.0 ^{#2}	-5.1	299.0 ^{#4}	-2.9
doub-exc 2	301.5	-10.4	---	---	300.6 ^{#4}	-4.5
σ*	314.0	-22.9	418 ^{#2}	-8.1	306 ^{#4}	-9.9

#1 参考文献 [32]

#2 参考文献 [11]

#3 参考文献 [33]

#4 参考文献 [13]

#5 参考文献 [34]

に、C₂H₂ 分子に関する 3pσ_u Rydberg 励起に関する項値は N₂ および CO 分子のものと比べ小さい。これは、3pσ_u Rydberg 励起状態の低エネルギー側に 3σ_u* 励起状態が位置しているために、互いにポテンシャルエネルギー曲面が非交差を起こすことにより、3pσ_u Rydberg 励起のポテンシャルエネルギー曲面が高エネルギー側にシフトしている可能性がある。しかし、3pπ_u Rydberg 励起の項値に関しても N₂ および CO 分子の対応する項値より小さいことは、現在のところ満足のいく説明ができていない。

また、N₂ および C₂H₂ 分子では 1s → ndπ_g Rydberg 系列が比較的強く観測されるのに対し、CO 分子の C 1s → ndπ Rydberg 系列の遷移強度は弱い。このような遷移強度の違いは、小杉による *ab initio* 量子化学計算からも確認されている^[25]。遷移強度の違いの原因も現段階では明らかにできていない。

e. イオン化しきい値以上の構造

図 VII-4 に示しているように、イオン化しきい値以上には 2 つの小さい構造 (構造 **K** と **L**) と強く幅広い構造 (構造 **M**) が観測されている。また、今回のイオン収量スペクトルにおいて、C 1s イオン化しきい値を越えたところで *I*₀ および *I*₉₀ スペクトルが共に増大している。これまでに報告されている EELS においてもイオン化しきい値のすぐ上で、わずかに増大したスペクトルが得られている。この増大は C 1s (1σ_u) → 4σ_g 遷移に関係していると考えられている^[22]。今回の結果では *I*₀ スペクトルだけでなく *I*₉₀ スペクトルにもこのような増大が観測されているため、4σ_g* 遷移の寄与だけでなく Π 性の励起状態の寄与も大きいと考えられる。もう 1 つの可能性は 4σ_g* 遷移の寄与以外に、イオン化しきい値以上では解離分岐比がしきい値以下と比較して大きく変化しているため、我々のイオン収量スペクトルではスペクトルの全体的な増大が観測されているのかもしれない。

約 314 eV に極大を持つ非常に幅広い構造 **M** は、0° 方向に強く観測されており、C 1s → 4σ_u* (σ_{C≡C}*) 励起 (形状共鳴) に基づくものであると考えられる。繁政らは角度分解光イオン-光電子同時計測法^[26,27]により、規定された分子配向の C₂H₂ 分子からの C 1s 光電子の角度分布を測定する実験を行っている^[28]。この結果、光電子の部分波で表示すると、角運動量 *l* = 3 の部分波の成分の寄与が比較的大きいことが示されている。4σ_u* 軌道の形状は 1 中心表現の観点からは f 性原子軌道的である。つまり、*l* = 3 の部分波成分寄与が大きいことは、準安定な C 1s → 4σ_u* 励起状態の寄与が大きいことと一致している^[28]。S/N が少々悪いので明確でないけれども、この構造上、312.5 eV, 310 eV, 305.5 eV の位置には微細構造があるように見える。304 ~ 313 eV の領域には Σ 性の 2 電子励起状態が寄与しているかもしれない。

301.5 eV の構造 **L** は 0° 方向にはっきりと観測されており、Σ 性の励起状態であることがわかる。現段階ではどのような励起状態が寄与しているのか明らかにできていない。

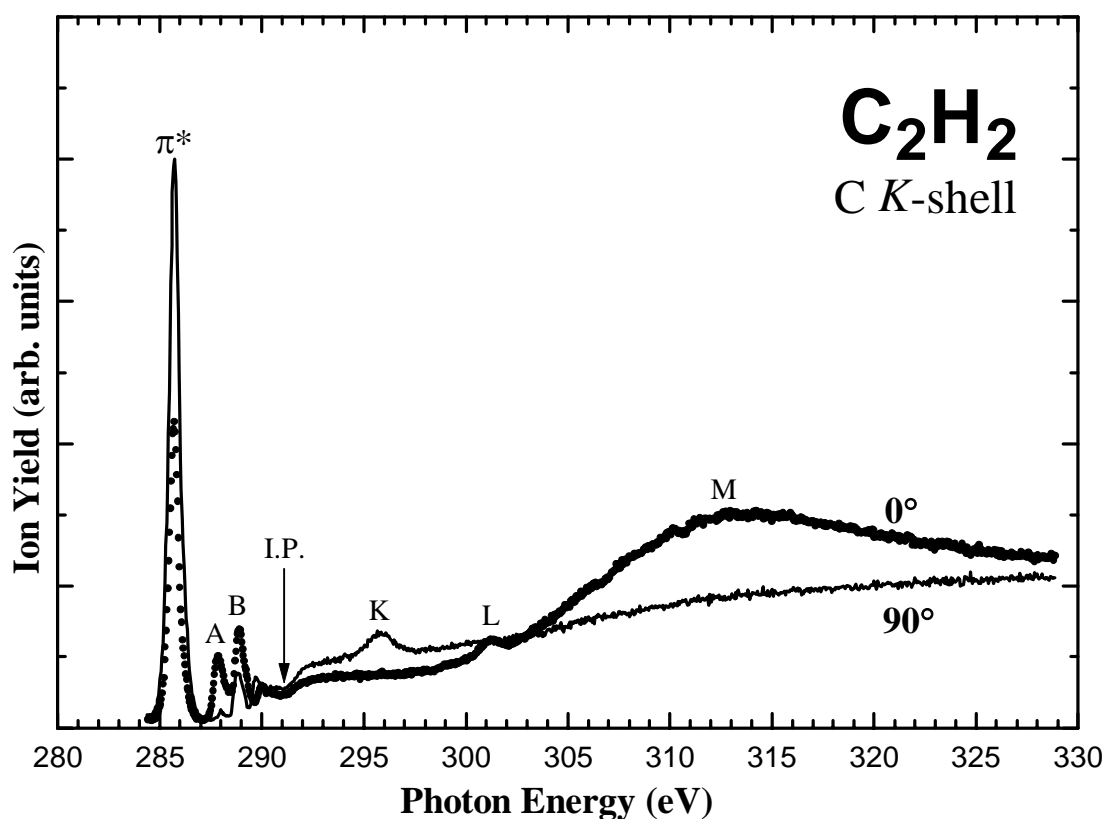


図 VII-4 C_2H_2 分子の炭素 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトル。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向に観測されたイオン収量 (I_0) を示している。図 VII-2 ~ VII-4 に示しているスペクトルより分解能は悪い。

296.0 eV の構造 **K** は 90° 方向にはっきりと確認できる。このピークはこれまでに測定された電子衝撃分光スペクトルにおいても観測されている。Cavell と Allison は、電子衝撃による測定において double scattering が起きるためこのピークが現れていると解釈している^[29]。また Barth らは、理論的計算によりこのエネルギー位置には shake-up 状態は存在しないと予測している^[20]。Hitchcock と Brion は^[30]、double scattering に基づくのであればピークの相対強度は試料のガス圧に依存すると考え、この依存性を観測するための実験を行った。しかし、相対強度はガス圧に依存しない結果が得られた。Stöhr は $1s^{-1}1\pi^{-1}2\pi^*(1\pi_g^*)^1 \text{ Ryd.}^1$ 型の 2 電子励起状態であると報告している^[31]。もし、Stöhr が報告しているように Rydberg 励起状態が関与した 2 電子励起状態であるのなら、このエネルギー領域の高分解能の吸収スペクトルでは Rydberg 系列が観測される可能性がある。

VII - 4. まとめ

角度分解イオン収量法を用いて、 C_2H_2 分子の炭素 K 殻励起状態を研究した。強く現れる π^* 共鳴ピークに小さい振動間隔を持つ振動系列が存在する。これは、 $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の安定構造が曲がった構造を持つため、変角振動モードが高く強く励起されることに基づく。また、これまでの直線 3 原子分子の $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態の場合と同様に、 π^* 励起後に放出される解離イオンは 90° 方向だけでなく、 0° 方向にも観測された。この結果は、 C_2H_2 分子の $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態が曲がった構造を持つことと一致する。

I_0 と I_{90} スペクトルは Rydberg 領域において全く異なるスペクトルとして観測されている。対称性の情報に基づいて表 VII-1 に示しているように帰属できる可能性がある。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 $C\ 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ および $3p\sigma_u, 3p\pi_u$ 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。

参考文献および註

- [1] L. Åsbrink, C. Fridh and E. Lindholm, *Chem. Phys.* **27**, 159 (1978).
- [2] W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys.* **9**, 157 (1975).
- [3] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen and F. Sette, *Phys. Rev. A* **47**, 1136 (1993).
- [4] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys.* **B 12**, 137 (1979).
- [5] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall and F. Sette, *Phys. Rev. A* **44**, 1848 (1991).
- [6] W. L. Jorgensen and L. Salem, “*The Organic Chemist’s Book of Orbitals*”, (Academic, New York, 1973).
- [7] W. Eberhardt, R. P. Haelbich, M. Iwan, E. E. Koch and C. Kunz, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 180 (1976).
- [8] L. E. Machado, E. P. Leal, G. Csanak, B. V. McKoy and P. W. Langhoff, *J. Electron Spectrosc.* **25**, 1 (1982).
- [9] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **10**, 317 (1977).
- [10] D. Arvanitis, H. Rabus, L. Wenzel and K. Baberschke, *Z. Phys.* **D 11**, 219 (1989).
- [11] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).
- [12] K. Lee, D. Y. Kim, C. -I. Ma and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **100**, 8550 (1994).
- [13] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47**, 1824 (1993).
- [14] A. Yagishita, S. Masui, T. Toyoshima, H. Maezawa and E. Shigemasa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1351 (1992).
- [15] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 481 (1992).
- [16] G. Herzberg, “*Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*”, (D. Van Nostrand, New Jersey, 1967).
- [17] H. Rabus, D. Arvanitis, M. Domke and K. Baberschke, *J. Chem. Phys.* **96**, 1560 (1992).
- [18] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995). (本論文第 III 章に対応)
- [19] 足立純一, 小杉信博, *日本物理学会誌* **52**, 96 (1997).
- [20] A. Barth, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff and W. Butscher, *Chem. Phys.* **46**, 149 (1980).
- [21] M. Nooijen and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **102**, 6735 (1995).
- [22] R. E. Farren, J. A. Sheehy and P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 307 (1991).
- [23] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996). (本論文第 V 章に対応)
- [24] 図 VII-1 ~ VII-3 に示しているスペクトルは電気ベクトルに対し 0° 方向と 90° 方向に観測されたイオン収量に II - 4 c. 小節で述べた補正を行った I_0 および I_{90} を表示している。これらを吸

収全断面積と比較するには、平行および垂直遷移に関する微分断面積 $\sigma(\Delta\Lambda = 0)$, $\sigma(\Delta\Lambda = \pm 1)$ 相当に換算したほうが便利である。つまり、吸収全断面積 $\sigma_{\text{total}} = \sigma(\Delta\Lambda = 0) + \sigma(\Delta\Lambda = \pm 1)$ となる。2 原子分子ではイオン収量と微分断面積は $\sigma(\Delta\Lambda = 0) \propto I_0$ および $\sigma(\Delta\Lambda = \pm 1) \propto 2 \cdot I_{90}$ の関係がある [文献 11]。直線 4 原子分子である C₂H₂ 分子に関しても、近似的にこれらの関係が成立している。図 VII-4 ではこれらの関係に基づいて、 σ_{total} および $\sigma(\Delta\Lambda = \pm 1)$, $\sigma(\Delta\Lambda = 0)$ を示している。

- [25] N. Kosugi, “*Atomic and Molecular Photoionization*”, p. 89, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy, Tokyo, 1996).
- [26] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [27] P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Phys. B* **28**, 2643 (1995).
- [28] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, N. Watanabe, K. Soejima and A. Yagishita, “*Atomic and Molecular Photoionization*”, p. 69, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy, Tokyo, 1996).
- [29] R. G. Cavell and D. A. Allison, *J. Chem. Phys.* **69**, 159 (1978).
- [30] A. P. Hitchcock and C.E.Brion, *J. Electron Spectrosc.* **22**, 283 (1981).
- [31] J. Stöhr, “*NEXAFS Spectroscopy*”, (Springer, Berlin, 1992).
- [32] R. G. Cavell, *J. Electron Spectrosc.* **6**, 281 (1975).
- [33] A. A. Bakke, H. -W. Chen and W. L. Jolly, *J. Electron Spectrosc.* **20**, 333 (1980).
- [34] M. Domke, C. Xue, A. Puschnann, T. Mandel, E. Hudson, D. A. Shirley and G. Kaindl, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 122 (1990).

