

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19340113  
 研究課題名（和文） 多重同時計測法で探る内殻励起分子の超高速緩和ダイナミクス  
 研究課題名（英文） Ultra-fast relaxation dynamics in core excited molecules studied by a multi-coincidence technique

研究代表者  
 繁政 英治（SHIGEMASA EIJI）  
 分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授  
 研究者番号：90226118

研究成果の概要：分子の結合には直接関与せず、特定の原子に強く束縛されている内殻軌道の電子を、光のエネルギーを付与することによって励起すると、極めて短い時間内（通常、数フェムト秒：フェムト秒 =  $10^{-15}$  秒）に電子の再配置が起こる。その際、結合を担う価電子が放出されることがあり、そのような電子放出による緩和をオージェ過程と呼ぶ。どのようなオージェ過程が起きた場合に、分子がどのように壊れて行くのか、その関係を調べる実験装置を開発した。少数の原子から成る分子について研究を行ったところ、分子の解離を特徴付けるオージェ過程を特定することに成功した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス・プラズマ

キーワード：内殻励起分子、オージェ過程、二価分子イオン、イオン性解離、同時計測

## 1. 研究開始当初の背景

（1）フランスの研究グループにより 1986 年に発表された、HBr 分子の内殻励起状態における分子解離後の Br 原子からのオージェ電子放出と解釈される実験データは、それまでの常識、つまり、内殻励起分子の解離は、オージェ崩壊後に起こるといった考え方を覆す画期的なものであった。このような内殻励起分子の「超高速解離」と関連づけられる原子オージェ過程は、それ以降、水素を含む多くの分子についてその存在が確認され、その

後、酸素や窒素など水素を含まない二原子分子、更には多原子分子でも観測されてきた。

（2）第三世代の放射光施設の稼働に伴い、高分解能な軟 X 線が利用可能になると、「超高速解離」を裏付ける更に有力な実験的証拠が示された。スウェーデンの研究グループが行った一連の共鳴オージェ電子分光による研究の中で、解離原子がオージェ電子を放出する際、検出器に対する飛行方向に依存して、

オージェ電子スペクトルのピークが分裂するという理論予測、「ドップラー分裂」が実験的に観測されていた。

(3)「超高速解離」をより直接的に検証するためには、解離イオンとオージェ電子との同時計測、特に運動量ベクトル相関測定が有力であると考えられた。そこで、これを実現するために、既存の装置を高度化して新たな知見を得ることを企画した。

## 2. 研究の目的

図1は、初期状態(A)から超高速解離が進行する過程で、解離した原子から放出されたオージェ電子が隣接分子によって散乱された結果、干渉が起こる様子(B)を模式的に示している。観測された干渉パターンについて、理論計算を援用して詳細に解析すれば、分子の局所構造に関する知見が得られるはずである。

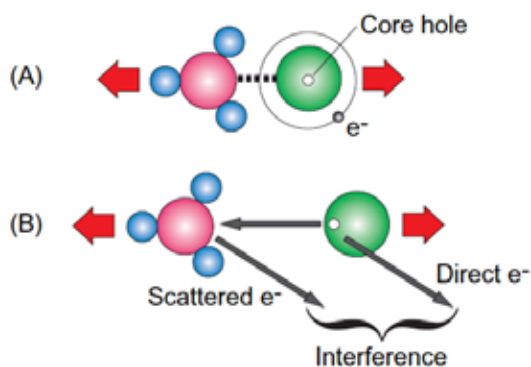


図1 超高速解離過程に期待されるオージェ電子放出における干渉効果

本研究の目的は、図1に示したような、内殻励起分子の脱励起過程における超高速解離後のオージェ電子放出過程に着目し、1)既存の装置の高性能化によってオージェ電子の隣接原子による散乱に起因する干渉パターンの観測を実現する、2)この観測方法が分子の局所構造解析の新しい実験手法となり得るかを検証する、の二点である。

