

氏名・（本籍）	さとうけんじ 佐藤健児
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第 791 号
学位授与年月日	昭和60年6月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和55年3月 東北大学理学部卒業
学位論文題目	超音速分子線中のファンデルワールス分子の共鳴多光子イオン化分光
論文審査委員	（主査） 教授 中島 威 教授 伊藤光男 教授 木村克美

論 文 目 次

第1章 序 論

第2章 多光子イオン化分光測定法

第3章 Ar NO ファンデルワールス分子の束縛電子励起状態を経由する共鳴多光子イオン化

第4章 希ガス-NO ファンデルワールス分子の光解離

第5章 NO二量体の光解離

論文内容要旨

第1章 序論

超音速分子線法は気体を小孔より真空中に噴出させ断熱膨張によって、低い並進・回転・振動温度を得る手法である。超音速分子線中では、分子が無衝突で内部自由度の冷却された状態にあるので、分子同士が通常の化学結合力よりはるかに弱い分子間力（いわゆる ファンデルワールス力）によって結合したファンデルワールス分子が安定に存在し得る。このことを利用して、超音速分子線中でのファンデルワールス分子の構造や動的過程の研究が多様な手法を用いて行なわれている。

本研究では3～4原子からなる比較的簡単なファンデルワールス分子の電子励起状態およびイオン化状態について構造論、エネルギー論的な情報を得、さらに励起状態における動的過程を解明することを目的としている。

本研究で用いている観測手段は共鳴多光子イオン化法である。パルスレーザーのように高い光子密度を実現できる光源を用いると、可視や近紫外の光であっても分子が数個の光子を同時に吸収してイオン化する。この現象を多光子イオン化（Multiphoton ionization, 以下MPIと略す）という。特に光子エネルギーの整数倍が分子の遷移エネルギーに一致するとイオン効率が增大する。これを共鳴MPIという。共鳴MPIを利用してレーザー波長の関数としてイオン収量を測定すれば、吸収スペクトルに対応するものが得られる。この手法は、検出感度が高い、イオンが生成するので質量分析が可能になる等の利点があり、超音速分子線中のファンデルワールス分子の研究には非常に有効である。

本研究の手法上の特色は、共鳴MPIにおいて生成する光電子のエネルギーを測定していることである。 n 光子イオン化過程において放出される光電子の運動エネルギー K は、

$$K = nh\nu - I - E_{\text{int}}$$

と表わされる。ここで $h\nu$ は1光子のエネルギー、 I は分子のイオン化エネルギー、 E_{int} は生成したイオンのもつ内部エネルギーである。したがって光電子の運動エネルギーを測定することによって、分子のイオン化エネルギーや生成したイオンの振動回転励起の様子を知ることができる。

共鳴MPIにおいて生成するイオンの状態は、共鳴励起状態とイオン化状態との間の遷移モーメントに支配される。したがって共鳴MPI光電子スペクトルは励起状態とイオン化状態との関係を反映し、励起状態における動的過程をMPI光電子分光法によって研究することが可能になる。

他のイオン化法と比較した場合、共鳴MPI法は、遷移エネルギーの違いを利用して特定の化学種のみを選択的にイオン化できるという利点をもっており、ファンデルワールス分子のイオン化エネルギーの決定に有用である。

本研究では対象としてArNO, NeNOおよび(NO)₂というNOを含んだファンデルワールス分子を選んだ。NOのリドベリ状態は比較的低エネルギーに存在し、対称性の異なるリド

ベリ状態を共鳴MPI法を用いて研究できる。そのために、リドベリ状態の対称性が分子間相互作用に及ぼす影響について調べることができる。さらにNOは分光学的情報が豊富であり励起状態の動的過程を知ることが比較的容易である。

第2章 多光子イオン化分光測定法

本研究で用いた実験装置は、(1)真空槽と分子線源、(2)レーザー光源、(3)光イオン・光電子検出系の三つの部分から成る。

真空槽は主室と分子線源室の二つの部分にわかれており、独立に排気される。ノズルはパルス的に開閉させる。

レーザー光源は、Nd:YAGレーザー励起色素レーザーをもとにして、倍波発生、和周波発生、反ストークスラマン線発生等により必要な波長を作り出した。

光イオンの検出はセラトロン電子増倍管を用いて行なった。光電子の運動エネルギーは、光源がパルスレーザー(10 ns)であることを利用して、飛行時間法によって行なった。飛行時間法とは一定距離の電場磁場のない空間を電子が飛行するのに要した時間から光電子の運動エネルギーを求める手法である。電子の検出にはチャネルトロン電子増倍管を用い、時間分割はトランジエントレコーダーによって行なった。イオンの質量分析も飛行時間法を用いて行なった。

