

1Pa099 窒素とアセチレンにおける gerade-ungerade 内殻準位分裂の起源

(総研大 A、姫工大理工 B、分子研 C) ○益田 周防海 A、下條 竜夫 B、小杉 信博 C

【序】窒素(N_2)やアセチレン(C_2H_2)のような反転対称性を持つ分子で内殻が局在化しているか、非局在化しているかの議論については長い歴史があるが、未だに共通の理解に至っていない。これは波動関数が gerade, ungerade の対称性を持つことと内殻の局在性の問題が混同されているためである。一般的に内殻光電子分光で調べた内殻イオン化 (内殻ホール) 状態では gerade, ungerade の対称性を区別することが簡単ではないため、本研究では内殻→Rydberg 励起状態を解析することで gerade, ungerade の対称性のホール状態が区別できるかどうかについてまず、調べることにした。また、gerade, ungerade の対称性が区別できることが必ずしも内殻が非局在していることにはならないことについても議論する。

【方法】内殻励起された分子では解離性の反結合状態への多段的な Auger 崩壊が起きる。その場合、分子はクーロン爆発等で直ちに解離する。この解離までの時間は数 fsec 程度と言われていて、分子の回転周期(数 psec)よりも十分に短い (Axial-recoil 近似)。この様な条件での解離イオンの放出方向は、分子が光を吸収した瞬間の分子軸の方向とみなせる。直線分子の K 殻励起では選択則より、光の偏光方向に対して平行と垂直にイオン検出器を設置し励起光を掃引しながら信号強度を測定すれば平行遷移と垂直遷移を分離して観測する事ができる(角度分解イオン化収量法、2 原子分子の場合は対称性分離スペクトルとなる)。

本研究の N_2 の測定は SPring8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU で行った。400eV 付近で 15000 程度の分解能で分光された直線偏光の光を用いて、光の偏光方向に対して平行と垂直にイオン検出器を設置し同時に測定した。イオン検出器に追い返し電場を 2 V かけて十分に大きな運動エネルギーを持つ解離イオンだけを検出するようにした。 C_2H_2 は同様の方法で以前、足立らによって PF の BL2C で測定したものを解析した。

【結果】図 1、2 に N_2 と C_2H_2 のスペクトルを示す。水平・垂直遷移に対応する σ タイプの Rydberg 状態と π タイプの Rydberg 状態とを分離して観測できた。特に N_2 では主量子数 $n=7$ までの Rydberg 状態が分離できた。既に報告のある高分解能光電子ピークと比較するとピーク幅はそれぞれ半分程度となった。これは選択則より g-u, u-g の遷移のみが許容であることを意味している。よって、平行遷移では $1s\sigma_u^{local} \rightarrow n\sigma_g/nd\sigma_g$ は $2\Sigma_u^+$ に、 $1s\sigma_g^{local} \rightarrow np\sigma_u$ は $2\Sigma_g^+$ のイオン化閾値に、垂直遷移では、 $1s\sigma_g^{local} \rightarrow np\pi_u$ は $2\Sigma_g^+$ に、 $1s\sigma_u^{local} \rightarrow nd\pi_g$ は $2\Sigma_u^+$ のイオン化閾値にそれぞれ収束することになる。各 Rydberg 系列の励起エネルギーを水素型の Rydberg の式に量子欠損 δ を入れた式で外挿したところ、どちらも内殻準位分裂 Δ_{gu} が 0.1eV 程度あることが認められた。

【考察】内殻のように電子に占有されている軌道間の相互作用は主に交換反発からなり、お互いに電子を除けあうように配列する。占有軌道と空軌道の相互作用である電子の非局在化による結合性、反結合性軌道の形成とは全く違う状況である。このことより直ちに内殻はいかなる場合も局在化していると言える。そのような内殻がなぜ有意の Δ_{gu} を示すかについて考察する。

隣り合う原子間の相互作用は軌道間の重なり積分 $S = \langle \chi_L | \chi_R \rangle$ で評価される。内殻電子は局在しているため、内殻-内殻の重なり積分は $O(10^{-4})$ 程度と小さく原子間の内殻-内殻の交換相互作用は小さい。それだけでは有意の Δ_{gu} の説明ができない。そこで隣り合う原子間の内殻-価電子の重なり積分 $S_{cv} = \langle 1s_L | 2s_R \rangle$ と $\langle 1s_L | 2p_R \rangle$ を調べてみたところ $O(10^{-1})$ 程度の大きさになった。し

たがって Δ_{gu} にはとりの価電子が内殻電子から受ける交換反発が関与している可能性がある。

等核 2 原子系の内殻ホール状態には縮退した $\Phi_L = \Phi_L^{-1} \Phi_0 = ||\phi_L^1 \phi_R^2||$ と $\Phi_R = \Phi_R^{-1} \Phi_0 = ||\phi_L^2 \phi_R^1||$ の配置があっても、波動関数としては全ハミルトニアンに対する反転対称性を有する必要がある。

$$\Phi_g^{\text{local}} = (\Phi_L + \Phi_R) / (2 + 2\langle \Phi_L | \Phi_R \rangle)^{1/2}, \quad \Phi_u^{\text{local}} = (\Phi_L - \Phi_R) / (2 - 2\langle \Phi_L | \Phi_R \rangle)^{1/2}.$$

