

## 加熱 CO<sub>2</sub> 分子の真空紫外光電子分光実験で観測される温度効果 Temperature effects observed in VUV photoelectron spectroscopy of hot-CO<sub>2</sub>

星野 正光<sup>1</sup>, 菱山 直樹<sup>1</sup>, 小田切 丈<sup>1</sup>, 足立 純一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 上智大学理工学部, 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

<sup>2</sup> 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Masamitsu HOSHINO<sup>1,\*</sup>, Naoki HISHIYAMA, Takeshi ODAGIRI and Jun-ichi ADACHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan

<sup>2</sup>Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,  
High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

### 1 はじめに

これまで BL-20A において, 上智大で独自に開発した分子線加熱装置を用い, 始状態が変角振動励起した二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の真空紫外線光電子分光実験(UPS)を行なってきた。一般に, 室温でも分子集団の一部には, 振動励起状態が含まれる。その占有の割合は, ボルツマン分布より計算され, 代表的な直線3原子分子である CO<sub>2</sub>分子の場合, 室温で約8%, 約 700 K 程度の高温下では約 30%の分子が変角振動状態であることが見積もられる。例えば, 金星大気表面温度は約 700 K であり, 主成分が CO<sub>2</sub>分子であることを考慮すると, 金星大気中における反応過程を理解するために行われる大気モデリングにおいて, 加熱された CO<sub>2</sub>分子と太陽から照射される紫外線との相互作用における吸収・電離断面積の基礎データが必要不可欠である。しかしながら, これまで行われてきた UPS 実験は, 主に室温環境下の標的分子に対して行われ, 加熱により始状態が振動励起した分子の測定はほとんど報告例がなく, 大気モデリングにおいても室温のデータを使用してきたのが現状である。そこで, 加熱され, 始状態が振動励起した CO<sub>2</sub>分子の光電子スペクトルの測定とその温度効果の観測を目的とし実験を行った。

### 2 実験

実験は, BL-20A において光エネルギー17–40 eV の範囲で行われた。分子加熱には, ステンレス製のガスノズルの周囲にシース線ヒーターを密に巻きつけ, 通電して加熱する抵抗加熱法を用いた。ガスノズルの出口部分には石綿を封入し, 気体分子が衝突により十分熱平衡状態に達するよう工夫を施してある。また, ノズルの先端に熱電対を取り付けることで, ノズル温度は常時モニターされている。また, 分子線加熱装置の加熱部は, 冷却水の循環する銅パイプを巻き付けた銅製の円筒シュラウドに覆われ, 800 K の最大温度の加熱時でも, 周囲の温度は約 40°C 以下に保持され, 昇温による周囲への熱拡散や

脱ガスによる真空悪化を防いでいる。図1に, 今回新たに開発した分子線加熱ノズルの写真を示した。光電子スペクトル測定には, 高分解能光電子分光装置 SCIENTA R4000 を用い, 室温, および約 500 K, 700 K における光電子スペクトルを高分解能測定し, その温度効果について考察した。



図1：分子線加熱ノズルの写真。加熱部分（下）と冷却用銅製のシュラウド（上）。

### 3 結果および考察

標的である二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)分子の電子配置は,  $KK(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4 1^1\Sigma_g^+$  と表される。ここで,  $KK$ はそれぞれ O 原子と C 原子の 1s 軌道由来の分子軌道である。また, 2 個の O 原子の 2s 軌道は  $3\sigma_g$  と  $2\sigma_u$  に分裂する。従って, 一般に, CO<sub>2</sub> 分子の主な分子軌道は, C 原子と 2 個の O 原子軌道が結合する  $4\sigma_g$  軌道より上の電子状態を指す。これら 4 つの状態からの電離に伴うイオン状態は,  $\tilde{X}^2\Pi_g$ ,  $\tilde{A}^2\Pi_u$ ,  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ ,  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  と表され, それぞれの電離エネルギーは, 13.776, 17.312, 18.074, 19.395 eV であることが知られている[1]。

図2に、今回測定された光エネルギー21.03 eVにおける $(1\pi_g)^{-1} \tilde{X}^2\Pi_g$ イオン状態に関する光電子スペクトルとその温度効果について示した。図2において、各温度で測定された4つのイオン終状態に観測された光電子の全強度が1になるように規格化された。各ピークの帰属には、Baltzerにより報告されたHe I 共鳴線を用い、エネルギー分解能5 meVで測定された高分解能光電子スペクトルの結果を用いた[2]。

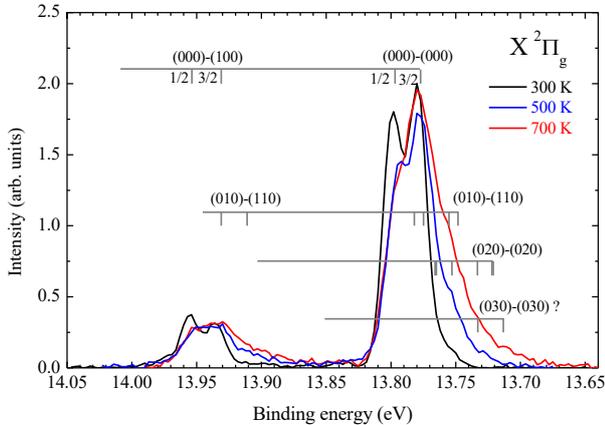


図2：光エネルギー21.03 eVにおける $(1\pi_g)^{-1} \tilde{X}^2\Pi_g$ イオン状態の光電子スペクトルの温度依存性。帰属は文献[2]より引用。