第 VIII 章

SO_2 分子の硫黄 K 殻励起状態の対称性

VIII - 1. 序

これまでの章において、炭素、窒素、酸素原子を含む 2 原子分子^[1,2] および直線 3 原子分子^[3,4] の内殻励起後の解離イオンの角度分解収量スペクトルを高分解能で測定し、内殻励起状態の電子状態の対称性、振電相互作用、Rydberg-原子価性混合などについて新しい知見を得てきたことを述べた。

ここでは、角度分解イオン収量法の対象を硫黄 K 殻励起状態に拡張するとともに、解離イオンの角度分布から非直線形の多原子分子の内殻励起状態の電子構造に関する知見を得る方法を探る。基底状態で屈曲した安定構造を持つ SO₂ 分子を対象とし、電子状態の対称性と解離イオンの角度分布の対応を調べる。屈曲 3 原子分子に関する内殻励起後の解離イオンの角度分布の研究は少なく、これまでに酸素 K 殻励起された H₂O 分子から放出されるプロトンの角度分布が Kim らにより研究されているだけである。彼らは、励起状態での分子構造の緩和が起きる前に非常に速い断片化が起きるため、プロトンの角度分布から電子状態の対称性と重なりあったピークの遷移強度を知ることができることを報告している^[5]。

SO₂ 分子の基底状態における電子配置は次のように表すことができる。分子軌道には硫黄原子の 3d 軌道が関与するので、拡張された空軌道を考慮する必要がある。

$$\begin{array}{ll}
 \text{SO}_2: 1a_1(\text{S}1s)^2 [1b_2, 2a_1](\text{O}1s)^4 3a_1(\text{S}2s)^2 [2b_2, 1b_1, 4a_1](\text{S}2p)^6 & \text{内殻軌道} \\
 5a_1^2 3b_2^2 6a_1^2 7a_1^2 4b_2^2 2b_1^2 5b_2^2 1a_2^2 8a_1^2 & \text{価電子軌道} \\
 3b_1^{*0} 6b_2^{*0} 9a_1^{*0} & \text{最小基底を考慮した空軌道} \\
 4b_1^{*0} 10a_1^{*0} 7b_2^{*0} 11a_1^{*0} 12a_1^{*0} & \text{S 3d 軌道を考慮した空軌道}
 \end{array}$$

SO₂ 分子の硫黄 K 殻領域の吸収スペクトルはこれまでもいくつかのグループにより研究されている^[6-10]。強く観測される 3 つの吸収ピークは S 1s → 原子価性励起 (3b₁*, 9a₁*, 6b₂*) に基づくものと考えられる。Bodeur と Esteva は SO₂ 分子の S 1s 励起領域の光吸収スペクトルを測定している^[6]。彼らは SO₂ 分子の 2s, 2p 励起状態および Z+1 近似^[11] に基づき ClO₂ 分子の原子価性励起状態と比較し、観測したスペクトルに帰属を与えたことを報告している。Sze らは多チャンネル量子欠損理論 (MCQD) に基づいた計算を行い、原子価性の励起状態は 3b₁*, 6b₂*, 9a₁* の順であることを報告している^[7]。Tossell も MO 計算の結果に基づき同様の帰属を報告している^[8]。

本章では、SO₂ 分子の硫黄 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを測定し、励起電子状態の対称性を実験的に決定できることを示す。そして、SO₂ 分子の内殻励起後の解離過程では、3 体解離の寄与が解離イオン放出の異方性パラメータに大きく反映されることを議論する。SO₂ 分子の内殻励起後に主に SO⁺ および S⁺, O⁺ イオンが放出されると予想され、これらの質量の差は運動

エネルギー分配に反映される。このため、Kim らが H₂O 分子の内殻励起後に放出される H⁺ イオンの選別を行った^[5] ように、阻止電場により検出する解離イオンの運動エネルギーを制限することにより、比較的容易に解離イオン種の選別ができる可能性がある。

VIII - 2. 実験

高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 BL-2A^[12,13] において SO₂ 分子の S 1s 励起領域の吸収スペクトルおよび角度分解イオン収量スペクトルを測定した。吸収スペクトルはカプトン膜で仕切ったガスセルを用い、透過法により実験を行った。試料ガスはガスセル中に約 2 Torr 導入し、測定を行った。検出器にはフォトダイオードを用いた。角度分解イオン収量スペクトルは II - 4 b. 小節で述べた方法により測定した^[2]。II - 4 c. 小節で述べたように、偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角のため、2 原子分子に関して報告してきたような対称性を分離したスペクトルを直接得ることはできない。そこで、SO₂ 分子の S 1s → 3b₁*(π*) ピークに関して完全に対称性が分離されたスペクトルとなるように分離度が低下する割合を決定し、それぞれのスペクトルに対して補正を行った。これは、解離パターン (2 体解離か 3 体解離か) によらず SO₂ 分子の S 1s → 3b₁* 励起後の解離イオンは 90° 方向には観測されるが 0° 方向には観測されないことを利用している。励起エネルギーの更正是、SF₆ 分子に関するスペクトルを同様にして測定し、S 1s → 6t_{1u}* 励起に基づくピークを基準にして行った^[14]。さらに、2475 ~ 2481 eV の領域については、阻止電場を 0 ~ +12 V の範囲で変えた条件で角度分解イオン収量スペクトルを測定し、それぞれのスペクトルから見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を求めた。

VIII - 3. 結果および議論

図 VIII-1 に透過法により測定した SO₂ 分子の硫黄 K 殻領域の吸収スペクトルを示している。S 1s イオン化しきい値以下には 5 つのピークが観測されており、これまでに報告されている吸収スペクトル^[6,10] と比較して高い S / N 比・分解能のスペクトルが得られている。また、S 1s イオン化しきい値以上には少なくとも 2 つの構造が確認できる。

図 VIII-2 にチャンネルトロンの前段に +3 V の阻止電場を掛けた条件で測定したイオン化しきい値以下の領域の角度分解イオン収量スペクトルを示している。I₀ と I₉₀ スペクトルは異なった形状を示しており、電子状態の対称性の情報が得られる可能性がある。また、吸収スペクトルでは 2481

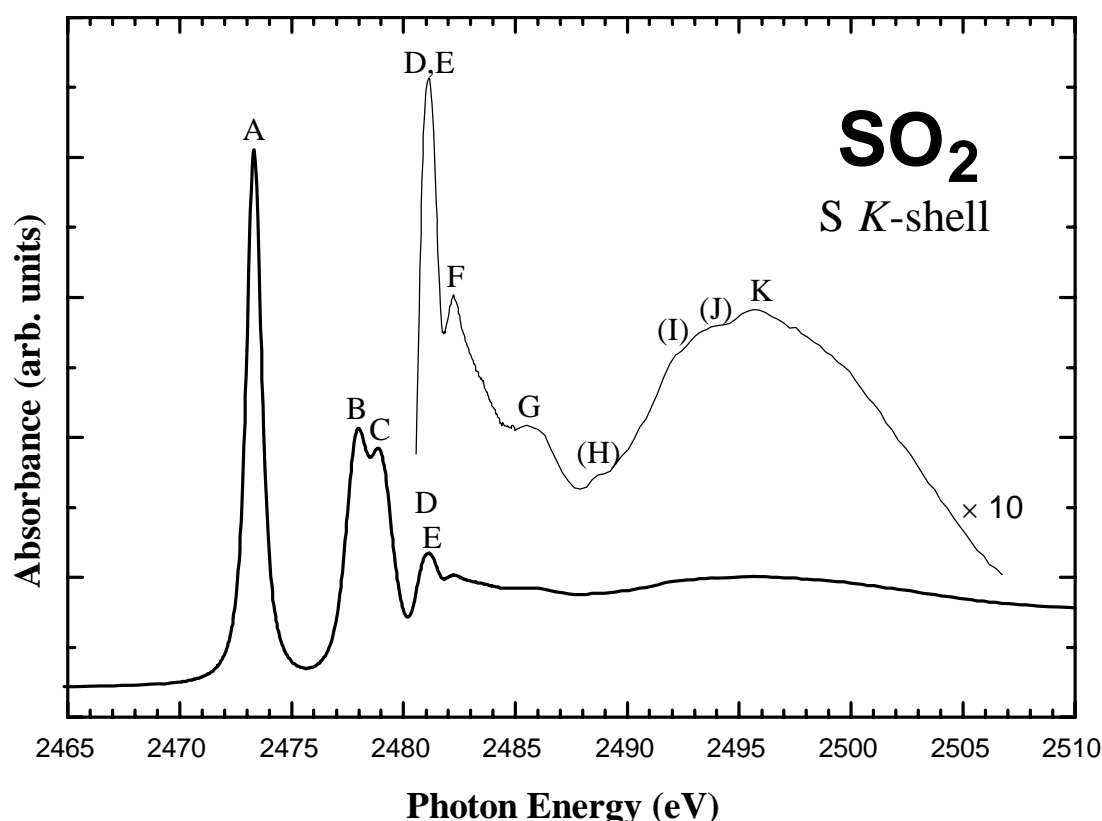


図 VIII-1 SO₂ 分子の硫黄 K 殻領域の吸収スペクトル。約 2481 eV 以上の領域を 10 倍に拡大して細線で表示している。構造 **H, I, J** は不明瞭である。

eV 付近に 1 つピークが観測されているが、角度分解イオン収量スペクトルからこのピークは対称性の異なる少なくとも 2 つの電子状態が寄与していることがわかる。

基底状態における O-S-O の結合角は 119.33° である^[15]。内殻励起後に基底状態の安定構造が保たれたまま 2 体解離が起きると近似すると、3 つの原子価性励起状態の解離イオンの異方性パラメータ β はそれぞれ $\beta = -1$ ($3b_1^*$), -0.24 ($9a_1^*$), $+1.24$ ($6b_2^*$) となる。しかしながら、直線 3 原子分子の場合と異なり、3 体解離の影響が強く異方性パラメータに反映されるため問題が複雑になる。つまり、安定構造が保たれたまま 3 体解離が起きるとすると、S⁺ イオンだけに注目した異方性パラメータは $\beta(\text{S}^+) = -1$ ($3b_1^*$), $+2$ ($9a_1^*$), -1 ($6b_2^*$) となる。一方、O⁺ イオンだけに注目した異方性パラメータは $\beta(\text{O}^+) = -1$ ($3b_1^*$), -0.24 ($9a_1^*$), $+1.24$ ($6b_2^*$) であり、内殻励起後の解離イオンを選別しなければ電子状態の対称性の情報が得られない可能性がある。今回の実験では比較的容易に行うことができる阻止電場法により O⁺ 解離イオンを選別することを試みる。O⁺ イオンに注目した見かけの異方性パラメータは、解離パターンに依存しない。したがって、O⁺ イオンに関する異方性パラメータ

