

平成22年 5月31日現在

機関番号： 82118
 研究種目： 基盤研究(C)
 研究期間： 2007 ~ 2009
 課題番号： 19550027
 研究課題名（和文） 空間配向分子からの振電準位を分離した内殻光電離ダイナミクス
 研究課題名（英文） Core-level photoionization dynamics with vibronic resolution from fixed-in-space molecules
 研究代表者
 足立 純一 (ADACHI JUN-ICHI)
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師
 研究者番号： 10322629

研究成果の概要（和文）： 分子と軟 X 線との相互作用により、内殻軌道電子の光電離が起きる。この内殻光電子の振る舞いを同時計測法とよばれている手法を用い、基本的な分子について詳細に調べた。そして、固体・表面を調べるために用いられている他の手法（光電子回折法および広域 X 線吸収微細構造測定法）と、分子の内殻光電離現象との関係を調べ、気相分子の構造を調べる新しい手法への実現性について検討した。

研究成果の概要（英文）： Interaction of the soft x-ray with molecules can lead core-level photoionization. We investigated the core-level photoionization of typical and simple molecules in gas phase by means of a coincidence technique. Molecular-frame photoelectron angular distributions and recoil-frame photoelectron angular distributions were obtained for gaseous molecules. We compared between experimental results and calculated ones with x-ray photoelectron diffraction theory to discuss feasibility of new method to determine geometrical structures of gaseous molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：内殻分光・光電離ダイナミクス・光電子回折

1. 研究開始当初の背景

研究の目標は、基本的な分子の光電離過程について、そのダイナミクスを実験的に調べ、理解することである。分子光電離ダイナミクスの研究では、光電離により残された分子イオンの電子的構造だけでなく、放出される光電子の振舞いに注目し、励起光のエネルギー（つまり、光電子の運動エネルギー）に依存す

る微分断面積の変化を対象とする。そのような研究は、物質と光との相互作用の典型的な系としてだけではなく、離散状態と連続状態が相互作用している有限多体系、そして速い運動の電子と遅い運動の原子核という階層構造を持つ量子系という観点からも量子力学の理解を深めるため非常に重要である。光電離過程を利用した分光法・実験手段は物質

科学の研究において幅広く用いられているけれども、光電子の素過程についての動的挙動の研究は少なく、素過程として興味深い問題が多く残されている。

この研究目標に適した手法・対象として、主にシンクロトロン放射 (SR) による内殻電離過程に注目している。SR の高エネルギーかつ高い波長掃引性を活かすことにより、電離のしきいから 100 eV 以上におよぶ範囲の励起光を得ることができる。そして、軽元素の 1s 軌道のような内殻軌道からの電離過程に注目するのであれば、励起元の軌道の電子的構造は非常に単純であり、光電離ダイナミクスにおける終状態の効果に集中して考察することが可能となる。

申請者のグループは、内殻電子の光電離ダイナミクスの詳細な情報を得る手法として、分子座標系における光電子角度分布測定 (MFPAD) に初めて成功した。これは、コインシデンス計測法を用いることにより、角度分解して光電子と光イオンを観測することにより実現している。内殻光電離後には Auger 過程とよばれる無輻射の電子を放出する緩和過程が 10^{-14} 秒のオーダーで起こり、Auger 終状態の大部分が強い解離性を持つ状態であるため、解離イオンの放出方向は光電離時の結合軸と一致するためである。さらに、測定装置を改良することにより、申請者は内殻光電離において内殻イオン化終状態の振動準位を分離して分子座標系光電子角度分布 (VR-MFPAD) を測定することに成功している。この測定により、分子の光電離過程において議論が続けられてきた '形状共鳴' における非 Franck-Condon 効果を、連続状態中に埋もれた空軌道への遷移という観点により説明することができた。

分子の内殻光電離ダイナミクスを理解するため、詳細を理解するため VR-MFPAD 測定を目指すとともに、多様な分子について MFPAD 測定を行い、より幅広い光電子運動エネルギー (KE) 領域について系統的に知見を得ることも重要である。

分子光電離ダイナミクスの研究では、励起光源としてレーザーあるいは SR を用いた研究が主流である。レーザーを光源とした研究では、振動回転準位を分離した精密な光電子分光あるいは極短パルスを用いた時間分解した光電子分光が行われている。しかし、波長掃引性には制約がある。一方、SR を励起光とする本課題では、波長掃引性の制約が小さいため、しきい近傍から 2 電子励起共鳴・形状共鳴・広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 領域 ($50 \text{ eV} \leq KE \leq 500 \text{ eV}$) までと、光電離ダイナミクスの全体像を調べることに特色がある。国内外のいくつかのグループにより、SR を用いて内殻光電離ダイナミクスが研究され始め、部分断面積測定あるいは