室温(300 K)で測定された光電子スペクトルから、 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+(000) \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g(v_1 00)$ イオン化による対称伸縮振動励起がスピン-軌道相互作用に起因するエネルギー間隔 19.7 meV[2]の分裂を伴い観測されていることがわかる。また、室温のスペクトルにおける $\tilde{X}^2\Pi_g(v_1 00)$ ,  $\Omega = 3/2$ ピークの低エネルギー側にわずかに観測されているテールは、 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+(010)$ から $\tilde{X}^2\Pi_g(010)$ への変角振動励起を伴うイオン化であることが帰属された[2]。電子基底状態の変角振動エネルギー $h\nu_2'' = 83$  meVとイオン終状態の変角振動エネルギー $h\nu_2' = 61$  meVから、これらのエネルギー差である約 22 meV だけ、振動基底状態間の遷移に比べて低くなり、低エネルギー側のテールの位置と一致したことからこのような帰属がなされた。一方、本研究で、室温から 500 K, 700 K へと標的ガスの温度を上げていくと、徐々に基底状態間の遷移である  $\Omega = 3/2$  ピークの低エネルギー側に観測されていたテールの寄与が増大することが観測された。これは、表1に示した各温度における振動励起のボルツマン分布の占有率の増加の傾向と一致しており、すでに帰属されている $\tilde{X}^1\Sigma_g^+(010) \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g(010)$ の遷移のエネルギー位置とも一致する。さらに、温度 700 K では、変角振動励起状態 $v_2'' = 2,3$ の割合も増加することから、より高次の変角振動励起状態からの光電子が観測されていることが推察される。

次に、図3に第2, 3イオン化状態である $(1\pi_u)^{-1} \tilde{A}^2\Pi_u$ と $(1\sigma_u)^{-1} \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ イオン状態に関する光電子スペクトルとその温度効果について示した。

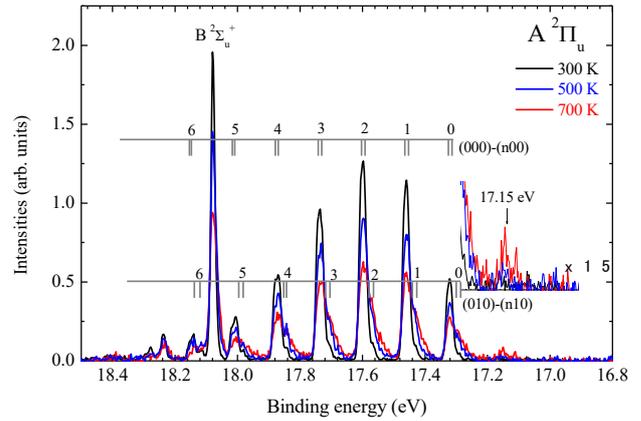


図3：光エネルギー21.03 eVにおける $(1\pi_u)^{-1} \tilde{A}^2\Pi_u$ イオン状態の光電子スペクトルの温度依存性。

図3において、 $\tilde{A}^2\Pi_u$ イオン状態もまた $\tilde{X}^2\Pi_g$ 状態と同様に、対称伸縮振動( $v_1' = 0 - 6$ )が明確に観測されている。さらに、その温度効果についても、 $\tilde{X}^2\Pi_g$ 状態と同様、基底状態間の遷移より低エネルギー側に、ボルツマン分布の占有率を反映した変角振動励起状態の電離に起因するテールが観測されていることがわかる。さらに、電子基底状態の対称伸縮振動励起からの $\tilde{X}^1\Sigma_g^+(010) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_u(000)$ への振動脱励起過程も今回観測されていることがわかった。

表1：CO<sub>2</sub>分子の電子基底状態における振動モード、振動エネルギー、ボルツマン分布の各温度における占有の割合

mode	縮重度	Energy (eV)	Population (%)		
			300 K	500 K	700 K
0	1	0.000	91.863	71.464	53.448
01 <sup>1</sup> 0	2	0.083	7.482	20.942	27.113
02 <sup>0</sup> 0	1	0.159	0.193	1.769	3.806
02 <sup>2</sup> 0	2	0.166	0.304	3.066	6.872
10 <sup>0</sup> 0	1	0.172	0.118	1.316	3.082
03 <sup>1</sup> 0	2	0.240	0.017	0.550	2.014
03 <sup>3</sup> 0	2	0.248	0.012	0.448	1.741
11 <sup>1</sup> 0	2	0.258	0.009	0.363	1.496
00 <sup>0</sup> 1	1	0.291	0.001	0.083	0.427

#### 4 まとめ

今回、新たに開発した分子線加熱ノズルを用いて、代表的な直線3原子分子であるCO<sub>2</sub>の真空紫外線光電子分光実験を行い、明確な温度効果の観測に成功し、それぞれのイオン状態について考察した。

#### 参考文献

- [1] M. R. F. Siggel et al., *J. Chem Phys.* **99**, 1556 (1993).  
 [2] P. Baltzer et al., *J. Chem Phys.* **104**, 8922 (1996).

\* masami-h@sophia.ac.jp