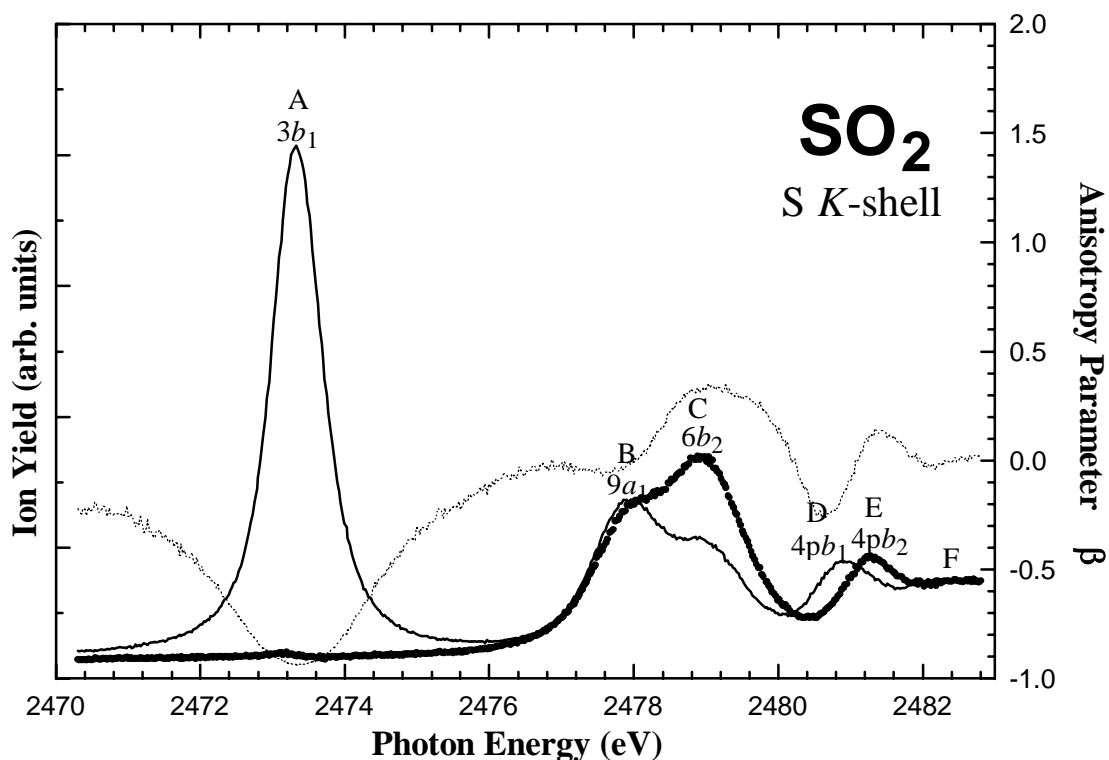


図 VIII-2 SO₂ 分子の硫黄 K 殻領域の角度分解イオン収量スペクトルと見かけの異方性パラメータ。阻止電場 +3 V の条件で測定した。実線は励起光の電気ベクトルに対して 90° 方向に観測されたイオン収量 (I_{90}) を、点線は 0° 方向に観測されたイオン収量 (I_0) を示している。破線は $\beta_{\text{obsd}} = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2I_{90})$ の関係により算出した解離イオンに関する見かけの異方性パラメータ β_{obsd} を示している。

を実験的に得ることにより、励起電子状態の対称性が決定できる可能性がある。この方法は Kim らにより H₂O の酸素 K 殻励起状態の研究において H⁺ 解離イオンを識別する方法^[5] として用いられている。これは、解離イオンの質量に違いがあるときには、相対的に軽い解離イオンが大きな運動エネルギーを持つことを利用している。

a. S 1s → 3b₁ 励起状態

ピーク A の幅は 0.84 eV である。S 1s ホール状態の寿命が 0.4 eV 程度であると仮定すれば^[16]、今回の実験条件では 1 つの振電準位に基づくピーク幅は 0.6 eV 程度になると予想される。観測されたピーク幅はこの予想値よりも広いことから、ピーク A にはいくつかの振動準位が含まれている可能性がある^[17]。Z+1 近似^[11] によると、S 1s → 3b₁* 励起状態は ClO₂ 分子の基底状態に近似できる。3b₁* 励起状態の安定構造は C_{2v} 点群に属する構造を保っているため、ν₃ モードの励起は弱い

表 VIII-1 SO₂ 分子の硫黄 K 殻励起スペクトルに対する帰属。

ラベル	エネルギー位置 ^{#1}	β_{obsd} ^{#2}	項値 (n^*)	今回の帰属	Bodeur, Esteva	Sze et al.
A	2473.33	-0.86	10.4 (1.1)	$3b_1^*$	$3b_1$	$3b_1$
B	2477.99	+0.32	5.8 (1.5)	$9a_1^*$	$9a_1$	$9a_1$
C	2478.87	+0.16	4.8 (1.7)	$6b_2^*(4sa_1)$	$6b_2+4s,4pa_1$	$6b_2+4sa_1$
D	2480.89	-0.24	2.8 (2.2)	$4pb_1$		
E	2481.28	+0.14	2.4 (2.4)	$4pb_2$	Ryd.	$4pb_2$
F	2482.21	+0.07	1.5 (3.0)	5p, 3d	Ryd.	$3da_1$
I.P.	2483.7 ^{#3}					
G	~2485.5					
(H)	~2488.7					
(I)	~2492					
(J)	~2494					
K	~2495.6					

#1 SF₆ 分子の S 1s → 6t_{1u} ピークを基準に補正した

#2 阻止電場 +3 V の条件により得られた値

#3 文献 [6] より

と予想される。基底状態にある SO₂ 分子に対する ClO₂ 分子の構造の差は、 $\Delta\theta = -1.93^\circ$, $\Delta r_e = +0.039 \text{ \AA}$ である。結合角の変化はわずかであるが、結合距離は大きく変化しているので、 v_1 モードが強く励起されていることが予想される。ClO₂ 分子の基底状態の振動間隔^[15] は、 $v_1 = 117.2 \text{ meV}$, $v_2 = 55.2 \text{ meV}$, $v_3 = 137.7 \text{ meV}$ であり、振動構造は寿命幅と分解能の制約により埋もれていると考えられる。

b. S 1s → 9a₁ および 6b₂ 励起状態

ピーク A より高エネルギー側には、2477.99 eV (ピーク B) と 2478.87 eV (ピーク C) に極大が存在する。ピーク B と C の解離イオンの角度分布は大きく異なり、阻止電場 +3 V の条件におけるそれぞれの見かけの異方性パラメータは -0.02 と +0.28 となっている。これらの値は、2 体解離から予想される異方性パラメータの値と大きく異なっている。このことは、阻止電場 +3 V の条件では 3 体解離を通じて放出された解離イオンの寄与を無視できないことを意味している。そこで、阻止電場の大きさを 0, +1, +2, +3, +7, +12 V とした条件においてそれぞれ角度分解イオン収量スペクトル測定し、それぞれの見かけの異方性パラメータを求めた。この結果、ピーク B と C における見かけの異方性パラメータは阻止電場に強く依存することが明らかになった。

基底状態の構造を反映して解離が起きることを仮定すると、2 体解離が起きたとき O⁺ イオンお

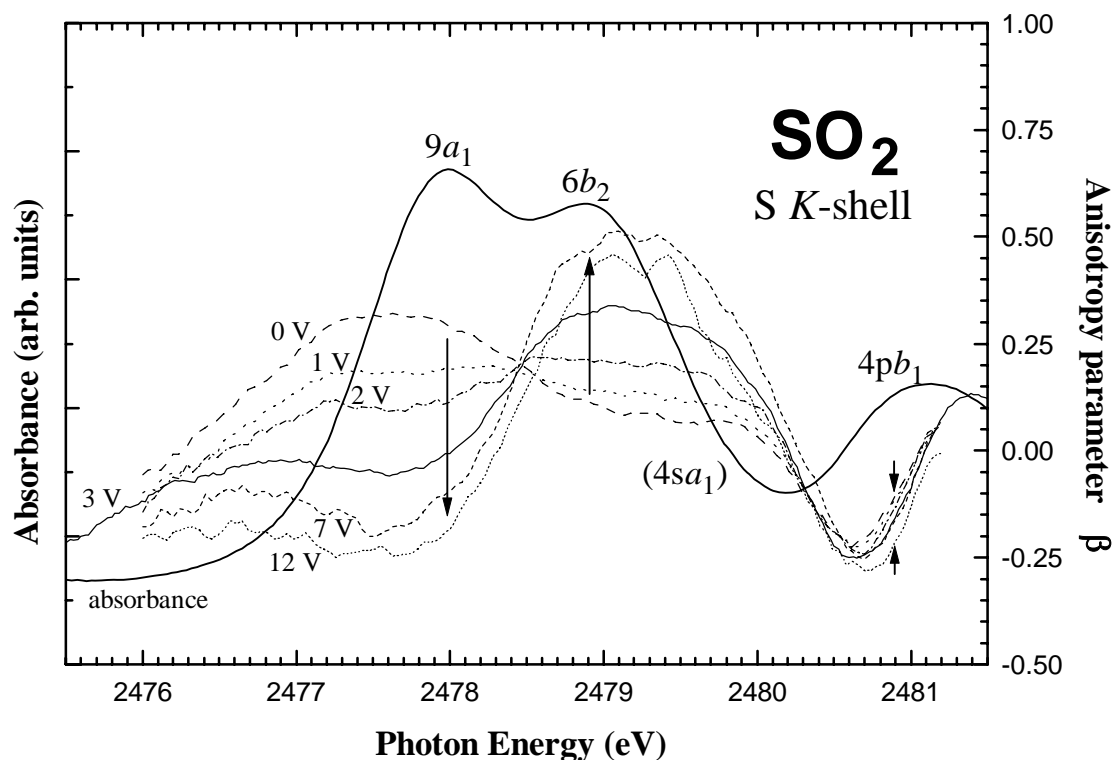


図 VIII-3 SO_2 分子の $\text{S } 1s \rightarrow 9a_1^*$ および $6b_2^*$ 原子価性励起状態領域の見かけの異方性パラメータの阻止電場依存性。 $9a_1^*$ および $6b_2^*$ 原子価性励起に基づくピークに関する異方性パラメータ β_{obsd} は阻止電場を大きくしていくと矢印の方向に大きく変化する。一方、 $4p_a_1$ Rydberg 励起に基づくピークに関しては阻止電場を変化させても β_{obsd} はほぼ一定である。

