

# 真空紫外光電子分光法を用いた加熱 CO<sub>2</sub> 分子の振電相互作用に関する研究 The study of vibronic couplings in hot-CO<sub>2</sub> with the VUV photoelectron spectroscopy

星野 正光<sup>1</sup>, 要藤 明洋<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>, Akihiro YODO<sup>1</sup>, Naoki HISHIYAMA<sup>1</sup>,

Takeshi ODAGIRI<sup>1</sup> 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

これまで上智大学で開発した分子線加熱装置を用い、加熱により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 BL-20A において継続して行なってきた。一般に、室温でも分子集団の一部は振動励起状態にある。例えば、CO<sub>2</sub> の場合、変角振動励起状態の割合は室温では約 8 % であるが、約 700 K の高温下ではその寄与は約 30 % に増加することがボルツマン分布により見積もられる。しかしながら、これまで行われてきた分光実験の大半は室温下で行われており、高温における始状態が振動状態にある標的分子の分光データは比較的少ないのが現状であった。しかしながら、例えば金星大気の主成分は CO<sub>2</sub> 分子であり、その表面温度は約 700 K であることが知られている[1]。この金星大気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をより現実に近い系に対して行うためには、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ついての吸収断面積や電離断面積などの基礎データが必要不可欠となる。そこで本研究では、高温に加熱され始状態が変角振動励起した CO<sub>2</sub> 分子の光電子スペクトルと従来の室温データを詳細に分析、比較することで振動始状態が与えるイオン終状態への振電相互作用に関する新たな知見を得ることを目的とし、CO<sub>2</sub> 分子の光電子スペクトルの高分解能測定とその温度効果の観測を行った。

本研究の標的である二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)分子の電子配置は、 $KK(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4 1\Sigma_g^+$  と表され、 $KK$  はそれぞれ O 原子と C 原子の K 殻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  $2\sigma_u$  に分裂するため、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、 $\tilde{X}^2\Pi_g$ ,  $\tilde{A}^2\Pi_u$ ,  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ ,  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  と表記され、それぞれの電離エネルギーは、13.776 eV, 17.312 eV, 18.074 eV, 19.395 eV であ

ることが知られている[2]。本研究では、特に光子エネルギー 40 eV 近傍に形状共鳴が発現することが知られている内殻価電子電離  $(4\sigma_g)^-1 \tilde{C}^2\Sigma_g^+$  イオン状態に着目した[2,3]。ここで、形状共鳴とは特定の光子エネルギーにおいて電離電子が一時的に標的分子の有効ポテンシャルに捕獲され、直接電離電子と結合することで生じる量子論的な効果であり、その共鳴エネルギーは分子構造に極めて敏感であることから[4]、加熱による始状態の分子構造が共鳴状態に反映されることが期待されるためである。

## 2 実験

実験は、フォトンファクトリー BL-20A において光エネルギー 17 – 42 eV の範囲で行われた。標的分子の加熱には、上智大学で開発された分子線加熱装置を用いた。ステンレス製の出口径 0.8 φ のガスノズルの周囲に、長さ 1 m、太さ 1.4 φ のフレキシブルヒーターを密に巻きつけ、そこに電流を流すことで加熱する抵抗加熱法を用いた。ガスノズルの出口近くの空洞にはガラスウールが封入され、気体分子が衝突により十分周囲のノズルと熱平衡状態に達するよう工夫を施した。また、ノズルの先端に熱電対を取り付けることで、ノズル温度は測定時間中常時モニターされる。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ユラウドに覆われており、800 K の加熱時でもシユラウドの温度は約 50°C 以下に保たれており、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。本研究における光電子スペクトルの測定には、高分解能光電子分光装置 SCIENTA R4000 を使い、室温 (300 K) と約 720 K の高温における光電子スペクトルを測定しその比較から、特に  $(4\sigma_g)^-1 \tilde{C}^2\Sigma_g^+$  イオン状態に関する温度効果を得ることに成功した。実験装置のエネルギー分解能の確認や入射光、及び電子分光器の運動エネルギーの較正には、Ar 原子の

$3s^23p^6\ ^1S_0 \rightarrow 3s3p^6np\ ^1P_1$  共鳴線[5], および  $^2P_{3/2}$  と  $^2P_{1/2}$  光電子を用いた。

### 3 結果および考察

図1に、今回新たに測定された光エネルギー30 eVにおける $(4\sigma_g)^{-1}\ \tilde{C}\ ^2\Sigma_g^+$ イオン状態に対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1(a)と1(b)はそれぞれ室温と約720 Kの光電子スペクトルに対応し、各温度で測定されたイオンの振動基底終状態(000)に観測された光電子強度に規格化し、各ピークの振動励起状態は、Rathboneら[2]により報告された各振動エネルギーを用いて帰属した。