MFPAD 測定による研究が主流となってきている。本課題で目指していることは、新しい装置の性能を示すデモンストレーションとして MFPAD 測定を行うだけでなく、励起エネルギーを変えて測定することにより、光電離ダイナミクスを理解することである。

2. 研究の目的

基本的な小分子について、内殻軌道からの MFPAD あるいは解離反跳軸座標系光電子角度分布 (RF-PAD) を測定することにより、光電離ダイナミクスを理解することが目的である。そのような測定は、市販の装置をそのまま利用することでは、実現できない。このため、MFPAD を高いエネルギー分解能で測定する装置および RF-PAD を効率的に高い運動エネルギーまで測定する装置を開発することも目的としている。

これまで、主に 2 原子分子について内殻光電離ダイナミクスの研究を行ってきた。系統的な知見を得るため、測定する対象を広げ、直線 3 原子分子および屈曲 3 原子分子などの MFPAD 測定を行い、光電離ダイナミクスを実験的に明らかにする。

KE が大きい領域での MFPAD 測定を実現することにより、EXAFS 領域および内殻ホール移動 Auger 過程における光電子散乱過程のダイナミクスを、MFPAD 測定により実験的に解明する。また、理論計算グループと協力し、X 線光電子回折理論により MFPAD についての理論計算を行い、実験結果と比較することにより理論計算の精度の検証を行う。

3. 研究の方法

本研究課題は、実験の手法・装置の開発・改良に基づく研究である。2 つの測定システムを所有しており、1 つは高分解能測定用の角度分解光電子-光イオン同時計測 (ARPEPICO) 装置、もう 1 つは高効率測定および RF-PAD 測定を行うためのコインシデンス運動量画像計測 (CO-VIS) システムである。

開発・改良した装置とシンクロトロン放射を用いて、扱いやすい典型的な小分子の内殻光電離過程について、MFPAD あるいは RF-PAD 測定を行うことにより、光電離ダイナミクスについて考察する。

(1) 大きな運動エネルギーの光電子についても測定できるように改良を進めてきた CO-VIS システムについて、目的とする測定ができているか確認を進める。高い運動エネルギーの電子を引き込む電圧条件に設定し、放電がないこと、十分な信号-ノイズ比で測定できていることなどを確認する。さらに、対象とする分子・クラスターを拡張するため、ガス試料の導入部の改良を行う。

(2) 高い運動エネルギーの電子についての MFPAD 測定の実証実験の 1 つとして、NO 分子の原子間 Auger 電子についての測定を行う。

(3) CO-VIS 装置の特長を活かし、屈曲 3 原子分子および 4 原子以上の分子を対象として、内殻光励起・内殻光電離過程に関連した解離イオンの角度相関および RF-PAD 測定を行う。

(3) 光電子の運動エネルギーが 50 - 150 eV の領域 (吸収スペクトルでは EXAFS 振動が観測される領域) の光電離ダイナミクスを明らかにするため、MFPAD あるいは RF-PAD 測定を行う。EXAFS 挙動と比較するため、励起エネルギーは 5 点以上で測定する。対象は、N₂ および CO, CO₂, OCS 分子を測定する。

(4) 平行して ARPEPICO システムの各部の改良に着手する。改良すべき部分は、電子運動エネルギー分析器・光イオン運動エネルギー分析器・信号処理部である。改良により、光電子スペクトル・光イオン収量・飛行時間差スペクトルのそれぞれについて、より質が高く・高効率のデータとなっていることを確認する。そして、VR-MFPAD の計数率について、現在の 4 倍程度 (CO 分子の炭素 K 端の VR-MFPAD 測定において、計数率 0.04 - 1.5 カウント毎秒・全バンド幅 80 meV 程度が得られている。) を目指す。

4. 研究成果

光電離ダイナミクスを解明する目標に向かい効率よく研究を進めるため、高分解能測定の高効率化は後に回し、効率よく実験を行うことができる CO-VIS 装置の改良に主に取り組んだ。これにより、KE が 30 eV 以上の光電子についても、MFPAD を効率的に測定できるようになった。