よび SO^+ イオンの持つ運動エネルギーの比は $KE(\text{O}^+) : KE(\text{SO}^+) \cong 3 : 1$ 、また 3 体解離が起きたとき O^+ イオンおよび S^+ イオンの持つ運動エネルギーの比は $KE(\text{O}^+) : KE(\text{S}^+) \cong 2 : 1$ となる。解離するとき放出される全運動エネルギー KE_{total} に関しては報告されていないため、運動エネルギーの大きさを直接評価することはできない^[18]。けれども、 O^+ イオンは相対的に大きな運動エネルギーを持って放出されると予想される。したがって、大きな阻止電場を掛けて測定したとき、検出される解離イオンは主に O^+ イオンであり、 S^+ および SO^+ イオンの寄与は小さい。 O^+ イオンに注目した見かけの異方性パラメータは、解離パターンに依存しない。したがって、+12 V の条件で測定した見かけの異方性パラメータから、励起電子状態の対称性が決定できる可能性がある。

ピーク **B** と **C** に関する阻止電場 +12 V の条件で求めた見かけの異方性パラメータ β_{obsd} は、それぞれ -0.19 と +0.39 である。この結果を予測値と比較することにより、ピーク **B** は $9a_1^*$ 励起状態、ピーク **C** は $6b_2^*$ 励起状態に帰属できる。Bodeur と Esteve は SO_2 分子の $\text{S } 1s$ 励起領域の吸収スペクトルを測定している^[6]。彼らのスペクトルではピーク **C** は肩として観測されている。

表 VIII-2 見かけの異方性パラメータの阻止電場依存性。

	エネルギー位置	0 V	1 V	2 V	3 V	7 V	12 V	帰属	予想値
peak B	2477.99	+0.30	+0.19	+0.11	-0.01	-0.10	-0.19	$9a_1^*$	-0.24
peak C	2478.87	+0.12	+0.14	+0.21	+0.32	+0.46	+0.39	$6b_2^*$	+1.24
peak D	2490.89	-0.11	-0.11	-0.13	-0.15	-0.16	-0.21	$4pb_1$	-1.00

彼らは SO₂ 分子の 2s, 2p 励起状態および Z+1 近似に基づき ClO₂ 分子の原子価性励起状態^[20] と比較し、ピーク **B** と **C** は $9a_1^*$, $6b_2^*$ 原子価性励起に帰属されることを報告している。Sze らによる多チャンネル量子欠損理論 (MCQD) 計算^[7] では b_2 対称性の準位より a_1 対称性の準位のほうが低エネルギー側に存在する結果が得られており、Bodeur と Esteva の実験結果^[6] を引用しピーク **B** と **C** はそれぞれ $9a_1^*$ と $6b_2^*$ の原子価性軌道への励起に帰属している。Tossell も MO 計算の結果に基づき同様の帰属を報告している^[8]。これらのグループの提案している帰属は我々の結果と一致している。

ピーク **C** に関する異方性パラメータ β の値 +0.39 は O⁺ イオンに関して予想される +1.24 の値と大きなずれを示している。そして、ピーク **C** に関する半値全幅は約 1.36 eV であり、ピーク **B** に関する半値全幅 (約 1.11 eV) より大きい。この要因として 2 つの可能性が考えられる。1 つはピーク **C** に異なる対称性を持つ他の電子状態が重なっていることである。Bodeur と Esteva らは Z+1 近似に基づいて、ピーク **B** と **C** の高エネルギー側に $4sa_1$, $4pa_1$ Rydberg 励起に基づく構造が被さっていることを述べている。ピーク **C** の項値が 1.7 eV であることから、 $4sa_1$ Rydberg 励起状態が高エネルギー側に重なっている可能性が高い。もう 1 つは $6b_2^*$ 励起状態の安定結合角は基底状態から大きく変化するため、変角振動の影響が解離イオンの角度分布に現れていることである。

c. S 1s → Rydberg 励起状態

図 VIII-2 に示している角度分解イオン収量スペクトルでは、より高エネルギー側の 2 つの構造が存在することが確認できる。これらの構造 **D** と **E** は従来の吸収スペクトル^[6,10] では識別することが困難な構造である。構造 **D** は 90° 方向に強く観測されており、阻止電場 +3 V の条件においてピーク極大位置で評価した見かけの異方性パラメータ β_{obsd} の値は約 -0.11 である。また、2 つの原子価性励起状態 (構造 **B** と **C**) と異なり、阻止電場の大きさを変えた測定においても β_{obsd} の値はほぼ一定である。これらの結果から、構造 **D** は主に $4pb_1$ Rydberg 励起状態の寄与に基づくといえる。つまり、阻止電場に依らず β_{obsd} の値が一定であることは、面外遷移である b_1 対称性を持つ

つ励起に基づくことを示している。 b_{obsd} が予想値 -1 から大きくずれているのは、周囲の構造 (**B** および **C, E, F**) の寄与があるためである。このことを定量的に確認するため、2480 ~ 2483 eV の間に 3 つの Rydberg 励起 (**D, E, F**) に基づくピークが存在することを仮定して、Voigt 関数によりピークフィッティングを行った。この結果、 I_0 スペクトルにおける構造 **D** の位置では、異方性パラメータの値 -0.91 が得られ、 $4pb_1$ Rydberg 励起に帰属できることが確実なものになった。

構造 **E** に関しては異方性パラメータの阻止電場依存性を確認していない。阻止電場 $+3$ V の条件で測定したスペクトルを上述した Voigt 関数によるピークフィット計算を行ったところ、異方性パラメータの値が $+0.60$ と求められた。異方性パラメータは 2 体解離を仮定した予想値と大きなずれを持つけれども、 $4pb_2$ Rydberg 励起の寄与が大きいと考えられる。

Rydberg 軌道は対称性の等しい近接する原子価性軌道と混合し、多かれ少なかれ強度を得ている可能性がある。つまり、 $4pb_1$ および $4pb_2$ Rydberg 励起状態はそれぞれ $3b_1^*$ および $6b_2^*$ 励起状態と混合して強度を得ている可能性がある。一方、近接する $9a_1^*$ 励起状態と混合する可能性がある $4pa_1$ Rydberg 励起状態は構造 **D** と **E** に大きな寄与を持たない。これらの結果から、 $3b_1^*$ および $6b_2^*$ 励起状態の安定構造は S 1s イオン化状態の安定構造と大きく異なっていることが予想される。つまり、ポテンシャルエネルギー曲面は Franck-Condon 領域から離れた位置で非交差あるいは非常に近接している可能性がある。対照的に $9a_1^*$ 励起状態の安定構造はイオン化状態のものと比較的よく似ているため、Rydberg-原子価性混合がほとんど起きていないのであろう。詳細は実験だけから議論することはできないので、高精度の理論計算により Rydberg-原子価性混合を議論する必要がある。

図 VIII-1 の吸収スペクトルではさらに高エネルギー側 2482.25 eV に弱い構造 **F** が確認できる。この構造は角度分解イオン収量スペクトルでは不明確であり、対称性の情報を得ることができない。Sze らの計算結果^[7]を参考にすると、3d および 5p Rydberg 励起が主に寄与していると考えられる。

d. S 1s イオン化しきい値以上の構造

図 VIII-1 に挿入した拡大したスペクトルには、イオン化しきい値より上 2510 eV までの領域に 2 つの構造 **G** と **K** がはっきりと確認できる。これまでこれらの構造に関しては十分に議論がなされていない。Akimov らは分子の形状に基づく異方的なポテンシャル場による共鳴散乱に起因している可能性を報告している^[10]。分子軌道法の観点からは、共鳴散乱は準安定な空軌道への励起状態であると考えられる。イオン化しきい値以上には最小基底から構成される空軌道は存在しないと予想される。したがって、現段階ではその詳細を解明できていないが、構造 **G** と **K** は硫黄原子の 3d 軌道が関与した分子軌道への励起に基づく形状共鳴状態である可能性が高い。また、2 電子励起状態に基づく寄与もあるかもしれない。

VIII - 4. まとめ

SO₂ 分子の硫黄 K 殻領域の吸収スペクトルと角度分解イオン収量スペクトルを測定した。屈曲 3 原子分子の内殻励起状態の対称性を実験的に決定するためには、解離イオン種を選別した上で角度分解イオン収量スペクトルを測定することが必要であることが明らかになった。SO₂ 分子のように放出される解離イオン種の質量が互いに大きく異なるとき、阻止電場により解離イオン種をある程度選別することができる可能性を示すことができた。そして、この手法により S 1s → 9a₁* および 6b₂* 価電子励起状態を実験的に識別することができた。

参考文献および註

- [1] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915 (1992).
E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **47**, 1824 (1993).
N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- [2] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Letts.* **190**, 481 (1992).
- [3] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995). (本論文第 III 章に対応)
- [4] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Phys. Chem.* **100**, 19783 (1996). (本論文第 V 章に対応)
- [5] D. Y. Kim, K. Lee, C. I. Ma, M. Mahalingam, D. M. Hanson and S. L. Hulbert, *J. Chem. Phys.* **97**, 5915 (1992).
- [6] S. Bodeur and J. M. Esteve, *Chem. Phys.* **100**, 415 (1985).
- [7] K.-H. Sze, C.E.Brion, X.-M.Tong and J.-M. Li, *Chem. Phys.* **115**, 433 (1987).
- [8] J. A. Tossell, *Chem. Phys.* **154**, 211 (1991).
- [9] I. Nenner and J. A. Beswick, “*Handbook of Synchrotron Radiation* Vol. 2”, p. 355, ed. by G.Marr (Elsevier, 1987).
- [10] V. N. Akimov, A. S. Vinogradov and T. M. Zimkina, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **53**, 548 (1982).
- [11] W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **13**, 454 (1974).
- [12] Y. Kitajima, Y. Takata, A. Toyoshima and H. Maezawa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 886 (1992).
- [13] Y. Kitajima, *J. Electron Spectrosc.* **80**, 405 (1996).
- [14] R. E. LaVilla and R. D. Deslattes, *J. Chem. Phys.* **44**, 4399 (1966).
- [15] 「改訂 4 版 化学便覧 基礎編 II」, 日本化学会編 (丸善, 東京, 1993).
- [16] J. Stöhr, “*NEXAFS Spectroscopy*”, p. 14 (Springer, Berlin, 1992).
- [17] 文献 [13] に報告している SO₂ 分子の硫黄 K 殻吸収スペクトルの π^* ピークに現れた 155 meV の分裂幅を示した構造は今回の測定では観測されず、人為的なものであった可能性が高い。
- [18] 窒素内殻励起された N₂O 分子の場合には 2 体解離 : KE_{total} 6 ~ 9 eV、3 体解離 : KE_{total} ~20 eV であることが文献 [19] に報告されている。
- [19] T. LeBrun, M. Lavollée, M. Simon and P. Morin, *J. Chem. Phys.* **98**, 2534 (1993).
- [20] J. B. Coon and E. Ortiz, *J. Mol. Spectrosc.* **1**, 81 (1957).
C. M. Humphries, A. D. Walsh and P. A. Warsop, *Discussions Faraday Soc.* **35**, 137 (1963).

