

氏名・(本籍)	むら まつ よう こ 村 松 陽 子
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1956号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	多原子分子の内殻励起・オージェ電子放出・イオン性解離の研究
論文審査委員	(主査) 教授 佐藤 幸紀 教授 三上直彦, 大野 公一 助教授 上田 潔

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 内殻励起
- 第3章 オージェ電子放出
- 第4章 イオン性解離
- 第5章 結語

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 序論

単色化されたシンクロトロン放射光を用いて、内殻励起領域で様々な空軌道に内殻電子を励起すると、電子緩和と分子解離とを経て放出されるイオンを観測することができる。ここで、内殻空孔寿命は約10フェムト秒程度と非常に短い、その間に、電子緩和と競合しながら、内殻励起状態での核の運動、つまり振動や場合によっては直接解離が起こる。従って、内殻励起分子の複雑な緩和ダイナミクスを知るには、内殻励起状態での核の運動の解明が不可欠である。この解明には、一つには、内殻励起スペクトルやオージェ電子スペクトルに直接反映されている核の運動をスペクトル解析から捉えること、二つには、全ての解離フラグメントイオンの運動量を測定し、解離ダイナミクスの完全解明をすることがあげられる。これらを統合的に行うことで、内殻励起分子の複雑な緩和ダイナミクスをより明解にすることが可能になる。

本研究では、多原子分子での内殻励起・共鳴オージェ電子放出・イオン性解離の各々の現象を観測し、理論的に解析することで、内殻励起状態での核の運動を解明することを試みた。

## 第二章 内殻励起

励起光として用いる放射光が直線偏光している場合、分子は励起状態の対称性によって特定の方向に配向したものが選択的に励起される。従って、直線偏光軸に対する解離イオンの放出角分布を測定すると、励起状態に関する対称性の情報や、対称性の破れの情報が得られる。本章では、高い対称性 ( $T_d$ 対称性) を持つ  $CF_4$  分子、 $SiF_4$  分子の F 原子 1s 励起による対称性の低下と解離の非等方性との相関、および結合切断の局在化について議論する。

$CF_4$ 、 $SiF_4$  分子の F 1s 励起領域において角度分解イオン収量スペクトルを観測すると、これらの分子が高い対称性を持つにも関わらず、解離生成する  $F^+$  イオンの角分布は異方性を示す。この解離の異方性を説明するため、DV- $X\alpha$  法を用いて、 $C_{3v}$  点群における  $A_1$  と  $E$  との対称性を分けた吸収スペクトルの計算を行い、 $F^+$  イオンの非等方性パラメータ  $\beta$  を考察した。特定の結合が切れやすいのは F 原子に生じた空孔の存在に起因していると仮定し、この仮定から得られた  $\beta$  と実験で得られた  $\beta$  を比較すると、内殻空孔をもっていた F 原子が存在する C(Si)-F 結合の切れやすさは、他の C(Si)-F 結合の 2-3 倍程度となり、内殻空孔のサイト近傍で結合が切れやすくなる (site specific fragmentation) ことを定量的に確認した。

## 第三章 オージェ電子放出

分子に内殻空孔が生じると、約 10fs 程度でオージェ電子緩和が起こるが、この内殻空孔寿命内に分子は変形する可能性がある。本章では、多原子分子のオージェ電子スペクトルをできるだけ高分解能で観測し、スペクトルの理論的な解析から、内殻励起状態での核の運動(分子変形)がオージェ電子スペクトルにどの様に反映されるかを調べる。

直線分子である  $CO_2$  分子の C 原子、O 原子 1s 軌道電子を非結合的な最低非占有分子軌道である  $2\pi_u$  軌道に励起した後に観測される高分解能オージェ電子スペクトルでは、参与型共鳴オージェ終状態での振動構造(伸縮・変角振動)を観測し、変角振動は  $2\pi_u$  共鳴より低い励起エネルギー側でより多く励起されることを見出した。このことは、C、O 1s  $2\pi_u$  内殻励起状態での分子の安定構造が、屈曲構造を持つことを示唆するものである。

平面分子である  $BCl_3$  分子 B 原子 1s 電子を  $4e'$  反結合性非占有分子軌道に励起し、共鳴増幅された  $2e'$  光電子スペクトルの低運動エネルギー側に裾構造を観測した。これは、内殻励起状態での核の運動と競合して起こった電子放出に対応する。そこで、 $B1s^{-1} 4e'$  内殻励起状態間の Jahn-Teller 相互作用、および  $B1s^{-1} 3a_1'$  との擬 Jahn-Teller 相互作用を考慮した振電相互作用モデルを用いて、実験で観測された吸収スペクトルと共鳴オージェ電子スペクトルを再現し、この裾構造に擬 Jahn-Teller 振電相互作用が影響していることを見出した。更に、オージェ始・終状態の変角振動  $Q_2$  モードに対する断熱ポテンシャルを得、どの地点で電子緩和が起きているかを同定する事で、実際に内殻励起状態で核変位が起きた後にオージェ電子緩和が起こることを証明した。

## 第四章 イオン性解離

内殻励起分子の複雑な解離ダイナミクスを解明するには、全ての解離フラグメントイオンについて運動量を測定し、そのベクトル相関を見ることが有効である。本章では、超高速位置読み出し機構を備えた 2 次元多チャンネル検出器を用いて、内殻励起後の電子緩和で生じる多価の親分子イオンがクーロン爆発により同時生成する各フラグメントイオンの位置と飛行時間の情報を得て、全フラグメントイオンの運動量ベクトル相関を計測する。

