2007Ｂ期萌芽的研究支援利用報告

上智大学大学院 理工学研究科 物理学専攻 博士後期課程
田中 隆宏（0009299）
利用ビームライン： BL27SU
課題番号：2007B1682
実験責任者：田中 隆宏（0009299）
課題名：電子衝撃加熱法を用いた振動励起酸素分子の内殻励起状態の研究

【目的及び背景】

従来の軟 X 線を用いた分子分光実験ではより純粋な現象を観測する傾向にあり、標的分子は室温もしくは低温下で行われているものがほとんどである。しかし現実の分子によるＸ線吸収過程、例えば上層大気における放射線の吸収過程を考えても、分子は高度に応じて様々な温度分布を持ち、上述のような理想的な条件下に分子があるとは限らない。そこで近年、大気光の発生のメカニズムの解明するため、500K 程度に加熱した O_2 および N_2 分子の極端紫外領域の光吸収断面積の測定が行われた[1]。高温分子のＸ線吸収過程の研究は上層大気学以外にも、分子分光学においても重要な意味を持つ。つまり、分子の振動準位の違いは、分子内の原子核間距離が異なることを意味し、また励起される振動モードの違いは分子の構造変化と密接に関連している。したがって、振動構造の変化を理解することは、分子のポテンシャルやダイナミクスを理解するためには必要不可欠である。

このように加熱分子を標的とした単分子過程の研究は応用上の重要性のみならず、興味深い現象の発現の可能性をも秘めている。しかし、実験技術の困難性から熱励起分子線を用いた研究例は希少であり、軟Ｘ線領域の光吸収実験については皆無であるのが現状である。そこで我々の研究グループでは、内殻共鳴状態生成・崩壊過程の温度依存性(分子振動依存性)に着目し、加熱した直線三原子分子(CO_2、N_2O)を標的として軟 X 線吸収スペクトルの測定を行ってきた。その結果、高温下(変角振動励起状態)の CO_2 分子や N_2O 分子の軟 X 線吸収スペクトルの測定に初めて成功した[2,3]。その結果、高温下では、内殻励起状態における振電相互作用が強調され、加熱に要したエネルギー以上の変化がスペクトルに観測された。このことから、熱振動励起分子を用いた振電相互作用の研究という新しい手法の確立に成功した。しかし、この抵抗加熱法では加熱温度の上限が 900K 程度であるため、熱的に誘起される分子振動が限定的であった。そこで、軟 X 線吸収スペクトルの温度依存性をより系統的に行うために、1000K を超える加熱が期待される電子衝撃加熱法による分子線加熱装置の設計・開発に着手し、2007A 期(2007A1814)に試運転を行った。その結果、800K までの加熱が確認された。本課題では、この追加実験及び高温(振動励起状態)の CO_2 分子の軟Ｘ線吸収スペクトルの測定を新たに行った。

【実験】

実験は BL27SU c-branch において行い、挿入光源(Figure-8 アンジュレーター)からの直線偏光の軟 X 線を励起光に用いた。本研究では先ず、新たに開発した電子衝撃法による分子線加熱装置の動作確認のため、以前抵抗加熱法で測定した CO_2 分子の軟 X 線吸収スペクトルの温度依存性の測定を行った。具体的には、室温(300K)での CO_2 分子の全イオン収量(Total Ion Yield; TIY)スペクトル及び角度分解イオン収量(Angle Resolved Ion Yield; ARIY)スペクトルの測定を行った。その後、700K に加熱した CO_2 分子の ARIY スペクトルを測定した。ここでは最初に、TIY 法及び ARIY 法について簡単に説明し、次に今回新たに設計・開発した加熱分子線装置について述べる。

軟 X 線吸収スペクトルの測定には TIY 法を用いた。一般に、軽元素で形成される分子が軟 X 線を吸収すると、短寿命(数十フェムト秒)の内殻励起状態(またはイオン化状態)が主として生成され、その緩和過程(主にオージェ崩壊)に伴い、イオン生成やオージェ電子放出が起こる。したがって、軟 X 線吸収に伴う生成イオンを全て捕集することによって得られる TIY スペクトルは軟 X 線吸収スペクトルとほぼ等価であると考えることができる。TIY スペクトルの測定の際には、励起光の波長を掃引させつつ生成された全てのイオンを－500V 程度の引き込み電圧を印加することによって捕集し、マイクロチャンネルプレート(MCP)で検出した。

