

2007A 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 3年
田中 隆宏 (0009299)

利用ビームライン： BL27SU

課題番号：2007A1814

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るため、標的分子を室温もしくは冷却して行われてきた。しかし、上層大気における分子は室温ではなく、高度に応じて様々な温度分布を持つ。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 分子を標的とした極端紫外領域の光吸収断面積の測定が行われた^[1]。さらに、分子分光学においては、スペクトルの振動構造を理解することは重要な意味を持っている。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 CO₂ 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られる。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($\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移)と垂直遷移($\Sigma \rightarrow \Pi$ 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。図 1 と図 2 に、分子線加熱装置の概略図とその写真をそれぞれ示す。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、円筒形のリニウム製のアノード、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リニウムのアノード方向へ効率的に放出されるようにする。図 3 に加熱部の回路図を示す。衝突領域が接地するようにするため、このような回路を組んだ。電子線の加速電圧は約 300V で充分であると予測される。また、ガスがリニウムアノードの温度と熱平衡状態にするため、その部分のセラミック管の径を太くし、その中に石英製のウールをつめ、コンダクタンスを悪くさせた。そのため、リニウム製のアノードに白金ロジウム製の熱電対を付けて温度モニターを行った。加熱部の詳細については後述する(図 8 参照)。加熱部及び冷却シュラウドは、ICF114 のフランジにマウントされ、ベローズにより位置調整が可能となっている。加熱部の外側には、真空槽内の熱輻射による温度上昇を抑えるため水流冷却機構(シュラウド)を設置し、高温部が露出しないようにした。冷却水の温度は 300K 程に保って測定を行った。また、装置全体の大きさも以前の抵抗加熱法による分子線加熱装置よりもコンパクト化した(マウント用のフランジのサイズ: ICF152→ICF114)。