第3章 ArNOファンデルワールス分子の束縛電子励起状態を経由する共鳴多光子イオン化

NO/Ar混合気体の自由噴流のMPIスペクトルを測定すると、自由NO分子の $C^2\Pi v' = 0, 3, p$ リドベリ状態への2光子遷移に対応する382.7nmバンドの長波長側に新しいバンドが観測される。新しいバンドは4つの顕著なピーク(384.26, 383.85, 383.47および383.14nm)から成っている。生成したイオンの質量分析の結果、 $m/e = 70$ (ArNO⁺)のイオンが検出されたので、新しいバンドをArNOファンデルワールス分子によるものと同定した。

自由NO分子のエネルギー準位との関係を考察することにより、MPIスペクトルにおいて新しく観測されたバンドは、ArNOの基底状態からAr-NO^{*}($C^2\Pi v' = 0$)励起状態への2光子遷移に対応するものと帰属した。Ar-NO^{*}(C)状態のエネルギーは $T_0 = 52048\text{ cm}^{-1}$ と定められた。これは自由NO分子の $T_0 = 52374\text{ cm}^{-1}$ よりも 324 cm^{-1} だけ低エネルギーにシフトしている。このエネルギーシフトとArNOの基底状態における解離エネルギー $D_0 = 87\text{ cm}^{-1}$ を用いて、Ar-NO^{*}($C^2\Pi$)の解離エネルギーは $D_0 = 411\text{ cm}^{-1}$ と求められた。

本研究によってはじめてArNOの束縛電子励起状態への遷移が観測された。ArNOについてはLangridge-SmithらがAr-NO^{*}($A^2\Sigma^+$)状態の解離連続帯への遷移を観測しており、フランク-コンドン領域が励起状態によって大きく異なっている。この原因をリドベリ状態の対称性の分子間ポテンシャルに及ぼす影響という観点から考察する。

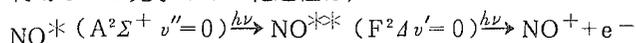
光電子スペクトル測定の結果、ArNOの断熱イオン化エネルギーは $9.148 \pm 0.005\text{ eV}$ と求めら

れた。この値と自由NO分子の断熱イオン化エネルギー、 9.264 eV および基底状態のAr-NOの解離エネルギー $0.011\pm 0.002\text{ eV}$ を用いて、Ar-NO^{*}の解離エネルギーは $D_0 = 0.127\pm 0.005\text{ eV}$ と求められた。光電子バンド幅の広がりから、共鳴励起状態とイオン化状態の間の構造の違いが示唆された。

第4章 希ガス-NOファンデルワールス分子の光解離

第3章ではArNOの束縛状態を経由するMPI過程について述べたが、Ar-NO^{*}(A²Σ⁺)状態への遷移はフランク-コンドン領域が解離連続帯にあり、励起されたArNOはすみやかに解離して、ArとA状態のNOが生成する。

本章ではこの過程で生成したNO^{*}(A²Σ⁺)の回転分布を2光子イオン化分光法によって求めた。利用した2光子イオン化過程は、



である。

まず解離用レーザー光の波長を変えながらA状態NOの回転分布の上限を求めることによって、基底状態におけるAr-NOの解離エネルギーが $D_0 = 87\text{ cm}^{-1}$ と求められた。

さらに解離によって生成したNO^{*}(A²Σ⁺)の回転分布には二つの極大が存在し、解離用レーザー光のエネルギーを変えると、回転分布極大の位置が変化することがわかった。同様の回転分布における二つの極大はNeNOの光解離の場合にも観測された。

この回転分布の二つの極大は、非弾性散乱における回転レインボーに類似している。ArNO、NeNOの光解離において生成したNO^{*}(A²Σ⁺)の回転分布極大のエネルギー依存性、換算質量依存性は回転レインボーと同じ特徴を示す。理論的な考察により、内部自由度が十分に冷却されたファンデルワールス分子の光解離生成物の回転分布には、微分散乱断面積が反映されることが示されるので、モデル化したAr-NO^{*}(A²Σ⁺)の分子間ポテンシャルを用いて緊密結合法により回転励起確率を計算した。その結果、光解離生成物の回転分布と類似した回転分布が得られた。以上の考察から、希ガス-NOの光解離生成物の回転分布はレインボー構造を反映しており、希ガス-NO分子間ポテンシャルの異方性を反映していることが示唆される。したがって回転分布の解析から分子間ポテンシャルに関する情報を引き出すことができる。この手法は通常の散乱実験の困難な短寿命の励起状態にも適用可能である。