角度分解イオン収量法とは、二原子分子の分子軸に対する直線偏光の吸収の異方性を利用して内殻励起状態の対称性に関する知見を得る測定法である。直線偏光によって分子を励起・電離させると、分子軸の配向や、光電子、オージェ電子等に異方性が生じる。前述したように、軽元素から成る分子の内殻励起状態の寿命は、分子の回転周期(~ps)よりも短い(~fs)。このような状況を Axial-recoil 近似が成り立つといい、これは分子回転の影響を無視できるほど十分に大きな運動エネルギーを有する解離イオンを検出することでほぼ達成される。直線分子の K 殻励起では、遷移モーメントが分子軸に対して平行な平行遷移と垂直な垂直遷移に限られるので、偏光方向に対して平行と垂直方向に解離イオン検出器を設置し、励起光のエネルギーを掃引しながらそれらの信号強度を測定すれば、平行遷移(Σ→Σ遷移)と垂直遷移(Σ→Π遷移)に分離して観測することができる。この方法を ARIY 法という。この ARIY スペクトルは、TIY スペクトルを測定した 250mm 下流に設置されている 2 台の阻止電場型イオン検出器(EID)を用いて測定した。2 台の EID は励起光の偏光ベクトルに対して 0°と 90°方向に設置し、内殻励起状態を経由した運動エネルギーを持った解離イオンのみを検出するために 2 台の EID それぞれに+6V の追い返し電位(静電場)を印加した。2 台の EID の acceptance angle は共に±9°となっている。

最後に今回新たに設計・製作した電子衝撃法による加熱分子線装置について説明する。ガスノズルには低い反応性のセラミック管を用い、その周りに内側から順に、円筒形のモリブデン製のアノード、フィラメント(W)、熱反射用(兼、電子追い返し用)のステンレス製の円筒を付け、その外側には輻射による熱の逃げを抑えるため水冷シュラウドが設置され

ている。このステンレス製の円筒状のカバーに正の電圧を掛け、電子がフィラメントからモリブデンのアノード方向へ効率的に放出されるようにした。また、ガスがモリブデンアノードの温度と熱平衡状態にするため、その中に石英製のウールをつめることにより、加熱領域でのコンダクタンスを低下させ加熱の効率化を図った。温度モニターは、モリブデン製のアノードに白金ロジウム製の熱電対を付けて行った。

本研究では、300 と 700K の温度でのイオン収量スペクトルの測定を行った。ボルツマン分布から 300K 及び 700K での振動基底状態にある分子の割合は、約 93.7%(300K)、約 65.8%(700K) と推定される。700K においても伸縮系の振動励起の割合は非常に低いため、加熱により誘起される振動は変角振動のみであると近似できる。そこで、300K 及び 700K で測定した角度分解イオン収量スペクトルの始状態を振動基底状態(0,0,0)と変角振動励起状態$(0,\nu_2,0)$とに分離した。

【結果及び考察】

結果の一例として、C1s 励起領域での吸収スペクトルを図 1 に示す。室温のスペクトル(青線)において光学的禁制遷移である 3s σ Rydberg 状態への遷移が観測されたが、これは変角振動との振電相互作用による対称性の破れに起因している。一方、高温のスペクトル(赤線)ではこの励起が抑えられており、これは熱的に誘起された変角振動による始状態の対称性の変化を反映していると考えられる。また、295eV 近傍の 3p π Rydberg 励起状態においても温度依存性が観測された。この励起状態には振電相互作用が無いとされており、この温度依存性(始状態依存性)については角度分布(角度分解イオン収量スペクトル)を基に詳細な考察を行う予定である。一方、今回の測定では、高エネルギー側の Rydberg 励起には有意な温度依存性は観測されず、振電相互作用は非常に弱いものと考えられる。