(1) 物質科学で注目された、MARPE 現象とよばれている現象がある。この現象による吸収の増大の程度について、議論が行われていた。このような現象は、気相小分子における原子間共鳴 Auger 過程と同じ素過程であると見なすことができる。そこで、NO 分子について、原子間共鳴 Auger 過程による MFPAD を測定し、その共鳴による吸収の増大の程度を明らかにした。

(2) C₂H₂ 分子について、炭素 1s 光電離後の断片化チャンネルを区別して RF-PAD を測定した。対称的断片化チャンネルと非対称的断片化チャンネルの RF-PAD 形状は大きく異なることが観測された。このことは、内殻ホールの生成した炭素サイトと切断される結合に相関があると考えることにより、説明できることを示した。また、断片化チャンネルを識別して測定することは、2 つの炭素

から放出される光電子波の干渉のあるなしを区別して測定していることに対応している可能性があることを示した。

(3) H₂O 分子について、各対称性の酸素 1s 光電離チャンネルを分離し、分子座標系光電子角度分布の情報を得ることに成功した。これは、光電離の立体ダイナミクスの初めの一步となる成果である。得られた結果は、光電子散乱波と直接波との干渉という比較的簡単なモデルでその形状が説明できることを示した。

(4) KE がそれほど大きくない領域 (KE ≤ 30 eV) について、柳下明教授 (高エネ機構) と協力して、これまでも基本分子の光電離ダイナミクスを研究してきた。それらを継続的に進め、CO₂ 分子および CS₂ 分子の内殻光電離についての RF-PAD を測定した。測定したデータから、光電離を完全に記述する動的パラメータを得た。

(5) 気相分子からの高い運動エネルギーを持つ (KE > 50 eV) 光電子について、低分解能ではあるが、効率的に測定することによる研究を、CO-VIS 装置を用いて進めた。CO 分子について、KE ~ 150 eV までの MFPAD データを解析したところ、前方散乱の強度は 50 eV から 100 eV まで緩やかに増加し、100 eV を超えたところでほぼ一定となった。後方散乱の強度は、50 eV から 120 eV まで大きく減少し、その後、増大した。この傾向は、炭素 K 端と酸素 K 端で同じであり、EXAFS スペクトルに現れる振動構造と同じ起源である。これまでの結果は、従来の方法では困難である、気相分子についての EXAFS スペクトルを感度良く測定することが可能であることを示唆している。このことは、気相分子における結合長の決定が可能であることを意味している。また、多重散乱法に基づく理論計算により、この傾向が再現され、シミュレーション的な計算により、必要となる散乱回数、散乱部分波の角運動量が明らかになった。CO₂ 分子について RF-PAD 測定の結果の解析を進め、CO 分子との比較により、酸素 K 端の光電離では、内殻ホールが生成した酸素原子側の結合がある程度選択的に切断されている可能性があることが実験的に明らかになった。さらに、現在、理論計算による解析を進めている。

(6) より高い分解能での効率的な測定を目指して、減速レンズ系を備えた飛行時間型のエネルギー分析器の検討を行った。MFPAD を測定する上で、高分解能と高効率を両立するための新しい手法を、シミュレーションにより検討した。減速レンズ付きの電子飛行時間分析器により、KE ~ 500 eV の電子を分解能 1000 以上で測定できることがわかった。検討した eTOF のイオン光学系は円筒形の 8 つの素子からなり、内径 25 mm・全長は

500 mm である。予算的な制約もあり、実装・実現はできていない。これらを並列化して光電子を検出し、解離イオンを運動量画像計測することにより、高い運動エネルギー分解能の RF-PAD を高い運動エネルギーまで測定するための装置の実現できる。

より運動エネルギーの大きな電子を対象にした MFPAD 測定が可能になると、分子光電離ダイナミクス研究の新しい展開が期待できる。その 1 つは、光電子回折現象を MFPAD 測定にて研究できることである [U. Becker, *AIP Conf. Proc.* **506**, 205 (2000). に試験的な試みが報告されている]。吸着分子・表面の研究に適用されている光電子回折現象 [例えば、C.S. Fadley, *Prog. Surf. Sci.* **16**, 275 (1984).] を、気相分子において検討することにより、X 線光電子回折理論の定量的精度の検証・分子振動による影響の大きさの評価が可能になる。そして、気相中分子での核間距離の情報を得る手法に発展できる可能性がある。

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 12 件)