$CO_2$  分子の C、O 1s  $\rightarrow \sigma^*$ 、 $2\pi_u$  内殻励起後に観測される、 $CO_2^{3+} \rightarrow C^+ + O^+ + O^+$  に三体解離するチャンネルに着目する。実験対象となる  $CO_2$  分子は、基底状態では直線分子であるため、内殻電子を縮重した  $\Pi$  軌

道に励起すると、変角振動による振電相互作用のために2つの電子状態に分離し(Renner-Teller効果)、一方が屈曲構造 ( $A_1$ 状態)、他方が直線構造 ( $B_1$ 状態) になることが予想される。そこで、解離における屈曲の方向が入射光偏光ベクトル  $E$  に対して平行、垂直である解離を選択すると、 $A_1$ 、 $B_1$ 状態を分離することができる。このように状態を分離した上で各イオンの運動量分布を図示し、分子が $A_1$ 状態では屈曲構造、 $B_1$ 状態では直線構造であることを証明した。

次に、二つの $O^+$ イオンの運動エネルギーが5 eV以上異なるような非対称的な解離をする場合に着目する。大きなエネルギーを持った $O^+$ イオンの運動エネルギーを基準にとり、他の $O^+$ イオンと $C^+$ イオンの運動量相関をNewton Diagramで示すと、リング状の分布が観測された。これは、エネルギーを持った $O^+$ イオンが放出された後、残されたCOが回転して $C^+$ イオンと $O^+$ イオンとに解離することを示唆している。観測された運動量相関は励起エネルギー等に全くよらない。オージェ終状態で準安定状態を経由して二段階的にイオン性解離が起こっている現象を観測したことが分かる。

最後に、分子内組み替え反応を伴う特異的な解離チャンネル(1)  $CO_2^{2+} \rightarrow C^+ + O_2^+$  に注目する。これを、より一般的な二体解離チャンネル(2)  $CO_2^{2+} \rightarrow O^+ + CO^+$  と比較し、チャンネル(2)に対するチャンネル(1)の分岐比を求めた結果、各励起でのチャンネル(1)への解離の分岐比は1 % 以下とごくわずかであるが、 $\sigma^*$ 軌道への励起に比べ $2\pi_u$ 軌道への励起の方が5-10倍ほど多くなっている。これは、内殻励起状態での屈曲運動が、電子緩和後の分子内反応を伴う解離を引き起こすことを示唆するものである。

## 第五章 結語

本研究では、内殻励起状態の関与した複雑な分子ダイナミクスを解明することを目的とし、内殻励起、共鳴オージェ電子放出、イオン性解離の各々の現象を探索した。対象分子として、高い対称性を持つ多原子分子 ( $CF_4$ ,  $SiF_4$ ,  $CO_2$ ,  $BCl_3$ ) を選び、特に、対称性の破れを引き起こすような核の運動に注目した。これらの分子の内殻電子を非結合的・反結合的な軌道に励起し、電子緩和と競合して起こる内殻励起状態での核の運動(分子変形)を様々な手法で観測し、多原子分子内殻励起状態の核運動と解離ダイナミクスとの相関を明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

村松陽子提出の論文は、内殻軌道電子が低位の非占有価電子軌道に励起された分子について、内殻励起状態の対称性を分けたイオン生成スペクトル（光吸収部分スペクトル）の計算を行うと共に、内殻励起分子の自動崩壊過程の途上で放出されるオージェ電子、共鳴オージェ電子、及び各種の解離生成イオンなど全てのフラグメント生成種のエネルギー分析、放出角度分析、並びに各種フラグメント間の多重コインシデンス計測を組み合わせることにより、内殻励起分子の変形、分子変形とオージェ電子放出との競合がオージェ電子スペクトルに与える影響、オージェ崩壊後のクーロン爆発解離における解離イオン種の運動量相関を測定するなど、内殻励起分子のエネルギー緩和ダイナミクスについて極めて詳細な知見を得た結果を報告している。

第1章序論に次ぐ第2章では、四フッ化炭素分子および四フッ化珪素分子のF-1s電子を対称性の異なる種々の価電子軌道に光励起した場合について、生成するフッ素イオンの角度分布が励起光の直線偏光面に対して示す異方性を計算によって予測し、これをもとに角度分解イオン生成スペクトルの実験結果が説明できることを述べている。第3章では、二酸化炭素分子のC-1s及びO-1s電子、三塩化ホウ素分子のB-1s電子を対称性のことなる低位価電子軌道に励起した際に放出される共鳴オージェ電子の高分解能スペクトル測定、及び三塩化ホウ素分子のB-1s電子励起状態における振電相互作用が誘起する分子振動モードの選択的な励起の計算結果について述べている。共鳴オージェ電子スペクトルの測定においては、寿命幅よりも遥かに狭いエネルギー幅のスペクトル測定に世界で初めて成功し、これと理論計算との比較によって、振電相互作用の発現機構の詳細を明らかにした。第4章では、二酸化炭素分子のC-1s及びO-1s電子を $\pi$ 性および $\sigma$ 性の軌道に励起した後の三体クーロン解離および二体クーロン解離について、解離イオン全ての間の完全多重コインシデンス測定に世界で初めて成功した結果を述べている。この測定によって、Renner-Teller分裂した二つの内殻励起状態のそれぞれを分離した解離ダイナミクスの詳細が明らかにされている。

以上、村松陽子提出の論文は、内殻励起状態における分子変形、分子変形による対称性の低下がオージェ電子スペクトルや解離生成イオンの運動量相関に与える影響を明らかにする新たな計測法を確立し、分子分光學と分子ダイナミクスの分野における高い貢献が認められる。これは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、村松陽子提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。