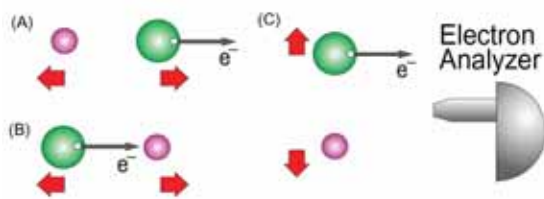


図2 分子解離の異方性とドップラー分裂

ドップラー分裂の観測原理を図2に示した。直線偏光に対する励起状態の対称性が分子軸配向に反映されるという性質を利用すれば、図2中の(A)、(B)と(C)の解離過程を区別することが出来る。この時、原子的オージェ電子の放出方向に対する解離原子の運動方向が逆である(A)と(B)の過程では、ドップラー効果によるエネルギーのずれ、すなわち、「ドップラー分裂」が観測されることになり、一方、(C)の配置の場合には、「ドップラー分裂」は観測されない。

## 3. 研究の方法

本研究で開発を目指すのは、電子と複数イオンのベクトル相関測定の実現である。図3に装置の概略を示す。二つの分析器は、高速二次元検出器によって終端されている。軟X線による内殻電子の励起・イオン化に引き続いて放出されるオージェ電子の運動エネルギーは、DTAによって分析される。オージェ電子の検出信号をトリガーとしてイオン化領域にパルス電場を印加し、飛行管方向へイオンを蹴り出す。この際、電子の検出位置、及びイオンの飛行時間と検出位置のデータはリストモードで蓄積される。計測された実験データの慎重な解析と、最高水準の量子化学計算、動力学計算とを援用することによって、オージェ電子放出時における分子結合距離の決定、更には解離と電子放出の時間的な関係あるいは空間的な相関を高い確度で決定することを最終目標とした。

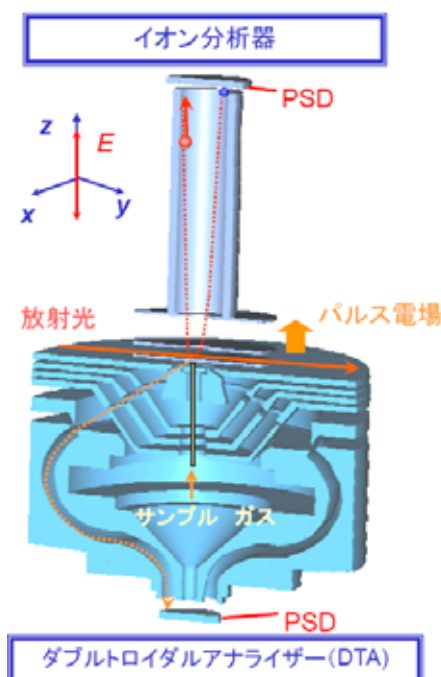


図3 電子 - イオン多重同時計測装置

ここで実現した運動量ベクトル相関測定法を、超高速解離が起こらない直線分子の内殻電離後のオージェ電子放出過程に適用すれば、分子座標系でのオージェ電子が分子を離れて行く様の直接観測、つまりオージェ電子を記述する連続状態の波動関数の可視化も実現することが出来ることになる。

DTA を用いて広い角度範囲に亘っての電子の角度分布測定を実現するためには、図4に示したような特殊な配置を採用する必要がある。これは、放射光の電気ベクトルの方向に、DTA の検出円錐側面の一部が一致するように、装置全体を光軸周りに約 55 度傾けた配置である。ここで、電気ベクトル周りの円筒対称性を仮定すれば、検出器上での角度を電気ベクトル周りの角度に変換可能であり、観測された画像イメージと空間での角度分布を対応付けることが出来る（電気ベクトル周りの角度で  $0^{\circ} \sim 110^{\circ}$  に対応）。この配置において、角度分布を記述する異方性パラメータが詳しく調べられている希ガスの光電子について測定を行い、角度変換の有効性について検証した。この際、強度を規格化するための参照データとして、等方的な角度分布を示す光電子或いはオージェ電子を測定した。DTA 単独での角度測定にはほぼ問題ないことが確認された。一方、同時計測モードでの角度分布測定では、種々の試行を繰り返したが、結果的に信頼性の高いデータを得ることが出来なかった。