- ① M. Kazama, J. Adachi, H. Shinotsuka, M. Yamazaki, Y. Ohoria, A. Yagishita, and T. Fujikawa, “Theoretical study of x-ray photoelectron diffraction for fixed-in-space CO molecules”, *Chem. Phys.* accepted (2010). 査読有
- ② A. Yagishita, J. Adachi, and M. Yamazaki, “Photoemission dynamics in the molecular frame”, *J. Phys. Conf. Ser.* **212**, 012010 (6pp) (2010). 査読有
- ③ J. Adachi, M. Yamazaki, M. Kazama, Y. Ohori, T. Teramoto, Y. Kimura, A. Yagishita, and T. Fujikawa, “Low kinetic energy photoelectron diffractions for C 1s and O 1s electrons of free CO molecules in the EXAFS region”, *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012049 (4pp) (2009). 査読有
- ④ M. Kazama, M. Yamazaki, J. Adachi, A. Yagishita, and T. Fujikawa, “Theoretical study of focusing and double slit effects in x-ray photoelectron diffraction”, *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012048 (4pp) (2009). 査読有
- ⑤ A. Sugishima, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, J. Adachi, Y. Kimura, M. Yamazaki, and A. Yagishita, “Dissociative dynamics of C₆H₆ and C₆H₅F molecules following carbon 1s and fluorine 1s photoionization studied by 3D momentum imaging method”, *J. Chem. Phys.* **113**, 114309 (2009). 査読有
- ⑥ M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, M. Stener, and P. Decleva, “3D mapping of photoemission from a single oriented H₂O molecule”, *J. Phys. B* **42**, 051001 (5pp) (2009) [chosen for Highlights 2009]. 査読有
- ⑦ 足立純一, 彦坂泰正, 特別企画検出器シリーズ(6)「タイミングを測る I (MCP 検出器)」, *放射光* **22** 巻 1 号, 30-38 (2009). 査読無
- ⑧ M. Yamazaki, J. Adachi, Y. Kimura, A. Yagishita, M. Stener, P. Decleva, N. Kosugi, H. Iwayama, K. Nagaya, and M. Yao, “Decay channel dependence of the photoelectron angular distributions in core-level ionization of Ne dimmers”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 043004-1-4 (2008). 査読有
- ⑨ T. Teramoto, J. Adachi, M. Yamazaki, K. Yamanouchi, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, “Extensive study on the C 1s photoionization of CS₂ molecules by multi-coincidence velocity-map imaging spectrometry”, *J. Phys. B* **40**, 4033-4046 (2007). 査読有
- ⑩ J. Adachi, K. Hosaka, T. Teramoto, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, and A. Yagishita, “Photoelectron-photoion-photoion momentum spectroscopy as a direct probe of the core-hole localization in C 1s photoionization of C₂H₂”, *J. Phys. B* **40**, F285-F291 (2007) [chosen for IOP select]. 査読有
- ⑪ T. Teramoto, J. Adachi, K. Hosaka, M. Yamazaki, K. Yamanouchi, N.A. Cherepkov, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, “New approach for a complete experiment: C1s photoionization in CO₂ molecules”, *J. Phys. B* **40**, F241-F250 (2007). 査読有
- ⑫ M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, “Experimental evidence of interatomic resonant Auger electron emission from fixed-in-space NO molecules”, *J. Phys. B* **40**, F207-F213 (2007). 査読有

[学会発表] (計 28 件)

- ① 足立純一, 山崎優一, 寺本高啓, 木村恭之, 柳下明, 風間美里, 大堀祐輔, 藤川高志; 口頭 27pZB-2 「EXAFS 領域における CO 分子の分子座標系内殻光電子角度分布」, 日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本) 2009/9/25-28.
- ② J. Adachi, M. Yamazaki, T. Teramoto, Y. Kimura, A. Yagishita, M. Kazama, Y. Ohori, and T. Fujikawa; Poster PS2-191 “Low kinetic energy photoelectron diffractions for C 1s and O 1s electrons of free CO molecules in the EXAFS region”, 14th International

- Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Camerino (Italy), July 26-31 (2009).
- ③ 足立純一, 山崎優一, 寺本高啓, 木村恭之, 柳下明; ポスター 1P54 “Evidence of selective bond breaking induced by dynamical core-hole localization: Measurement of O 1s photoelectron angular distributions relative to the dissociation axis for CO₂ molecules”, 第 25 回化学反応討論会 (大宮) 2009/6/1-3.
- ④ 足立純一, 山崎優一, 木村恭之, 柳下明, 風間美里, 大堀祐輔, 藤川高志; ポスター P-UG12-05 「EXAFS 領域における 2 原子分子の分子座標系光電子角度分布」, 第 26 回 PF シンポジウム (つくば) 2009/3/24,25.
- ⑤ J. Adachi, “Interferences and scatterings of photoelectron partial waves in core-level photoionization: Photoelectron angular distributions in coincidence measurements of photoelectrons and photoions” 13th East Asian Workshop on Chemical Reactions, 台北 (台湾), March 18-20 (2009).
- ⑥ 足立純一, 山崎優一, 木村恭之, 風間美里, 大堀祐輔, 篠塚寛志, 藤川高志, 柳下明; 口頭 4C15 「気相 CO 分子についての低速光電子回折パターン測定」, 第 2 回分子科学討論会 (福岡) 2008/9/24-27.
- ⑦ 足立純一, 山崎優一, 寺本高啓, 木村恭之, 柳下明, ポスター P05 「運動エネルギー 150 eV までの直線分子の分子座標系光電子角度分布」, 原子衝突研究協会第 33 回研究会 (札幌) 2008/8/5-7.
- ⑧ 足立純一, 山崎優一, 岩山洋士, 村上仁, 永谷清信, 八尾誠, 柳下明; 口頭 22aRF-6 「H₂CO 分子の内殻光電離における解離軸に対する光電子角度分布測定」, 第 62 回日本物理学会年次大会 (札幌) 2007/9/21-24.
- ⑨ 足立純一, 山崎優一, 寺本高啓, 穂坂綱一, 柳下明; 口頭 4C03 「直線分子の光電子放出における分子座標系角度分布での干渉パターン」, 第 1 回分子科学討論会 (仙台) 2007/9/17-20.
- ⑩ J. Adachi, K. Hosaka, T. Teramoto, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, and A. Yagishita; Oral Mon3-1 “Direct observation of core-hole localization in C 1s photoionization of C₂H₂ by photoelectron-photoion-photoion momentum spectroscopy”, 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Berlin (Germany), July 29-August 3 (2007).
- ⑪ J. Adachi, K. Hosaka, T. Teramoto, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, and A. Yagishita; Poster Tu027 “Vector correlations in carbon 1s photoionizations and followed fragmentations for C₂H₂ molecules”, XXV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Freiburg (Germany), July 25-31 (2007).
- ⑫ 足立純一, 山崎優一, 寺本高啓, 穂坂綱一, 柳下明; 口頭 1A3 「D_{2h} 点群分子の内殻光電子放出における分子座標系角度分布での干渉パターン」, 第 23 回化学反応討論会 (神戸) 2007/6/13-15.
- [図書] (計 1 件)
- ① 手塚泰久, 組頭広志, 足立純一 共編, 「BL-2C ユーザー研究会: PF の挿入光源における新しい研究の探究」, KEK Proceedings 2008-19 (79pp) (2009).
- [その他]
- 講義・講演など
- ① 足立純一, 「放射光による気相分子の内殻分光・ダイナミクス」PF-上智大放射光物質生命理工学研究会 (つくば), 9/29,30 (2009).
- ② 足立純一, 奨励賞受賞講演「気相分子についての軟 X 線分光手法の開発と光電離・光解離ダイナミクスの研究」, 第 3 回分子科学討論会 (名古屋), 9/22 (2009).
- ③ 足立純一, 「強レーザー場中の原子分子の軟 X 線放射光による観測の試み」, 東大物性研究所短期研究会 “高輝度 VSX 光源が切り拓く先端分光と物性研究への展開” (柏) 7/23,24 (2009).
- ④ 足立純一 「放射光による気相分子の光電離・光解離ダイナミクスの研究」, 東邦大学理学部 2008 年度第 4 回物理学科コロキウム (船橋) 12/19 (2008).
- ⑤ 足立純一「分子配向選択した光電子角度分布で探る分子光電離ダイナミクス」, 第 4 回原子分子光科学討論会 (調布) 6/8-9 (2007).
- 受賞
- 2008 年 9 月, 分子科学会奨励賞 (分子科学会) 受賞; 研究課題「気相分子についての軟 X 線分光手法の開発と光電離・光解離ダイナミクスの研究」
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 足立 純一 (ADACHI, Jun-ichi)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師
研究者番号: 10322629
- (2) 研究分担者
- なし

(3) 連携研究者

柳下 明 (YAGISHITA, Akira)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号：10322629

山崎 優一 (YAMAZAKI, Masakazu)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00533465

藤川 高志 (FUJIKAWA, Takashi)
千葉大学・大学院 融合科学研究科・教授
研究者番号：30114987