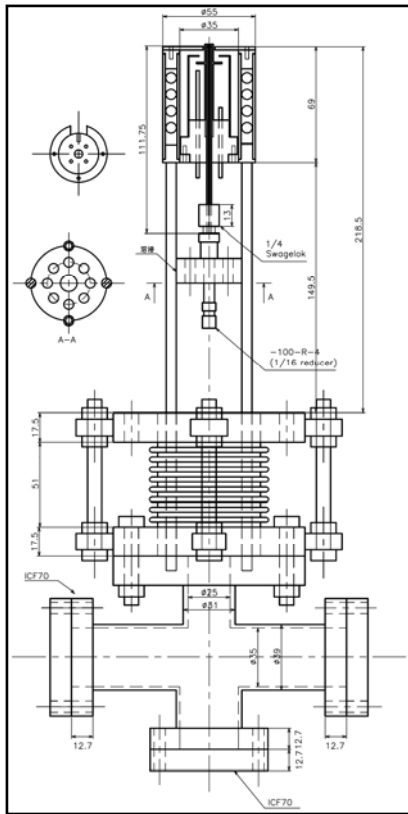


図 1: 新たに設計・開発をした分子線加熱装置の全体面

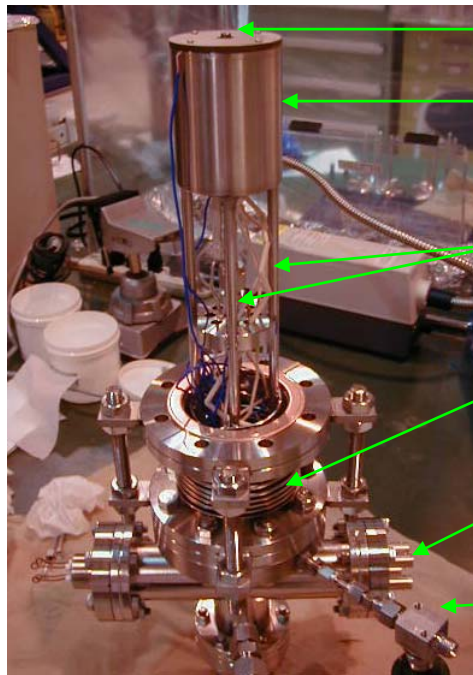


図 2: 分子線加熱装置の全体写真

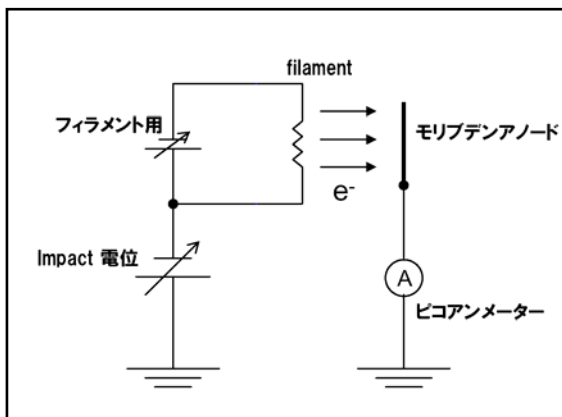


図 3: 電子衝撃加熱の回路図

本研究課題では先ず、以前抵抗加熱法で測定した 700K の CO_2 分子の軟 X 線吸収スペクトルの測定を、装置の動作確認のために行った。次に、同じ加熱温度 700K の条件で、過去に測定できなかった他の吸収領域においても測定を行った。

【結果及び考察】

室温(300K)及び700Kで測定したCO₂分子のARIYスペクトル(O1s内殻励起領域)の結果を図4に示す。

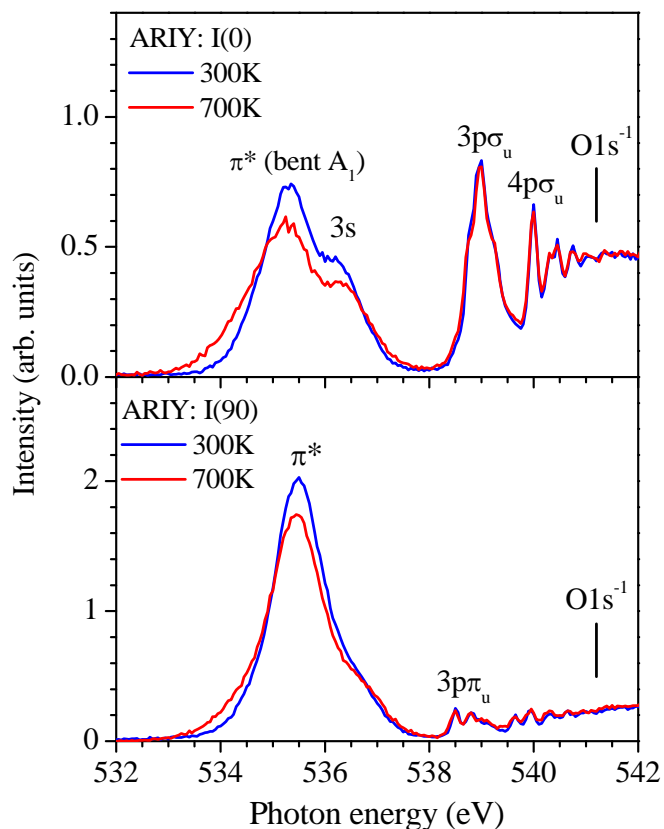


図4：室温でのCO₂O1内殻励起領域におけるARIYスペクトル(励起光の偏光ベクトルに対するイオン放角)

図4のスペクトルのうち室温のARIYスペクトル(青線)では、O1s→π*内殻状態に起因するピークがI(0)とI(90)の両方向に観測され、これはAxial-recoil近似の破れを示唆している。この原因はRenner-Teller効果によるものである^[4]。このRenner-Teller効果とは、直線分子において二重に縮重した励起状態が、変角振動と振電結合により縮退が解ける振電相互作用の一種である。

I(0)のARIYスペクトルのピーク位置が低エネルギー側にシフトしているのは、2つのπ*内殻共鳴状態のうち低いエネルギーの面内π*(A₁対称性：屈曲構造)の状態のみに起因しているためである⁴。

次に、700Kに加熱したCO₂のARIYスペクトルの結果についてであるが、温度よって変化していることが分かる。特に、I(0)ARIYスペクトルにおいてはその効果が顕著に現れていることが分かる。700Kの加熱では、誘起される分子振動は変角振動がほとんどで、伸縮系の分子振動は誘起されないことが、ボルツマン分布から推測される。この点に着目し、図4の温度依存性を始状態の振動状態依存性へと変換を行った。その結果を図5に示す。