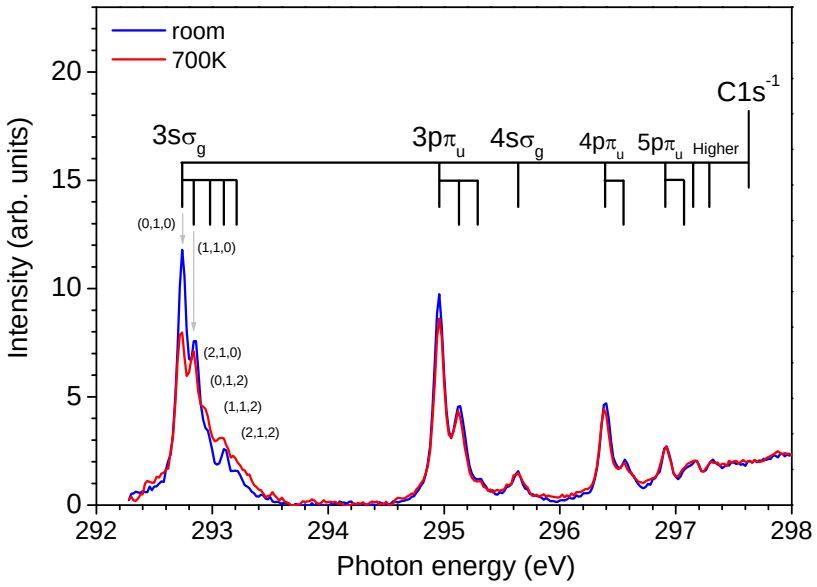

図 1：CO_2 分子の C1s→Rydberg 励起領域での吸収スペクトルの温度依存性

図2にCO_2分子のC1sイオン化近傍の軟X線吸収スペクトル(角度分解イオン収量スペクトル)を示す。310eV近傍にある吸収増大がσ*形状共鳴と帰属される。形状共鳴とは光電子が遠心力によるポテンシャル障壁に一時的にトラップされる現象である。図2から、形状共鳴が始状態の変角振動準位に依存していることが分かる。定性的には、光電子が一時的にトラップされるポテンシャルが始状態の変角振動準位に応じて変化しているものと考えられる。また、内殻励起領域ではないが、このCO_2分子の形状共鳴の変角振動準位依存性は理論的も示唆されている[4]。理論計算結果によると、変角振動による対称性の低下(直線から屈曲)により、形状共鳴に関与する部分波の干渉が変化していると考えられる。この計算結果を基に詳細な考察を行う予定である。

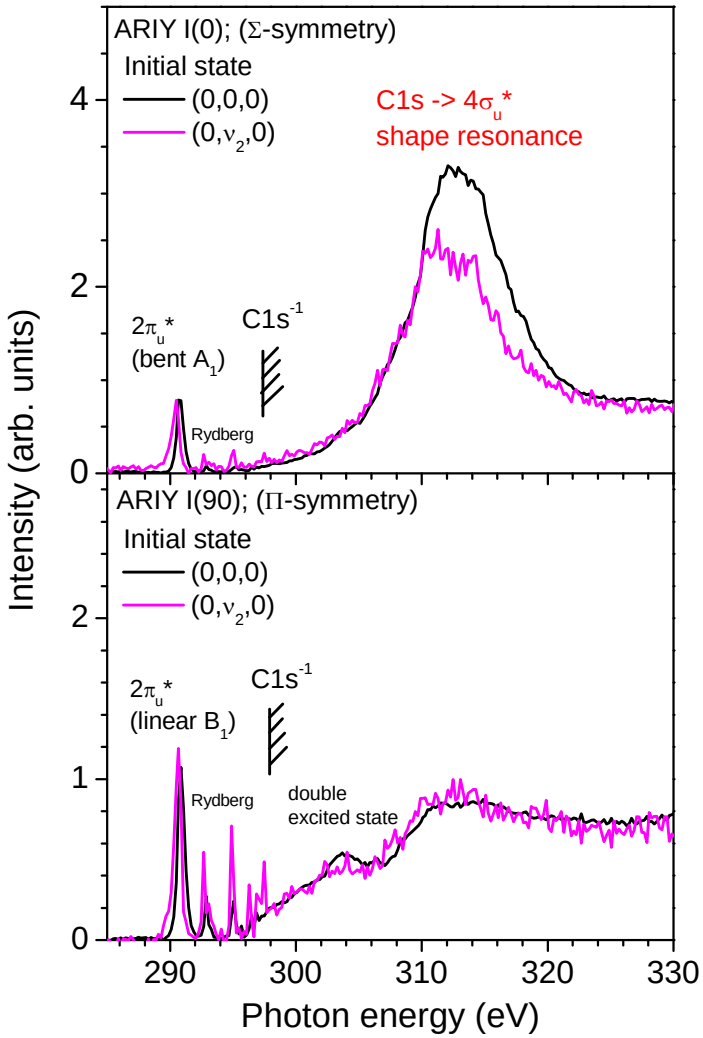

図2：CO_2分子のC1sイオン化近傍の角度分解イオン収量スペクトルの始状態依存性

以上のように、本ビームタイムの測定結果とこれまでの測定結果により、直線三原子分子の内殻励起過程における分子振動の効果(振電相互作用、対称性の破れなど)について、系統的な議論が可能となった。

最後になりましたが、本研究を遂行するにあたり多大なるご支援をしていただいた、高輝度光科学研究センター様にこの場を借りまして厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

[1] C. Y. Robert *et al.*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **144**, 123 (2005).

[2] T. Tanaka *et al*, Phys. Rev. Lett **95**, 203002 (2005).

[3] T. Tanaka *et al*, Chem. Phys. Lett. **428**, 34 (2006).

[4] Chin-hui Yu et al., J. Phys. Chem. 92, 3116-3122.