第 IX 章

硫黄 K 殻励起された気相中のチオフェン分子の 角度分解イオン収量スペクトル

IX - 1. 序

ここでは、第 VIII 章に続いて^[1] 解離イオンの角度分布から多原子分子の内殻励起状態の電子構造に関する知見を得る方法を探る。5 員環平面構造を持つチオフェン (C₄H₄S) を対象とし、内殻励起電子状態の対称性と放出される解離イオンの角度分布の対応を調べる。平面多原子分子に関する内殻励起後の解離イオンの角度分布の研究はこれまでに報告されていない。

C₄H₄S 分子の硫黄 K 殻励起領域の吸収スペクトルは Perera と LaVilla^[2] および Hitchcock ら^[3]、高田ら^[4] により測定されている。しかしながら、吸収スペクトルの帰属に関して決定的な結論が出されたとは言えない。その 1 つとして硫黄 K 殻励起領域の吸収スペクトルに最も強く現れる構造の起源の問題がある。Perera と LaVilla はこのピークを $\pi^*(4b_1^*)$ 励起状態に帰属している^[2]。Hitchcock らは π^* だけに基づくのではなく、 π^* と $\sigma^*(8b_2^*)$ の 2 つの電子状態が重なっていると解釈している^[3]。高田らは Ni 表面上に吸着した C₄H₄S 分子に関する吸収スペクトルを、基板に対する励起光の入射角を変えて測定している^[4]。この結果、基板上に C₄H₄S 分子の分子面が平行に吸着しており、最も強く現れるの構造には偏光特性の異なる電子状態が存在することがわかり、Hitchcock らの解釈^[3] と一致することが報告されている。また、Rydberg 領域にいくつかの弱いピークが観測されているが、これらの構造の帰属も一致した見解が得られていない。

C₄H₄S 分子の基底状態における電子配置は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{H}_4\text{S} : & 1a_1(1s)^2 [2a_1, 1b_2](C_{3,4}1s)^4 [3a_1, 2b_2](C_{2,5}1s)^4 4a_1(S2s)^2 [5a_1, 1b_1, 3b_2](S2p)^6 \\ & 6a_1^2 7a_1^2 4b_2^2 5b_2^2 8a_1^2 9a_1^2 2b_1^2 6b_2^2 7b_2^2 10a_1^2 11a_1^2 3b_1^2 1a_2^2 \\ & 4b_1^*(\pi^*)^0 8b_2^*(\sigma^*)^0 2a_2^{*0} 12a_1^{*0} \end{aligned}$$

本章では、C₄H₄S 分子の硫黄 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを測定し、従来の吸収スペクトルだけでは得られなかった対称性の情報を利用し電子状態を明らかにする。特に、従来の吸収スペクトルでは分離することができない $4b_1^*$ および $8b_2^*$ 原子価性励起が実験的に分離できる可能性について議論する。

IX - 2. 実験

高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 BL-2A^[5,6] においてチオフェン (C₄H₄S) の S 1s 励起領域の角度分解イオン収量スペクトルを測定した。角度分解イオン収量スペクトルは II - 4 b. 小

節で述べた方法により測定した^[7]。偏光軸の傾き・偏光度の不純成分・検出器のアクセプタンス角のため、2 原子分子に関して報告してきたような対称性を分離したスペクトルを直接得ることはできない。そこで、SO₂ 分子の S 1s → 3b₁*(π*) ピークに関して完全に対称性が分離されたスペクトルとなるように分離度が低下する割合を決定し、II-4 c. 小節で述べたようにそれぞれのスペクトルに対して補正を行った。

IX - 3. 結果および議論

C₄H₄S 分子は C_{2v} 対称性を持つ環状平面分子である。基底電子状態の対称性は ¹A₁ であるので、光学的には ¹A₁, ¹B₁, ¹B₂ の電子状態への励起が許容であり、¹A₂ の電子状態への遷移は禁制である。¹B₁ 状態への遷移双極子モーメントは分子平面に対し垂直方向を向いているのに対し、¹A₁, ¹B₂ 状態への遷移双極子モーメントは分子平面上に乗っている。

多原子分子に対して角度分解イオン収量法を適用したとき、単純に「対称性分離スペクトル」に対応しない可能性がある。これは、複数の結合軸を持つとき、励起双極子モーメントと切断される結合軸のなす角度 χ は 1 つの値に決まらないことがあるためである。今回の実験では解離種を分析して検出していないので、 χ の値を仮定して解析する必要がある。検出される解離イオンは主に H⁺ であると仮定して解析を試みる。内殻励起状態において構造変化が小さいこと、非等価な C-H 結合が等しい割合で切断されることを仮定する。すると、a₁, b₂ 性軌道への励起後の解離種の β はそれぞれ $\beta = 0.281$ (a₁), $\beta = 1.719$ (b₂) となる。b₁ 性の軌道への励起は仮定することなしに、 $\beta = -1$ になる。したがって大雑把には、b₁ 性の軌道への励起は 90° 方向に、b₂ 性軌道への励起では 0° 方向に、a₁ 性軌道への励起では等方的に解離イオンが放出されると捉えることができる。

図 IX-1 には今回測定した角度分解イオン収量スペクトルを示している。S 1s イオン化しきい値以下には少なくとも 5 つの電子状態に基づくピークが確認できる。これまでに報告された帰属と今回の結果を表 IX-1 にまとめて示している。光電子分光により直接イオン化しきい値を決定する実験は行われていない。Hitchcock ら^[3] は、2475 ~ 2477 eV のエネルギー領域に観測されているピークは Rydberg 励起に基づくものと考え、項値が他の吸収端で観測された項値と一致するようにイオン化しきい値を評価しており、イオン化しきい値を 2478.4 eV と評価している。Perera と LaVilla^[2] は S K β 蛍光スペクトルも測定し、このスペクトルに強く現れるピークを 3b₁* → S 1s 遷移に基づく発光であると帰属している。このエネルギーが 2468.1 eV であることと 3b₁* 軌道の結合エネルギーを光電子分光により測定した結果を用いてイオン化しきい値を決定している。Perera と LaVilla の報告している値は 2477.6 eV であり、Hitchcock らの値とは異なっている。

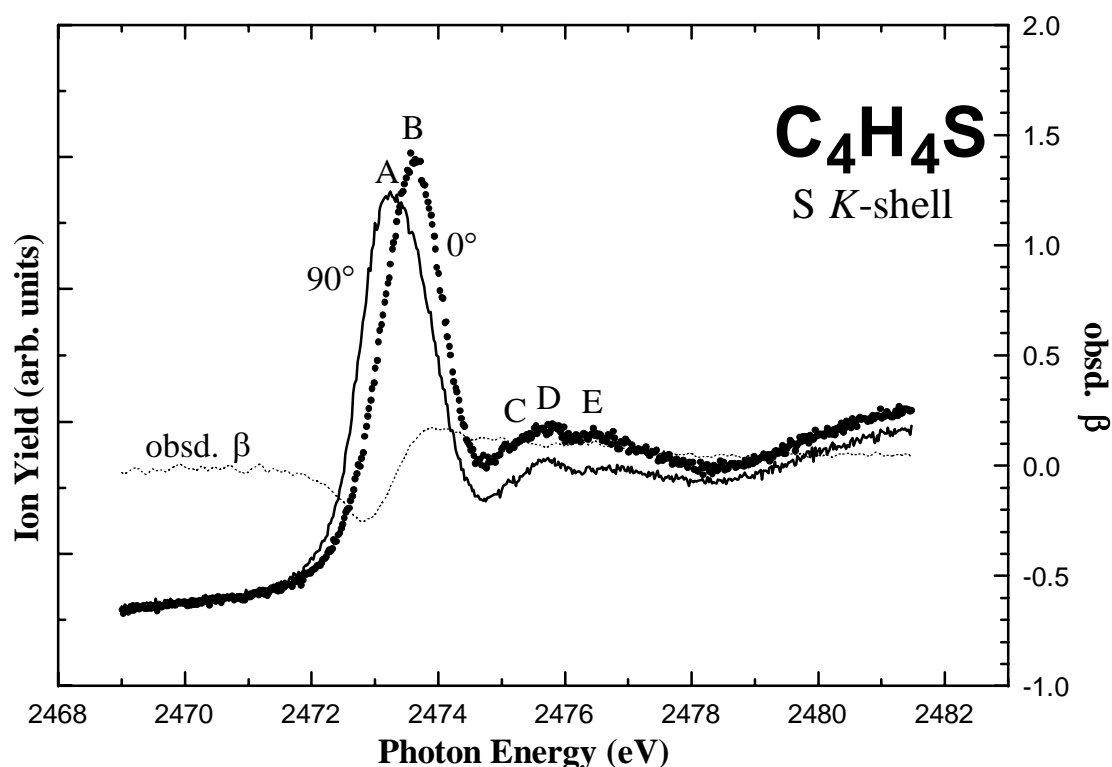


図 IX-1 チオフェン分子の硫黄 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトル。点線は励起光の電気ベクトルに対して 0° 方向に観測されたイオン収量 I_0 を、実線は 90° 方向に観測されたイオン収量 I_{90} を示している。細い破線は解離イオン放出に関する見かけの異方性パラメータ $\beta_{\text{obsd}} = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2 \cdot I_{90})$ を示している。

ピーク A と B は従来の吸収スペクトルでは分離できなかった構造である。これまで 2473.4 eV に存在すると報告されてきたピークは、今回の結果から明らかに 2 つの電子状態に基づくものであることがわかった。ピーク A は $\pi^*(4b_1^*)$ 軌道への遷移に基づくピークである。このピークは約 0.4 eV 高エネルギー側に存在するピーク B の成分が 90° 方向にも観測されるため幅広くなっている。ピーク B は $\sigma^*(8b_2^*)$ 励起に帰属できる。 H^+ が主に観測されていることを仮定することにより、 b_2 対称性を持つ軌道への励起は $\beta = 1.72$ 程度になると予想される。したがって、解離 H^+ イオンの角度分布は $\cos^2\theta$ 分布に $\sin^2\theta$ 分布が混ざり、0° 方向だけでなく 90° 方向にも観測されることになる。

イオン化しきい値以下にはさらに 3 つの構造が確認できる。これらの構造に関して、0° スペクトルと 90° スペクトルとは良く似た形状をしているため、対称性を判断することは困難である。Hitchcock らはピーク C を $4sa_1$ Rydberg 励起状態に帰属している^[3]。彼らの報告によると、C 1s および S 2s に関する EELS スペクトルでは p 性 Rydberg が強く現れていることから、硫黄 K 殻ス

表 IX-1 C₄H₄S 分子の硫黄 K 殻励起領域の角度分解イオン収量スペクトルに関する電子状態の帰属。

label	energy	TV (n^*)	present	Hitchcock	Perera
A(I_{90})	2473.2		$\pi^*(4b_1)$		
($I_0+2\cdot I_{90}$)	2473.4 ^{#1}	4.2 (1.80)		$\pi^*(4b_1), \sigma^*(8b_2)$	$\pi^*(4b_1)$
B(I_0)	2473.6		$\sigma^*(8b_2)$		
C	2475.1	2.5 (2.33)	$4sa_1$	4s	
D	2475.7	2.0 (2.61)	$4pb_2$	4p	$\pi^*(2a_2)$
E	2476.5	1.1 (3.52)	$5pb_2$	5p	$\sigma^*(8b_2), (12a_1)$
I.P.	2477.6 ^{#2}				

#1 このピークを基準にエネルギースケールの更正

#2 Perera と LaVilla の報告している値^[5]