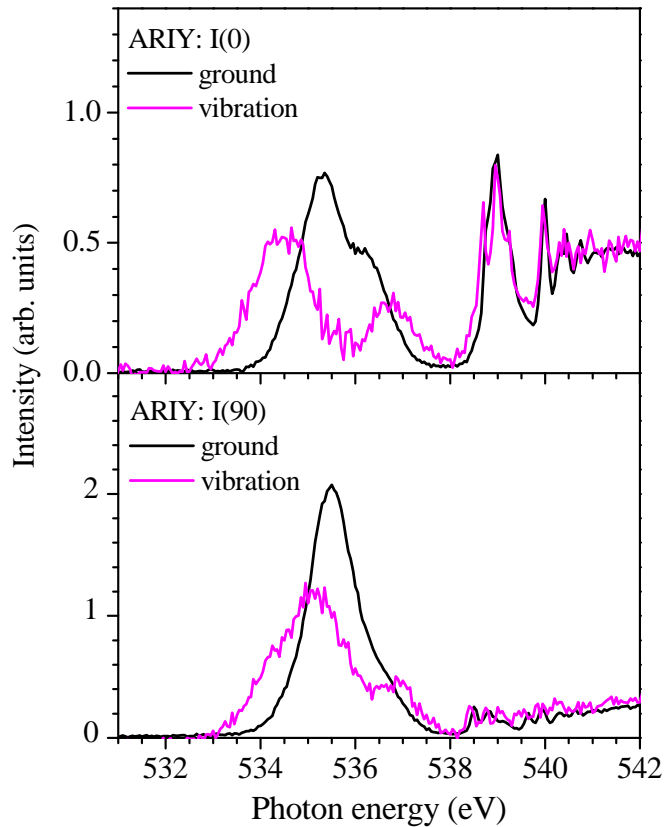


図5: 変角振動励起状態のCO₂分子のO1s内殻励起領域におけるARYIYスペクトル

I(0)ARYIY スペクトルについて述べる。前述のように、このスペクトル(基底状態、変角振動励起状態ともに)は π^* 内殻共鳴状態のうち低いエネルギーの面内 π^* (A₁対称性: 屈曲構造)の状態のみに起因している。基底状態のスペクトルに対して変角振動励起状態のスペクトルは幅が広く、低エネルギー側へシフトしていることが分かる。基底状態のCO₂分子は直線構造であり、O-C-O間の角度が180°で核の波動関数は極大値を持つため、フランクコンドン原理によりO-C-O間の角度が180°近傍でのフランクコンドン因子がイオン収量スペクトルに最も反映される。それに対して、始状態が変角振動励起状態にあるCO₂分子では、O-C-O間の角度が180°では核の波動関数は節となるため、180°近傍よりも屈曲したところでのフランクコンドン因子がスペクトルに反映され、低エネルギー側へシフトする。一方、I(90)ARYIY スペクトルはA₁、B₁の両方の状態を含んでいる。したがって、変角振動励起状態のスペクトルの低エネルギー側のtailはA₁状態の内殻励起状態を反映し、高エネルギー側にあるピークはB₁状態を反映している。また、変角振動励起状態のO K-edgeのII対称性の角度分解イオン収量スペクトルにおいて3s Rydberg状態のピークが観測され、これは変角振動状態との振電相互作用(pseudo-Jahn-Teller 効果)によるものであると考えられる。

以上の結果は、以前の抵抗加熱法による結果とほぼ一致しており、今回新たに開発した電子衝撃による分子線加熱装置の動作が確認できた。そこで次に、以前測定が出来なかったO1sの内殻イオン化領域(形状共鳴領域)での温度依存性を測定した。その結果を図6に示す。