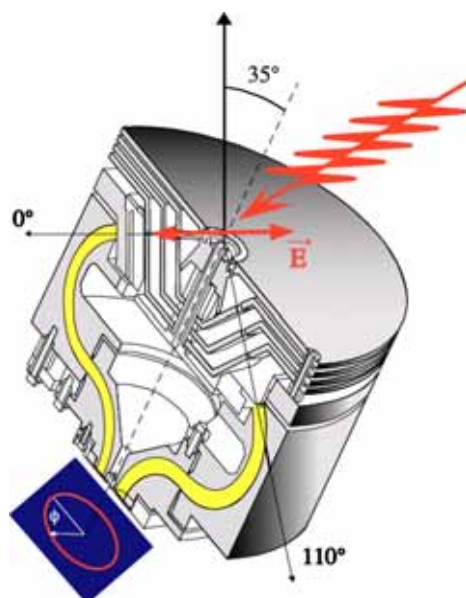


図4 角度分布測定時のDTAの配置

#### 4. 研究成果

(1) 装置の開発に関しては、当初最終目的に設定した電子の角度分布情報がリストデータから抽出可能であることは確認された。しかしながら、電子の二次元検出器上での感度の不均一性のため、信頼性の高いデータを得ることは困難であると結論づけられた。一方、実験手法の開発としては、本研究の中で開発した解析ソフトウェアを駆使した結果、イオン種或いはイオン対生成の信号でフィルターをかけたオージェ電子スペクトルの抽出に幾つかの系について成功した。これにより、オージェ終状態である二価分子イオンの電子状態と解離過程（準安定種の生成を含む）の相関を明らかにすることが可能となった。2008年度に実施した重水素化したアセチレン分子を試料ガスとして、炭素原子の内殻電子をイオン化した際に放出されるオージェ電子を、生成イオンと同時計測した結果を現在論文にまとめているところである。ここでは、既に論文に掲載済みのOCS分子に関する研究成果について報告する。

#### (2)

観測対象とした3原子分子OCSは、基底状態では直線構造を有する。この分子は、オージェ電子スペクトルの構造が、どの原子の内殻電子をイオン化したかに依存して大きく異なるという特徴があり、サイト選択的な解離反応の可能性という観点からも興味を持たれている。OCS分子のイオン化過程については、飛行時間型質量分析器を用いた研究が古くから行われており、分子イオンや解離イオン、或いは解離イオン対の分岐比が、 $10 \sim 300\text{eV}$ の光エネルギー領域において決定されている。それによれば、準安定な二価分子イオン  $\text{OCS}^{2+}$  が、約  $30\text{eV}$  以上からの広い光エネルギー範囲で観測され、その分岐比は、 $2\text{p}$  電子のイオン化しきい値に対応する  $171\text{eV}$  近辺で急激に増大する。一方、 $1\text{s}$  電子のイオン化に相当する  $295\text{eV}$  付近では同様の増大が観測されていない。つまり、内殻空孔の生成サイトに応じた、準安定二価分子イオン生成量の極端な変化が見られている。このような振る舞いの原因を解明することを目的として、オージェ電子 - イオン同時計測法による研究を行った。

実験は、分子科学研究所の放射光施設、UVSOR に設置された軟X線ビームラインBL4Bにおいて行われた。二価分子イオン状態と生成イオン種との相関測定には、新しく開発されたオージェ電子 - イオン多重同時計測装置を用いた。この装置は、広い検出立体角を有する電子エネルギー分析器とイオン運動量分析器から構成されており、同一過程の中