第5章 NO二量体の光解離

NO二量体は205nm付近に幅広い構造のない吸収帯をもつことが知らされているが、この吸収帯の終状態の性質は明らかでなかった。

NOの超音速分子線に193~223nmの範囲の6つの波長において(この領域はとびとびの波長しか使用できない)、パルスレーザー光を照射し生成するイオンの質量分析を行なった。その結果217.8nmより短波長ではつねにNO^{*}のみが検出された。使用したレーザー波長は自由NOの遷

移にはほとんど共鳴していないことから、NOの多量体が解離をともなうイオン化により、最終的にNO⁺を与えていると推測し、レーザーイオン化によるNO⁺収量のノズル背圧依存性を、電子衝撃イオン化によるNO⁺、(NO)₂⁺、(NO)₃⁺収量のノズル背圧依存性と比較した。その結果、レーザーイオン化によってNO⁺を与える化学種はNO二量体であることが明らかになった。

光電子スペクトルを測定することにより、NO二重体の1光子励起状態で解離がおこりA状態のNOが生成し、それがさらに1光子を吸収してイオン化するという機構が明らかになった。

これによってNO二重体の205nm付近の吸収帯が、A状態のNOと基底状態のNOから作られる状態のポテンシャル曲面の反発部分への遷移に対応することがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超音速分子線中における、ArNO、(NO)₂というファンデルワールス分子について、共鳴多光子イオン化(MPI)光電子スペクトルを測定し、ファンデルワールス分子の電子励起およびイオン化状態における構造、動的過程を解明したものである。

第1章序論に続き、第2章ではMPI分光測定法が述べられている。

第3章はArNOファンデルワールス分子の束縛電子励起状態を経由する共鳴多光子イオン化を取り扱ったものである。NOとArの混合気体の自由噴流中のMPIスペクトルを測定して、自由NO分子のC²Π v'=0 3pリドベリ状態への2光子遷移に対応する382.7nmバンドの長波長側に4つのピークからなる新しいバンドを見出し、これをArNO^{*}(C²Π v'=0)リドベリ状態への2光子遷移によるものと帰属した。この状態における解離エネルギーは、D₀ = 411 cm⁻¹と求められた。ArNO^{*}の解離連続状態(A²Σ⁺, 3sリドベリ状態)は観測はされていたが、束縛励起状態への遷移は本研究によって初めて観測された。両リドベリ状態でフランクーコンドン領域が大きく異なっているが、この原因をリドベリ状態の対称性の分子間ポテンシャルに及ぼす影響という観点から考察した。なお、ArNOの断熱イオン化エネルギーは9.148 ± 0.005 eV、ArNO⁺の解離エネルギーはD₀ = 0.127 ± 0.005 eVと見積られている。

第4章は、ArNO^{*}(A²Σ⁺)解離連続帯に励起された状態から生ずるNO^{*}(A²Σ⁺)における回転分布を2光子イオン化分光法を用いて調べたものである。利用した2光子イオン化過程は、NO^{*}(A²Σ⁺ v'=0) $\xrightarrow{h\nu}$ NO^{*}(F²Δ v'=0) $\xrightarrow{h\nu}$ NO⁺ + e⁻で、NO^{*}(A²Σ⁺)の回転分布には2つの極大が存在することがわかった。モデル化したArNO^{*}(A²Σ⁺)の分子間ポテンシャルを用いて、緊密結合法により回転励起確率を計算した結果、この回転分布は、Ar-NO間ポテンシャルの異方性に基づくレインボー構造を反映していることが示唆された。

第5章は、(NO)₂の光解離を取り扱ったもので、光電子ペクトルを測定して、(NO)₂の1光子励起状態で解離がおり、A状態のNOが生じ、これがさらに1光子を吸収してイオン化するという機構が明らかにされた。

以上佐藤健児提出の論文は、超音速分子線中でのファンデルワールス分子の電子状態、動的過程に多大の知見を加えたもので、著者が自立して研究活動を行なうのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって佐藤健児提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。