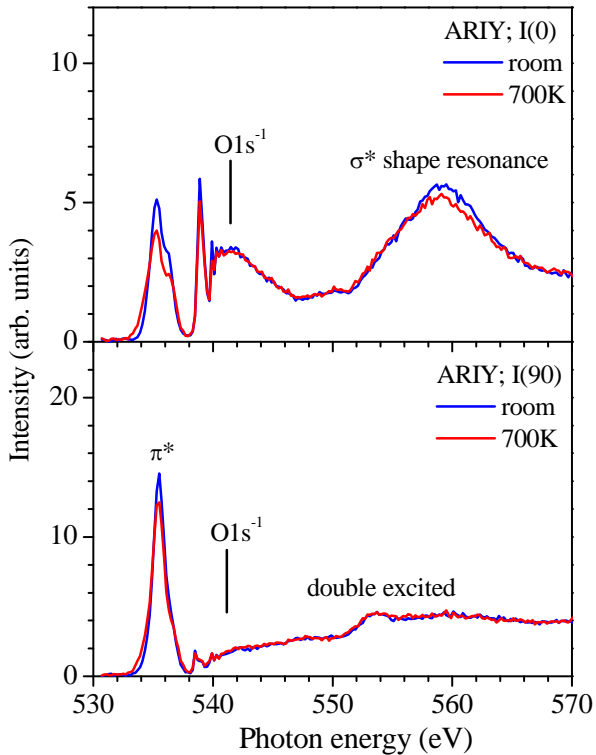


図 6 : 室温での CO₂ O1s 内殻イオン化領域における AIRY スペクトル

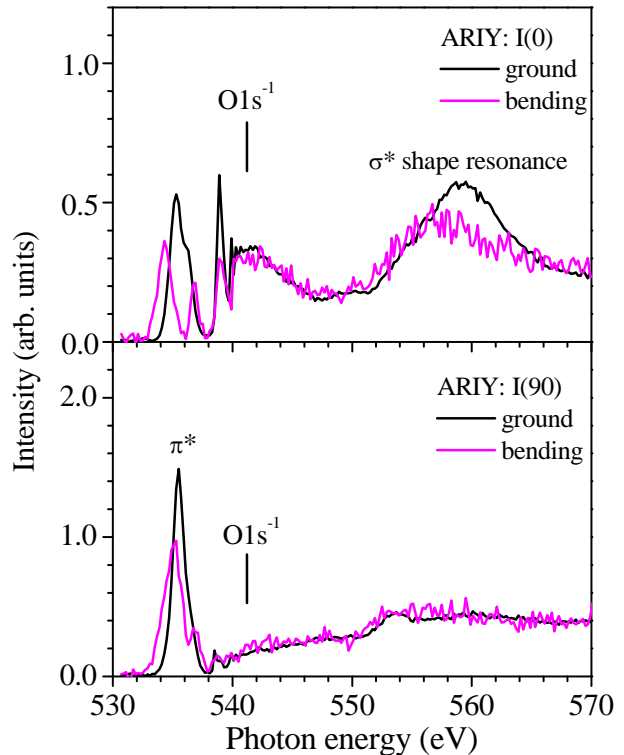


図 7 : 変角振動励起状態の CO₂ O1s 内殻イオン化領域における AIRY スペクトル

また、図 6 の温度依存性を始状態の振動状態依存性へと変換を行った結果を図 7 に示す。二電子励起状態には有意な変化観測されなかった。一方、形状共鳴は、高温下(変角振動励起状態)で強度が弱くなっていることが初めて分かった。形状共鳴は、内殻光電子が分子ポテンシャルに一時的に捕獲される現象として知られている。始状態を変角振動励起にすることにより、この分子ポテンシャルが変形し、図 6,7 のような吸収強度の変化につながったものと考えられる。現在、理論計算を行っており、明確な解釈ができ次第、投稿論文に発表する予定である。

また、実験終了後に加熱部の確認を行った。その写真を図 8 に示す。

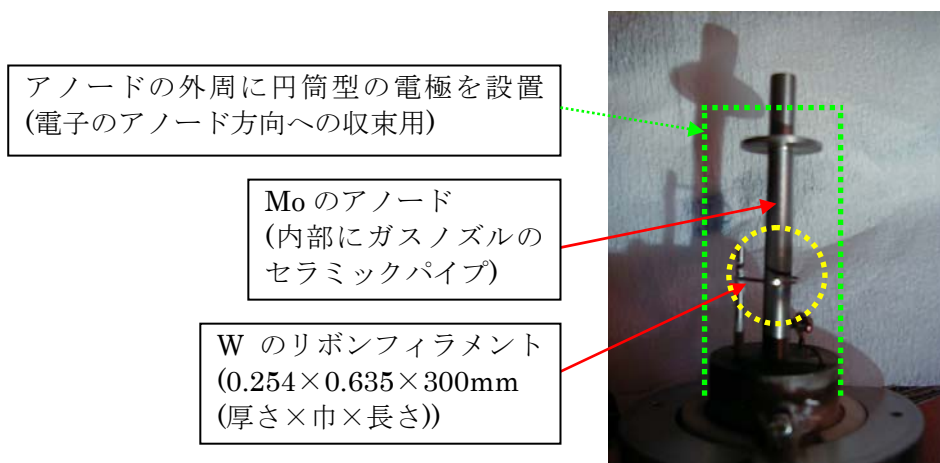


図 8: 実験後のノズル

ノズルに用いたセラミックは Mo のアノードに覆われているため図 8 の写真では見えない。図 8 の写真からも分かるように、フィラメント近傍の Mo アノードが焦げている様子が観測された。このように、設計どおり装置が作動したものと考えられる。

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] J. Adachi *et al.*, J. Chem Phys. **102**, 7369 (1995).