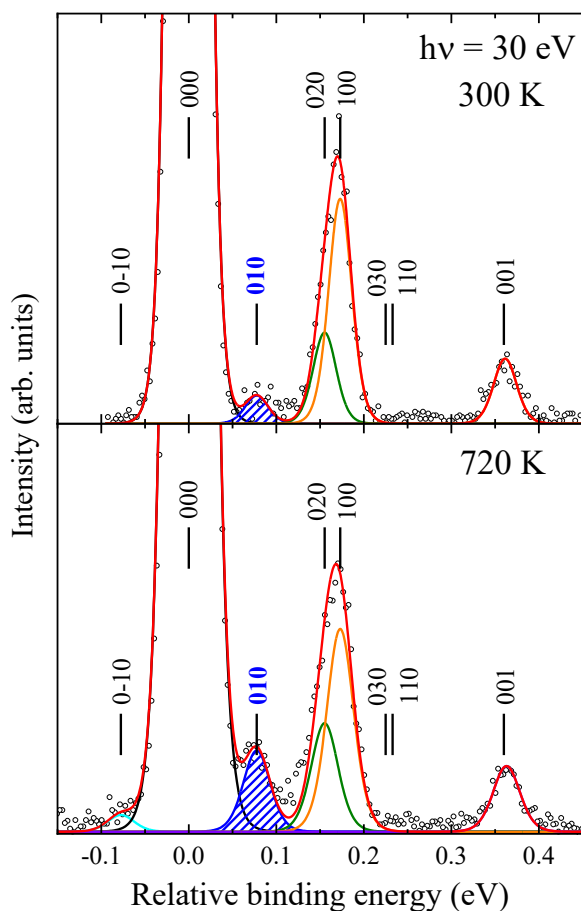


図1：光子エネルギー30 eVにおける $(4\sigma_g)^{-1}\ \tilde{C}\ ^2\Sigma_g^+$ イオン状態の光電子スペクトル温度依存性。(a)室温、(b)約720 Kの結果。

図1に示したように、各温度で得られた光電子スペクトルは、帰属された振動エネルギー位置と幅を固定したガウス関数で波形分解することで、それぞれの分岐比を見積もった。図1の入射光エネルギー30 eVの室温と720 Kで得られた光電子スペクトルの比較から、相対束縛エネルギー0.078 eVの励起エネルギーを持つ変角振動励起(010)の強度に顕著な温度効果が観測され、720 Kの相対強度が室温と比べて2倍以上に増加したことがわかる。一方で、他の振動励起状態については、温度差による顕著な違いは観

測されないことが今回の測定から明らかになった。図1における変角振動励起(010)と表示された1量子的変化は、電離された連続状態の $4\sigma_g$ 電子と変角振動運動とのチャンネル間結合で励起されることが理論的に示唆されている[2,3]。ここで、調和振動子近似における変角振動(010)状態への励起エネルギーは、振動基底状態(000)→(010)と(010)→(020)励起と等しいことから、加熱により始状態が変角振動した(010)状態から(020)状態への1量子励起が含まれることで遷移強度が大きく増加したことが考えられる。また高温の720 Kでは、ボルツマン分布において変角振動の第二高調波である(020)もまた、始状態で約10%程度励起されており、(020)→(030)励起が含まれる可能性も考えられる。始状態が変角振動励起した傍証として、図1(b)における相対束縛エネルギー-0.078 eV近傍に、室温ではほぼ観測されていない(010)→(000)または(020)→(010)励起に相当するホットバンドピークの強調が観測されていることから明らかである。さらに、図1の(020)と表示された2量子の変角振動励起もまたわずかに相対強度が温度とともに増加していることがわかる。この室温との差もまたボルツマン分布により始状態が変角振動励起したCO<sub>2</sub>分子からの(010)→(030)励起の寄与が含まれることが考察される。

### 4 まとめ

これまで継続して使用してきた上智大学で開発された分子線加熱ノズルを用い、代表的な直線3原子分子であるCO<sub>2</sub>分子の内殻価電子電離による $(4\sigma_g)^{-1}\ \tilde{C}\ ^2\Sigma_g^+$ イオン状態に対する真空紫外線光電子スペクトルの高分解能測定を室温と約720 Kで行うことで、明確な温度効果の観測に成功し、変角振動励起については顕著な温度効果が現れることが明らかになった。一方で、変角振動励起以外の対称伸縮振動励起や非対称伸縮振動には始状態の変角振動励起状態が寄与しないことが明らかになった。今後のデータ解析において各温度における測定結果とボルツマン分布による各振動励起状態の占有率から、それぞれ振動励起状態を分離した相対強度を導出する予定である。

### 参考文献

- [1] T. Tanaka et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 203002 (2005).
- [2] G. J. Rathbone et al., J. Chem. Phys. **114**, 8240 (2001).
- [3] G. J. Rathbone et al., J. Chem. Phys. **120**, 612 (2004).
- [4] J. L. Dehmer, D. Dill and S. Wallace, Phys. Rev. Lett. **43**, 1005 (1979).
- [5] R. P. Madden, D. L. Ederer, and K. Codling, Phys. Rev. **177**, 136 (1969).

\* masami-h@sophia.ac.jp