ペクトルにおいて強く現れたピーク **D** を 4p Rydberg と帰属し、それより低エネルギー側の構造 **C** を 4s Rydberg に帰属している。一方、Perera と LaVilla はピーク **D** を $2a_2^*$ 励起状態に帰属している^[2]。しかし、S 1s (a_1) $\rightarrow 2a_2^*$ 励起は禁制であるので、ピーク **D** は Rydberg 励起状態に帰属するほうが妥当である。どの Rydberg 系列が強い強度を持つのか単純には予測できないので、簡単な計算により振動子強度の順序を評価した。その結果、 $n = 4$ の s, p Rydberg 軌道への遷移は $n timer b_2 > n timer b_1 > n timer a_1 > n timer p a_1$ の順の強度であることがわかった。したがって、構造 **C** および **D, E** は、それぞれ主に $4sa_1, 4pb_2, 5pb_2$ Rydberg 励起から寄与が大きいと帰属できる。今回の結果は Hitchcock らによる帰属^[3] と一致する。

p 性 Rydberg 軌道への励起の振動子強度が $n timer b_2 > n timer b_1 > n timer p a_1$ の順になることは、分子の Rydberg 性励起状態は近接する 原子価性の励起状態と相互作用していることにより定性的に説明できる^[8]。 $8b_2^*(\sigma^*)$ 励起状態は結合軸方向に強く反結合性の性格を持つ^[9]。このため $8b_2^*$ 励起状態の安定構造は硫黄 1s イオン化状態の安定構造と大きく異なった構造であると予想される。そのような場合、Rydberg 励起状態は対称性の等しい近接する 原子価性励起状態と相互作用し、強度を得る可能性があるからである。つまり、 $4pb_2$ Rydberg 励起状態は近接する反結合的な性格を持つ $8b_2^*$ 原子価性励起状態と混合することにより強度を得ていると説明できる。 $4pb_1$ Rydberg 励起状態は $4b_1^*$ 原子価性励起状態から強度を得ている可能性があるが、 $4b_1^*$ 原子価性軌道は結合軸方向の反結合性が $8b_2^*$ 原子価性軌道と比べ弱いと予想され、 b_2 性励起の場合と比較して Rydberg-原子価性混合が弱いと考えられる。

IX - 4. まとめ

$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 分子の硫黄 K 殻領域における角度分解イオン収量スペクトルを測定した。これまでに報告されていた最も強い吸収ピークは、2 つの対称性の異なる電子状態の寄与があることが実験的に観測できた。平面多原子分子においても分子面に対して垂直方向に励起双極子モーメントを持つ状態と面内に励起双極子モーメントを持つ状態は識別できることがこの実験により示された。しかし、面内に励起双極子モーメントを持つ異なる励起状態の対称性の識別は困難であることがわかった。解離イオンを分析した同様な測定を行うことにより、励起電子状態の対称性とその後の解離ダイナミクスの議論が可能になるであろう。

参考文献および註

- [1] J. Adachi, Y. Takata, N. Kosugi, A. Hiraya, E. Shigemasa, A. Yagishita and Y. Kitajima, *PF activity report* #13, 15 (1996).
- [2] R. C. C. Perera and R. E. LaVilla, *J. Chem. Phys.* **84**, 4228 (1986).
- [3] A. P. Hitchcock, J. A. Horsley and J. Stöhr, *J. Chem. Phys.* **85**, 4835 (1986).
- [4] Y. Takata, Y. Kitajima, H. Aga, S. Yagi, T. Asahi, T. Yokoyama, K. Tanaka and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32 S-2**, 350 (1993).
- [5] Y. Kitajima, Y. Takata, A. Toyoshima and H. Maezawa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 886 (1992).
- [6] Y. Kitajima, *J. Electron Spectrosc.* **80**, 405 (1996).
- [7] N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 481 (1992).
- [8] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **102**, 7369 (1995). (本論文第 III 章に対応)
- [9] 分子軌道の形状は直感的に思い浮かべることは困難である。そこで、C₄H₄S 分子とよく似た価電子構造を持つと考えられるフラン (C₄H₄O) の分子軌道の形状 [文献 10] を参考にした。C₄H₄S 分子の 4b₁* および 8b₂* 軌道は、それぞれ C₄H₄O 分子の 3b₁* および 5b₂* 軌道に近似できる。
- [10] W. L. Jorgensen and L. Salem, “*The Organic Chemist’s Book of Orbitals*”, (Academic, New York, 1973).

第 X 章

まとめ

X - 1. 結論

内殻励起分光の分野においても、いくつかの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が、その起源について未解決の問題が多く残されている。そこで、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、気相中の内殻励起された小さい分子の電子状態とその後の解離動力学を研究した。 N_2O および CO_2 , OCS , CS_2 , C_2H_2 , SO_2 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 分子を対象とし、それらの内殻励起スペクトルを高分解能測定と角度分解イオン収量法を組み合わせた実験を行い、スペクトルに現れる構造の起源を詳細に検討した。本研究により得られた新しい知見で重要であるのは、振電相互作用および Rydberg-原子価性混合の影響を考慮して信頼性の高い帰属を与えたこと、直線分子の $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態は Renner-Teller 効果に基づく変角振動励起の影響が解離イオンの角度分布に反映されることである。さらに N_2O 分子の $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態後の解離動力学を検討するため、角度分解光イオン-光イオン同時計測法を新たに開発し、末端窒素と中心窒素の $1s$ 軌道から π^* 軌道への遷移後に放出される解離イオンの組の角度相関の違いを明らかにした。

これら一連の研究から明らかになったことをまとめると次のようになる。

- (1) 直線分子の内殻励起スペクトルにおける角度分解イオン収量法の有効性
- (2) 角度分解イオン収量法の屈曲 3 原子分子および平面分子に対する拡張の可能性
- (3) 直線分子の $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態における Renner-Teller 効果の影響
- (4) 振電相互作用により内殻励起スペクトルに現れる構造の起源
- (5) 内殻励起状態における Rydberg-原子価性混合の存在
- (6) 等価内殻近似 ($Z+1$ 近似) の適用限界
- (7) 等電子系・等価電子系分子における内殻励起スペクトル形状の相違点

(1) 直線分子の内殻励起スペクトルにおける角度分解イオン収量法の有効性

角度分解イオン収量法により気相中の内殻励起された直線 3 原子分子・直線 4 原子分子の電子状態の対称性の情報が得られる（ただし、変角振動を強く伴う場合には対称性の情報が失われる）ことを示した。内殻励起状態は非常に短い寿命しか持たないため、炭素・窒素・酸素のホール状態の寿命幅はそれぞれ約 85, 128, 180 meV になる。測定の分解能を十分に上げて測定したとしても、振電準位が近接した状態を分離することが原理的に不可能である。しかし、本研究で用いた手法では電子状態が非常に近接していたとしても、振電状態の対称性が異なる場合にはそれらの状態が分離されたスペクトルが得られる。例として、 N_2O 分子の $\text{N}_t 1s \rightarrow 3s$ Rydberg 励起と $\text{N}_c 1s \rightarrow \pi^*$ 励起

状態の分離、いくつかの分子に関して擬縮重している $n\rho\sigma$ と $n\rho\pi$ Rydberg 励起状態が分離されたことなどが挙げられる。対称性が分離されたスペクトルに基づき、高分解能内殻スペクトルで初めて明確に分離して観測される Rydberg 性励起状態に対して信頼度の高い帰属を与えることができた。

(2) 角度分解イオン収量法の屈曲 3 原子分子および平面分子に対する拡張の可能性

屈曲 3 原子分子・平面分子のような多原子分子に角度分解イオン収量法を適用したときにも、部分的に電子状態の対称性の情報が得られることが確認できた。つまり、 SO_2 および $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 分子のような平面多原子分子に角度分解イオン収量法を適用するとき、解離イオンの角度分布と分子構造あるいは振動励起状態を直接関係付けて議論することができない。これは、現在の実験手法では、励起双極子モーメントと切断される結合軸のなす角度を解離イオン放出の異方性パラメータと直接関係付けることができないためである。 SO_2 分子の場合には、解離イオンの運動エネルギーの大小関係が予測できるため、検出器の阻止電場を大きくすることにより O^+ イオンの寄与が大きい条件を設定でき、 $9a_1^*$ と $6b_2^*$ 励起状態を識別することができた。また、平面分子である $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 分子の $1s \rightarrow 4b_1^*(\pi^*)$ と $8b_2^*(\sigma^*)$ 励起状態の分離が可能であることを示すことができた。p 性あるいは d 性の Rydberg 励起状態の対称性 a_1 と b_1, b_2 を明確に識別するためには、解離イオンを選別して角度分解イオン収量スペクトルを測定することが必要であることがわかった。

(3) 直線分子の $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態における Renner-Teller 効果の影響

N_2O および CO_2 , OCS , CS_2 , C_2H_2 分子のような直線多原子分子における双極子許容の $1s \rightarrow \text{Rydberg}$ および σ^* 励起ではほとんど変角振動は励起されないため、対称性が分離されたスペクトルが得られる。しかし、 $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態に関しては Π 対称性の情報は部分的に失われることがわかった。言い換えると $\Sigma \rightarrow \Pi$ ($\Delta\Lambda = 1$) 遷移後の解離イオンは励起光の電気ベクトルに対し 90° 方向に観測され、 0° 方向には観測されないと予想されるが、 $1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関しては 0° 方向にも解離イオンが観測された。 π^* 励起状態に特徴的に起こる Π 対称性の情報の部分的な消失は、 π^* 励起状態における Renner-Teller 効果により引き起こされる。 π^* 励起状態は Renner-Teller 効果により、屈曲した構造において 2 つの電子状態へと分裂する。面外 π^* 励起状態は基底状態と同じ直線構造の安定構造を持つが、面内 π^* 励起状態は屈曲した構造が安定である。このため、面内 π^* 励起状態への遷移に伴い変角振動モードの比較的高い振動量子数の準位が強く励起される。内殻励起状態は非常に短寿命であるが、変角振動が励起されることにより面内 π^* 励起状態のポテンシャル曲面上で分子軸直交方向に力を受けることになる。したがって、励起状態における安定構造が屈曲した構造になる場合には、基底状態の安定構造である直線構造を仮定した *axial recoil* 近似は成立しない。

CS_2 および OCS , CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起領域では、高分解能のスペクトル測定においても変

角振動に基づく振動系列は観測されていない。しかし、これらの分子の π^* ピークの形状を比較することにより、Renner-Teller 効果の強さと π^* ピークの低エネルギー側の広がり大きさは相関があることがわかった。 π^* ピークの低エネルギー側の広がり、面内 π^* 励起状態において変角振動が励起された準位に基づく。したがって、低エネルギー側に大きく広がっていることは、面内 π^* 励起状態において屈曲した構造を持つことにより強く安定化していることを示している。このことから、 CS_2 および OCS , CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態における Renner-Teller 効果の強さは、この順に強いと結論された。さらに、 Π 対称性の情報を失って励起光の電気ベクトルに対し 0° 方向に放出された相対的な解離イオン収量が CS_2 および OCS , CO_2 分子の π^* 励起状態の順に多くなっていることは、変角振動励起準位の分布がこの順に大きくなっていることを示している。このことは、 CS_2 および OCS , CO_2 分子の π^* 励起状態の順に Renner-Teller 効果が強くなっていることと矛盾していない。

(4) 振電相互作用により内殻励起スペクトルに現れるスペクトル構造の起源

伝統的な吸収スペクトルでは、自由分子の偏光特性を知ることができないため、振電相互作用に関係し遷移強度を与えている状態を実験的には明らかにできない。本研究では、解離イオンの角度分布から偏光特性の情報が得られ、強度を与えている可能性のある電子状態を決定することができた。