価電子は局在した内殻ホールを遮蔽するように再配列するが、その効果は価電子の再配列に関して対称性を保持した HF 解 $||\phi_g^1 \phi_u^2||$ と $||\phi_g^2 \phi_u^1||$ では十分に考慮されない。一方、対称性の崩れた HF 解 $||\phi_L^1 \phi_R^2||$ と $||\phi_L^2 \phi_R^1||$ の方が遮蔽効果を充分、考慮できる。ただし、これらは HF 解という条件の中での話であって、遮蔽効果が充分、考慮できるからと言って $||\phi_L^1 \phi_R^2||$ 、 $||\phi_L^2 \phi_R^1||$ という描像が正しいことにはならないし、仮に正しいとしたら有意の Δ_{gu} が説明できないことになってしまう。

Δ_{gu} の成分の中で何が大きな比重を占めているのかを調べる為に、各成分のオーダーを見積もったところ、原子間の内殻-価電子の交換相互作用 ΔK_{cv} が S_{cv}^2 ($\sim 10^{-2}$) に比例して最も大きく、他の成分は S_{cc} ($\sim 10^{-4}$) に比例していて小さかった。したがって Δ_{gu} を支配しているのは原子間の内殻-価電子の交換相互作用 ΔK_{cv} である。

具体的に分子の内殻励起状態の Δ_{gu} を計算から見積もとるとエチレン (1.339Å の C-C 二重結合) の場合で $\Delta_{gu} \sim 0.05$ eV、エタン (1.535Å の C-C 単結合) の場合で 0.02eV と小さく、三重結合の C_2H_2 (1.203 Å) や N_2 (1.098 Å) の場合には $\Delta_{gu} \sim 0.1$ eV と大きくなる。この結果は結合距離、重なり、交換相互作用の大小から容易に理解される。ただし、酸素 (O_2) 結合距離 1.208 Å は C_2H_2 と同程度の結合距離であるのに Δ_{gu} は 0.025eV と小さい。これは酸素の 1s 軌道は炭素や窒素よりもさらに広がり少なくなるため、隣の原子との交換相互作用が小さくなるためであろう。

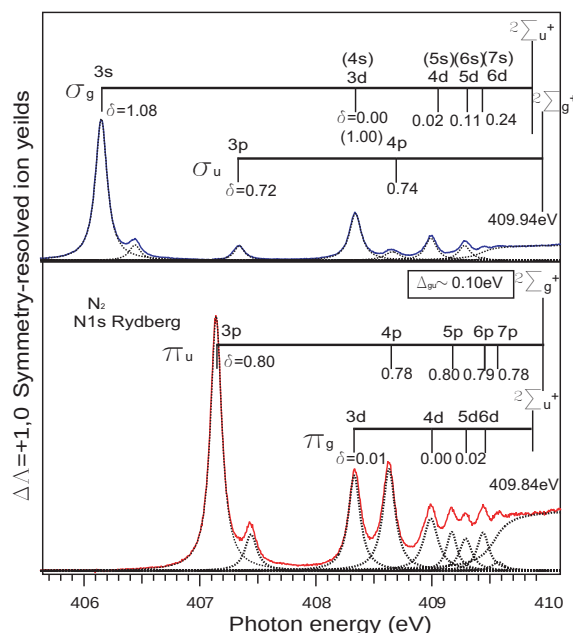


図 1 N_2 の角度分解イオン化収量スペクトル

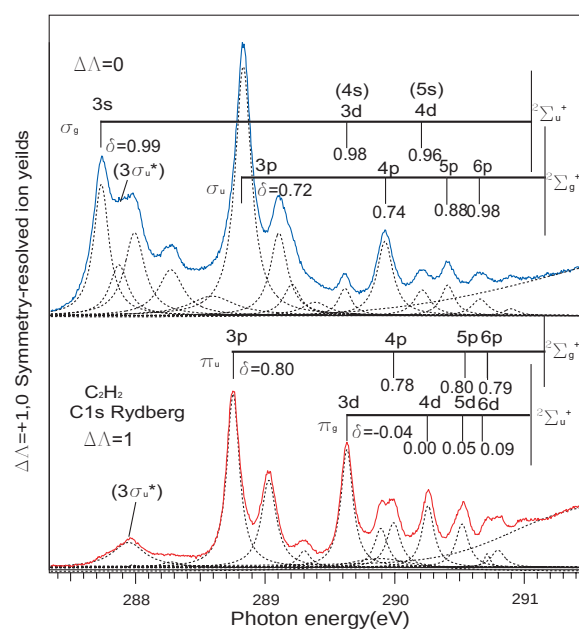


図 2 C_2H_2 の角度分解イオン化収量スペクトル