で生成されるオージェ電子と分子イオンや解離イオンを同時に測定することができる。電子の運動エネルギーと放出角度は、電子エネルギー分析器を終端する高速二次元検出器 (PSD) の到達位置から決定される。オージェ電子の検出に応じてイオン化領域にパルス電場を印加し、オージェ崩壊後に生成したイオンをイオン運動量分析器に引き込む方式を採用している。イオン運動量分析器にも同様の PSD を内蔵しており、この PSD への到達時間と到達位置からイオンの運動量を決定する。イオン用 PSD は、同時に生成した複数のイオンを検出することが可能なマルチストップ検出に対応している。オージェ電子を効率良く計測するために、それぞれの原子の内殻電離しきい値を僅かに超えた三つの光エネルギーにおいて測定を行った。

図 5 に S2p オージェ電子と同時計測されたイオンの質量分析スペクトルを示す。オージェ電子と同時計測されるイオン種としては、 $C^+$  や  $O^+$  のような一価原子イオン、 $CO^+$  や  $CS^+$  といいた一価分子イオンに加え、ハッチで示した部分に対応する  $OCS^{2+}$  も観測された。また、イオン対としては、 $C^+ / S^+$ 、 $CO^+ / S^+$ 、及び  $C^+ / O^+$  の生成が主に観測された。

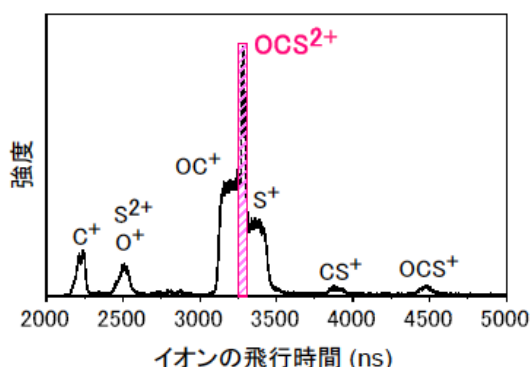


図 5 S2p オージェ電子をトリガーとした飛行時間スペクトル

$OCS^{2+}$  の同時計測収量は内殻空孔の生成サイトに応じて極端に変化し、S2p オージェ過程では全同時計測収量の約 40%、O1s オージェ過程では約 1% であり、C1s オージェ過程についてはその同時計測信号は観測されなかった。オージェ終状態と生成イオンとの相関を明確にするため、同時計測されたイオン又はイオン対で選択したオージェ電子スペクトル (コインシデンスオージェスペクトル) の抽出を行った。図 6 に  $OCS^{2+}$  に関連するコインシデンスオージェスペクトルを比較

して示す。 $OCS^{2+}$  に関連するコインシデンスオージェスペクトルは、主に束縛エネルギー 32eV 付近にピークを持つことが分かった。このピークは、最外殻の価電子軌道である  $3\pi$  に二つ正孔を持つ状態  $OCS^{2+} (3\pi^{-2})$  に帰属される。つまり、 $OCS^{2+} (3\pi^{-2})$  状態は、測定範囲内である数  $\mu$  秒オーダーでは安定であり、解離を起こしていない。