振電相互作用を通じて現れる CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow ns\sigma_g$ Rydberg 励起の起源について、角度分解イオン収量スペクトルから詳細な情報が得られた。 $3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態は近接する $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起から変角モードを通じて強度を得ている。一方、 $4s\sigma_g$ Rydberg 励起状態は、 $3s\sigma_g$ Rydberg 励起と同様な機構を通じて強度を得ているのに加え、 Σ_u^+ 対称性の励起状態から反対称伸縮モードを通じて強度を得ている成分があることが明らかになった。 $4s\sigma_g$ Rydberg 励起において反対称伸縮モードを通じて強度を得る成分が相対的に増大することは、 Σ_u^+ 対称性の励起状態にエネルギー的に近づいているためであると解釈できる。

C_2H_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ Rydberg あるいは $3\sigma_u$ 原子価性励起状態においても、振電相互作用により強度を得ていると説明できるスペクトル構造が得られた。角度分解イオン収量スペクトルにおいて、 $3s\sigma_g$ Rydberg および $3\sigma_u$ 原子価性遷移は双方とも 0° 方向に観測され、 90° 方向には観測されないはずであるが、実験結果はそうではない。これは、変角振動モードを通じて強度を得ている成分があると説明できる。このことは、双極子許容の遷移に基づくスペクトル構造に関しても、振電相互作用が存在することを考慮しなければならないことを示唆している。

(5) 内殻励起状態における Rydberg-原子価性混合の存在

N_2O および CO_2 , C_2H_2 分子の内殻吸収スペクトルにおいて Rydberg-原子価性混合の影響が観測された。強度に対するこのような混合の影響は、混合する原子価性軌道への励起について予想される振動子強度と関係している。また、強度だけでなく混合の影響が振動間隔に現れる。

N_2O 分子の場合には、 $8\sigma^*$ 軌道がイオン化しきい値より下に存在すると予想され、この $8\sigma^*$ 励起状態と $ns\sigma$ Rydberg 励起状態とが混合していると考えられる。 N_t および $\text{O } 1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 系列の強度は単調に減少せず、 $4s\sigma$ Rydberg ピークが最も強く現れる。一方、 N_c $1s \rightarrow ns\sigma$ Rydberg 系列は Rydberg-原子価性混合が起きたとしても、双極子禁制の状態に近似されるため特定の Rydberg 励起状態だけが強調されることは観測されていない。

N_2O 分子の場合と同様に、 CO_2 分子の σ_g^* 軌道はイオン化しきい値以下に存在すると予想される。 σ_g^* 軌道への遷移は禁制であるため、吸収スペクトルには観測されない。しかし、 $3s\sigma_g$ Rydberg 遷移の振動構造が他の Rydberg 系列と異なることから、Rydberg-原子価性混合が起きていると解釈できる。 σ_g^* 軌道が $3s\sigma_g$ 軌道と混ざることにより $3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態のポテンシャル曲面は $\text{C } 1s$ イオン化状態のものと大きく異なるのであれば、 $3s\sigma_g$ Rydberg-原子価性混合状態は $\text{C } 1s$ イオン化状態と比較して、 C-O 結合軸が伸び、結合が弱くなると予想される。このため、混合が起こる $3s\sigma_g$ Rydberg 状態は $\text{C } 1s$ イオン化に関する光電子スペクトルに現れる振動間隔と大きく異なる。

$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 分子の $\text{S } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起に関しては、実験的に励起状態の対称性を決定することはできていない。そこで、簡単な計算により振動子強度の順序を評価し、Rydberg-原子価性混合の影響について考察した。 p 性 Rydberg 軌道への励起の振動子強度が $n\text{pb}_2 > n\text{pb}_1 > n\text{pa}_1$ の順になることは、分子の Rydberg 性励起状態は近接する原子価性の励起状態と相互作用していることにより定性的に説明できた。

(6) 等価内殻近似 ($Z+1$ 近似) の適用限界

$Z+1$ 近似の適用限界は、Schwarz と Buenker により既に指摘されている。本研究でも結果の解釈において、幾何構造・Rydberg-原子価性混合の強さの違いを考慮する必要が再確認された。

基底状態にある NO_2 分子は、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起と N_2O 分子の N_t (末端窒素) $1s \rightarrow \pi^*$ 励起の双方に関する等価内殻近似種である。このことは、2 つの π^* 励起状態のポテンシャル曲面がほぼ等しいことを意味する。しかし、 N_2O 分子の N_t $1s \rightarrow \pi^*$ ピークの幅は、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ ピーク幅よりも広い。

同様に $Z+1$ 近似に基づく、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起状態と N_2O 分子の N_t $1s \rightarrow \text{Rydberg}$ 励起状態はともに、 NO_2 分子の $6a_1$ (最外殻) $\rightarrow \text{Rydberg}$ 励起状態に近似できる。項値に関して比較すると、 ns Rydberg 系列を除いて比較的良い一致が見られる。 ns Rydberg に関して不一致が起こるのは、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow ns$ Rydberg 励起と N_2O 分子の N_t $1s \rightarrow ns$ Rydberg 励起とでは

Rydberg-原子価性混合の強さが異なるためである。

(7) 等価電子系・等電子系分子における内殻励起スペクトル形状の相違点

CS₂ および OCS, CO₂ 分子は等しい数の価電子を持つ分子である。このような分子の内殻励起スペクトルは類似していると考えられてきた。このような捉え方は、低い分解能の内殻スペクトルの解釈では受け入れられるものであるが、高い分解能の内殻吸収スペクトルの解釈では単純に受け入れられるものではない。高分解能のスペクトルでは振動構造（あるいは分離されないが振動励起に基づくピークの広がり）、言い換えると励起状態のポテンシャル曲面の形状も議論の対象となる。CS₂ および OCS, CO₂ 分子の C 1s → π* 励起に注目した本研究では、振動励起分布に基づくピーク構造（幅および振動構造）の違いが明らかになった。

14 個の電子を持つ等電子系分子の内殻励起スペクトルを測定することにより、その違いが確認できた。N₂ および CO 分子の場合と異なり、C₂H₂ 分子では npσ Rydberg 系列が比較的大きな強度を持つ。この違いは、原子価性の軌道が混合して強度を得ているためである。また、N₂ および C₂H₂ 分子では ndπ Rydberg 系列が比較的強く観測されるのに対し、CO 分子では弱い。このような違いがなぜ生じるのか現段階では明らかにできていない。

X - 2. 今後の課題

内殻励起された分子の振電状態と解離機構を明らかにするため、今後に残された課題として次に挙げるような研究方針が考えられる。

- (1) 角度分解イオン収量法の拡張・改良
- (2) イオン化しきい値以上の構造の起源の解明
- (3) 異なる化学環境にある内殻励起分子の電子状態の研究
- (4) 内殻励起領域における双極子禁制遷移の観測
- (5) 共鳴 Auger 電子（光電子）分光を用いた解離ダイナミクスの検討

(1) 角度分解イオン収量法の拡張・改良

正四面体構造、正八面体構造を持つ分子は、光励起・光イオン化されたとき Jahn-Teller 効果により歪んだ安定構造をとる可能性がある。高い対称性を持つ分子に対して角度分解したイオン収量を

測定することにより、Jahn-Teller 歪みに関与する非全対称振動モードの情報が得られる可能性がある。直線分子に角度分解イオン収量法を適用したとき、解離イオンの異方性の情報が部分的に失われることから変角振動の影響を調べることができた。一方、より高い対称性 T_d あるいは O_h を持つ分子では、基底状態の対称性が保たれているのであれば等方的な解離イオン放出が起こり、対称性の低下により解離イオン放出の異方性が生じる。実際、 CH_4 分子の $C\ 1s \rightarrow 3p_{t_2}, 3d_{t_2}$ Rydberg 励起^[1] および SF_6 分子の $S\ 1s \rightarrow 6t_{1u}$ 原子価性励起^[2] 後の解離イオンの角度分布に異方性が観測される結果が得られている。これらの結果を詳細は解析中であり、今後も研究を続ける方針である。

これまでの角度分解イオン収量法による研究では、解離イオン種の選別、運動エネルギーの分析を行っていないため、詳細な解離ダイナミクスまでは議論できない。一方、種々の飛行時間分析法により、内殻励起後に放出される解離種のイオン種選別^[3]、運動エネルギー分布を調べる研究がいくつかのグループにより行われている。これらの手法では、解離イオン放出の角度分布などいくつかの仮定が含まれた解析が必要となり、やはり詳細な解離ダイナミクスが議論できない。したがって、角度分解イオン収量法とイオン種選別や運動エネルギー分析を組み合わせた実験手法を開発する必要がある。このような測定を実現するため、現在、装置の設計を進めている手法は、四重極電極型の質量分析器 (Q-mass) を用いる方法^[4] である。予備的な測定により、角度分解した上で解離イオンを選別した測定は可能であることが確認できている。

屈曲 3 原子分子、平面多原子分子に対しても角度分解イオン収量法により、内殻励起電子状態の対称性の情報が得られる。これらの結果を解釈する上でも、解離ダイナミクスを理解する必要がある。このためには、解離イオンの質量選別、運動エネルギー選別を行うことにより詳細な情報が得られるであろう。 SO_2 分子の $S\ 1s$ 励起状態に関して角度分解イオン収量法を用いた実験では、解離イオンの放出の異方性パラメータは運動エネルギーを制限する阻止電場の大きさに強く依存する結果を得ている。この結果の詳細を解析するためにも、解離種を選別、運動エネルギーの分析を行う方針である。ただし、現段階では、解離イオンの選別と運動エネルギーの分析を同時に行うことは、検出効率のため困難である。 S/N 比および取込効率を十分に高くできるような検出装置を開発する必要がある。

(2) イオン化しきい値以上の構造の起源の解明

Rydberg-原子価性混合の問題を解明するためには、イオン化しきい値以上に現れるスペクトル構造の起源を明らかにすることも必要である。つまり、Mulliken が分類^[5] しているように Rydberg 性励起状態と原子価性励起状態が共存する場合と、1 つの断熱ポテンシャル曲面上でその性格が Rydberg 的な状態から原子価性の状態に変化し 2 つの状態が共存していない場合があるのかどうかは、イオン化しきい値以上の構造まで含めて検討する必要がある。Ishii らが議論^[6] しているように

原子価性状態が Rydberg 性状態のポテンシャル曲面と非交差することにより、Franck-Condon 領域では原子価性状態がイオン化しきい値以上に位置しているのであれば、典型的な形状共鳴^[7] (σ^* 遷移)と同様に、しきい値以上にスペクトル構造が観測される可能性がある。つまり、しきい値以上に現れる構造の起源が 2 電子励起状態であるか原子価性励起に基づく 1 電子励起状態であるか調べることにより、Rydberg-原子価性混合の統一的な解釈が得られる可能性がある。

共鳴光電子分光 (共鳴 Auger 電子分光) により、イオン化しきい値以上のスペクトル構造の起源を明らかにできる可能性がある。共鳴光電子分光法は従来の研究においても用いられている手法であり、内殻励起分光の分野においても高輝度のビームラインと放出された電子の取込効率が高い電子分光器を組み合わせることにより実現可能である。最近になりいくつかの研究が報告^[8] されており、2 電子励起状態の寄与や反結合性の強い軌道への 1 電子励起による光電子スペクトルにおける振動構造などが議論され始めている。しかし、得られた光電子スペクトルは複雑であり、十分な解釈ができていないわけではない。今後、さらにこのような実験を行い、理論計算も援用した研究を行う必要がある。そして、イオン化しきい値以下の電子状態の研究と組み合わせることにより、Rydberg-原子価性混合の問題に対する 1 つの解答を引き出すことができると考えている。

(3) 異なる化学環境にある内殻励起分子の電子状態

励起状態の電子構造を探る方法として、分子の置かれる化学環境に変化を与え、そのスペクトル構造の変化を調べる方法がある。Rydberg 性状態と原子価性状態は、周囲に原子・分子が存在することによる摂動の受け方が異なることがいくつかの分子の価電子励起状態の研究に関して報告されている^[9]。Rydberg 状態は大きく広がった軌道に電子が存在するため、周囲に原子・分子が存在することにより、励起エネルギーは高エネルギー側にシフトする。一方、原子価性状態は分子上に局在した電子状態であるため、周囲の環境の影響をほとんど受けない。このような現象を利用して内殻励起スペクトルに観測される構造の Rydberg 性・原子価性の程度を調べる可能性がある。実験的には、2 つの方法が考えられる。1 つは、対象とする分子と相互作用が小さい希ガスのようなマトリクス中に存在する分子^[10,11] の内殻励起スペクトルを測定すること、もう 1 つの方法は、凝縮相中分子^[12] の吸収スペクトルと気相中のスペクトルを比較することである。凝縮相の内殻吸収スペクトルの測定は現在の実験技術で比較的容易に実現可能である。一方、マトリクス中の分子の内殻励起スペクトルは、これまでに測定例がない。マトリクス自体の吸収があるため、高いバックグラウンドの上に対象とする分子の吸収構造が現れることが予想され、注意深い測定が必要になる。しかし、マトリクスを変えケーシングサイズの効果を検討することにより、多くの情報が得られる可能性がある。

(4) 双極子禁制遷移の観測

これまでの研究において、光吸収スペクトルでは観測されない状態が Rydberg-原子価性混合や振電相互作用などを通じて、光吸収スペクトルに影響を与えていることがわかっている。例えば、 CO_2 分子の $\text{C } 1s \rightarrow 3s\sigma_g$ Rydberg 励起状態の ν_3 モードの振動間隔が強く摂動を受けていることが挙げられる。より詳細を検討するためには、双極子禁制の状態を積極的に観測する必要がある。

光吸収で観測できない状態を測定する手法として、2 つの方法が候補になる。1 つは、レーザーのように非常に強度が強い光源で励起された分子の内殻励起スペクトルを放射光により測定することである。つまり、基底状態で $^1\Sigma_g$ 対称性を持つ分子に関して 2 段階励起を利用し $^1\Sigma_g$, $^1\Delta_g$ の状態を観測する。あるいはレーザー光励起を用いることにより、不安定種や基底状態とは異なるスピン状態も対象にできる可能性がある。このような実験を実現するには困難が予想されるが、レーザー光と放射光を併用した手法を開発したいと考えている。もう 1 つの方法は電子衝撃を利用することである。電子衝撃を利用した研究は既に $\text{singlet} \rightarrow \text{triplet}$ 遷移^[13,14] あるいは SF_6 分子の双極子禁制遷移の観測^[15] が行われている。この方法による内殻励起電子状態の解明も行いたいと考えている。

(5) 共鳴 Auger 電子 (光電子) 分光を用いた解離ダイナミクスの検討

本研究では、内殻励起状態からの脱励起過程である Auger 過程の詳細を検討していない。解離ダイナミクスの詳細を検討するためには、どのような解離性状態へ脱励起しているのかという問題は重要である。また、第 I 章で述べたように、内殻励起状態から直接的に解離する経路も見出されている^[16]。今後、解離ダイナミクスを詳細に検討するため、共鳴 Auger 電子分光により解離が直接的に起きているのか、Auger 過程後に起きているのか、検討することが必要であると考えている。第 III 章では N_2O 分子の $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態に関する理論計算からは、この π^* 励起状態は解離的なポテンシャル曲線を持つ可能性があることが示唆された。もしそうであるならば、 N_2O 分子の $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$ 励起に関する共鳴 Auger 電子スペクトルを観測することにより、内殻励起された解離種からの Auger 電子が観測される可能性がある。今後の研究では、このような共鳴 Auger 電子分光を利用した解離ダイナミクスの検討を行いたいと考えている。

参考文献

- [1] N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 351 (1996).
- [2] J. Adachi, Y. Takata, N. Kosugi, A. Hiraya, E. Shigemasa, A. Yagishita and Y. Kitajima, *PF activity report #13*, 13 (1996).
- [3] N. Saito, F. Heiser, O. Hemmers, A. Hempelmann, K. Wieliczek, J. Viehhaus and U. Becker, *Phys. Rev. A* **51**, R4313 (1995).
- [4] P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne and C. Strömholm, *J. Phys.* **B 28**, 2069 (1995).
A. Karawajczyk, *Phys. Scr.* **31**, 46 (1996).
P. Erman, P. A. Hatherly, A. Karawajczyk, U. Köble, E. Rachlew-Källne, M. Stankiewicz and K. Yoshiki Franzen, *J. Phys.* **B 29**, 1501 (1996).
- [5] R. S. Mulliken, *Acc. Chem. Res.* **9**, 7 (1976); *Chem. Phys. Lett.* **46**, 197 (1977).
- [6] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock and M. Robin, *J. Chem. Phys.* **87**, 4344 (1987).
- [7] U. Fano, *Comments At. Mol. Phys.* **3**, 75 (1972).
- [8] J. -E. Rubensson, J. Lüning, M. Neeb, M. Biermann, B. Küpper and W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 47 (1995).
H. M. Köppe, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 97 (1995).
M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe and A. M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc.* **79**, 445 (1996).
H. M. Köppe, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus, B. Kempgens, A. Kivimäki, M. Neeb and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **53**, 4120 (1996).
H. M. Köppe, B. Kempgens, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus and A. M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 223 (1996).
A. Kivimäki, M. Neeb, B. Kempgens, H. M. Köppe and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. A* **54**, 2137 (1996).
- [9] M. B. Robin, “*Higher excited states of polyatomic molecules*”, Vol. I, (Academic, Orlando, 1985).
- [10] M. Chergui and N. Schwentner, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 237 (1994).
- [11] J. S. Tse and Z. F. Liu, *Phys. Rev. A* **44**, 7838 (1991).
- [12] R. Scheuerer, P. Feulner, P. Wiethoff, W. Wurth and D. Menzel, *J. Electron Spectrosc.* **75**, 161 (1996).
- [13] G. Dawber and G. C. King, *J. Phys.* **B 27**, L685 (1994).
- [14] J. T. Francis, N. Kosugi and A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **101**, 10429 (1994).
- [15] J. T. Francis, C. C. Turci, T. Tylliszczak, G. G. B. de Souza, N. Kosugi and A. P. Hitchcock, *Phys. Rev. A* **52**, 4665 (1995).

- [16] S. J. Schaphorst, C. D. Caldwell, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 315 (1993);
C. D. Caldwell, S. J. Schaphorst, M. O. Krause and J. Jiménez-Mier, *J. Electron Spectrosc.* **67**, 261 (1994).
A. Menzel, B. Langer, J. Viefhous, S. B. Whitfield and U. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 265 (1996).
M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2250 (1996).

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を頂いた分子科学研究所の小杉信博教授と高エネルギー物理学研究所の柳下明助教授に深く感謝致します。小杉教授には、内殻励起電子状態の研究の基礎から教えて頂いただけでなく、量子化学計算の基礎も丁寧に教えて頂きました。また、本研究を進める上で絶えず適切な助言を頂くことができ、心より御礼申し上げます。柳下助教授には、1年間在籍した総合研究大学院大学の博士後期課程において研究指導して頂きました。今後も、常に最先端の実験を目指した先生の研究姿勢を見習い努力していきたいと思います。

高エネルギー物理学研究所の繁政英治助手には、放射光を利用した実験技術の初歩から指導して頂けただけでなく、本研究で行ったほとんどすべての実験に協力して頂きました。心より御礼申し上げます。また、分子科学研究所の高田恭孝助手および高エネルギー物理学研究所の北島義典助手には、実験技術に関して丁寧に教えて頂き、また実験期間中には様々な支援をして頂き、感謝致します。

筑波大学の早石達司助教授には、実験に必要な電子回路について教えて頂きました。また本研究のために分光器制御のプログラムを書き直して頂きました。ありがとうございました。広島大学の平谷篤也助教授には、分光実験に関して教えて頂き、また研究に協力して頂くことができ感謝致します。また、Reading 大学の P. A. Hatherly 博士とは一緒に実験を行うことができました。御自身の研究を教えて頂き、参考になりました。ありがとうございました。

分子科学研究所の田原太平助教授には、分子の振動に関して丁寧に教えて頂き、さらに実験結果を解析する上での有用な助言をして頂き感謝致します。

本研究の実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設にて行いました。安定したストレージリングの運転なしでは、本研究を行うことができなかったでしょう。放射光実験施設のスタッフの方々に感謝致しております。

分子科学研究所および高エネルギー物理学研究所、京都大学に迎え入れて頂き、本研究を行うことができました。それぞれの場所で、多くの人に親切にして頂き、相談に乗って頂きました。お一人お一人のお名前を挙げることはできませんが、この場にて御礼を申し上げたいと思います。

最後に、物心両面で多大なる援助をして頂いた両親、祖父、祖母、またしばしば雑用を手伝ってくれた弟には心より感謝いたします。ありがとうございました。

発表論文リスト

1. N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita
“High-resolution and symmetry-resolved N and O *K*-edge absorption spectra of NO”
J. Chem. Phys. **97**(12), 8842-8849 (1992).
2. J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita
“Renner-Teller effect and Rydberg-valence mixing in the N and O *K*-edge photoabsorption spectra of N₂O”
J. Chem. Phys. **102**(19), 7369-7376 (1995).
本論文第 III 章に対応
3. J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, A. Yagishita and P. A. Hatherly
“Angular correlation between fragment ions from the nitrogen *K*-shell excited and ionized N₂O”
J. Electron Spectrosc. **79**, 491-494 (1996).
本論文第 IV 章に対応
4. J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa and A. Yagishita
“Vibronic coupling in the C 1s → *nsσ_g* Rydberg excited states of CO₂”
J. Phys. Chem. **100**(51), 19783-19788 (1996).
本論文第 V 章に対応

参考論文リスト

1. J. Adachi and N. Kosugi
“An *ab initio* molecular orbital approach to electronic structures of the F center in NaCl. Effects of basis set and cluster size”
Bull. Chem. Soc. Jpn. **66**(1), 3314-3318 (1993).
2. E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura and A. Yagishita
“Angular distribution of 1s photoelectrons from fixed-in-space N₂ molecules”
Phys. Rev. Lett. **74**(3), 359-362 (1995).
3. P. A. Hatherly, J. Adachi, E. Shigemasa and A. Yagishita
“The angular distributions of 1s photoelectrons from spatially aligned CO using angle-resolved PEPICO”
J. Phys. **B 28**, 2643-2654 (1995).

総説等リスト

1. A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi and N. Kosugi
“Angle resolved photoion spectroscopy of core-excited free-molecules”
Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, p. 201-210, ed. by F. J. Wuilleumier, Y. Petrof and I. Nenner
(World Scientific, Singapore, 1993).
2. 足立純一, 小杉信博
「内殻励起分子の振動分光と解離ダイナミクス」
放射光 **8** 巻 2 号, 164-177 (1995).
3. E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, N. Watanabe, K. Soejima and A. Yagishita
“Molecular shape resonance studied by angle-resolved PEPICO”
Atomic and Molecular Photoionization, p. 69-78, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy, Tokyo, 1996).
4. 足立純一, 小杉信博
「高分解軟 X 線放射光を用いた分子の振動分光 (解説)」
日本物理学会誌 **52** 巻 2 号, 96-103 (1997).