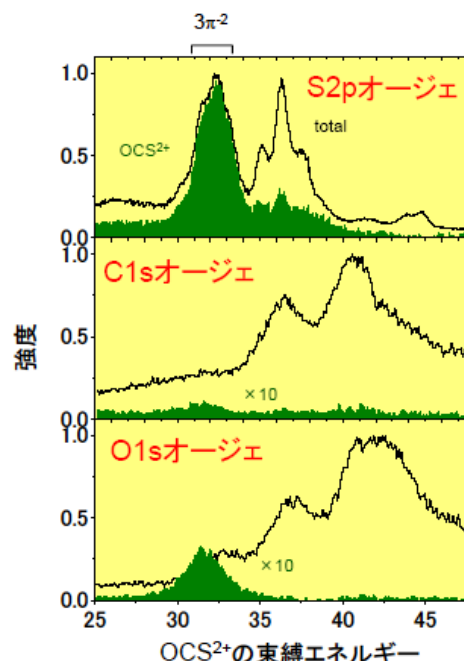


図 6  $OCS^{2+}$  コインシデンスオージェスペクトル

理論計算による  $OCS^{2+} (3\pi^{-2})$  状態のポテンシャル曲線は、フランク - コンドン領域に深いポテンシャル極小を有する擬束縛状態であり、その高いポテンシャル障壁に対するトンネリング確率は非常に小さいと予想される。したがって、この状態が準安定であると言う今回の実験結果は、極めて妥当である。一方、この  $OCS^{2+}$  状態のオージェ過程での生成量は、理論計算によって求められた  $3\pi$  分子軌道の電荷密度によって定性的に説明される。すなわち、 $3\pi$  分子軌道の電荷密度は S 原子に偏在した分布をもっており、S2p 軌道との重なりが極端に大きい。そのため、S2p オージェ遷移において、 $OCS^{2+} (3\pi^{-2})$  状態の顕著な生成が起こる。図 7 に分子軌道の様子を模式的に示した。

新しいオージェ電子 - イオン多重同時計測法を用いることにより、OCS の内殻空孔状態の崩壊によって生成する二価分子イオンの生成量は、特定の準安定な  $OCS^{2+}$  状態へのオージェ遷移確率によって決定されているこ

とを解明した。他の分子のオージェ崩壊における二価分子イオンの生成も、同様のメカニズムが決定していると予想される。今後、他の分子についても同様の研究を展開することにより、広く議論されている分子の内殻イオン化におけるサイト選択的な解離反応についても、その本質的な理解を得ることが出来ると考えている。

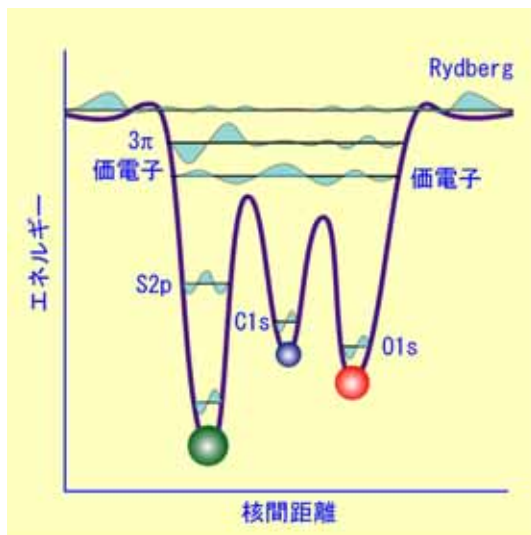


図7 OCSの分子軌道の概念図

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

T. Kaneyasu, M. Ito, Y. Hikosaka, and E. Shigemasa, "Stability and Fragmentation of  $\text{OCS}^{2+}$  Studied by Using Auger-Electron-Ion Coincidence Measurement", *J. Kor. Phys. Soc.* **54**, 371-375 (2009). (査読有)

〔学会発表〕(計 1件)

伊藤雅大、金安達夫、彦坂泰正、繁政英治、「Auger電子・イオン同時計測によるOCS二価イオンの解離ダイナミクス」第21回日本放射光学会年会、2008年1月13日、立命館大学草津キャンパス

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.uvsor.ims.ac.jp/staff/shigemasa/homepage/index.htm>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

繁政 英治 (SHIGEMASA EIJI)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授

研究者番号：90226118

(2)研究分担者

彦坂 泰正 (HIKOSAKA YASUMASA)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教  
研究者番号：00373192

金安 達夫 (KANEYASU TATSUO)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・特別協力研究員(2008年3月まで)

研究者番号：90413997

小杉 信博 (KOSUGI NOBUHIRO)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授  
研究者番号：20153546