

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月25日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550025

研究課題名（和文） 気相分子の低速光電子回折の基礎過程

研究課題名（英文） Fundamental processes of low-kinetic-energy-photoelectron diffraction for gaseous 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）： 基本的な気相分子と軟 X 線との相互作用による内殻光電子の動的挙動の詳細を調べるため、分子座標系および解離反跳軸系での光電子角度分布を測定し、多重散乱理論による計算結果と比較した。放出された内殻光電子は隣接する原子により散乱を受け、その後方散乱強度は運動エネルギーに依存して大きく変化することが示された。また、分子座標系内殻光電子の角度分布形状は光電子直接波と散乱波との干渉により主に形成されていることを、計算機実験により示した。

研究成果の概要（英文）： We investigated core-level photoionization from the viewpoint that it can serve as a low-energy-photoelectron diffraction method. For typical and simple molecules in the gas phase, we measured the molecular frame photoelectron angular distributions and recoil frame photoelectron angular distributions using a coincidence technique. The results for CO molecules showed that the back-scattered intensities depend on the kinetic energy of the photoelectron, which can, in one of the simplest cases, be attributed to a mechanism that leads an extended X-ray absorption fine structure. We compared experimental results with calculations based on X-ray photoelectron diffraction theory and found that the angular distribution comes from the interference between the direct photoelectron wave and the scattered waves.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光電子回折・基本気相分子・軟 X 線放射光分光・内殻光電離

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る手法を開発・改良し、理解することである。そして、その分子科学への適用法を提案・実

証していくことである。

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 [J. B. West, in “*Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*”, edited by C.-Y. Ng (World Scientific, Singapore, 1991); V. McKoy, T. A. Carlson, and R. R. Lucchese, *J. Phys. Chem.* **88**, 3188 (1984).] 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た。

分子座標系において光電子角度分布を測定することにより、2 原子分子の光電離ダイナミクスの詳細が議論できることが示されてきていた。けれども、光電子の運動エネルギーが 30 eV を越える領域については、ほとんど実験的な研究が行われていなかった。そのような比較的運動エネルギーが高い領域では、光電子回折の基礎過程および広域 X 線吸収微細構造の起源と関連しているはずである。しかし、関連性を明確にするという観点からは研究が行われていなかった。

また、3 原子分子以上の多原子分子について、内殻光電子とその後に放出される断片化イオンの多重同時計測について、系統的な研究が行われていない状況にあった。特に、同時計測により得られる光電子角度分布が、分子座標系の角度分布を反映しているか否か、あるいは、分子座標系の光電子角度分布を得るために必要となる条件を明確にすることが望まれていた。

2. 研究の目的

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理解するため、これまでに開発・改良してきた、気相分子について分子座標系光電子角度分布 (MFPAD) あるいは解離反跳座標系光電子角度分布 (RFPAD) を測定する手法を用い、対象分子を拡張し、実験的に光電離ダイナミクスの詳細を明らかにする研究を継続する。そして、MFPAD は孤立分子の光電子回折像であるという観点から、電子の運動エネルギー (E_{kin}) が 50 eV 以上 500 eV 程度までの MFPAD を実験的に測定し、気相分子の光電子回折測定の基礎理論を検証するための測定装置を開発する。また、次世代放射光源の将来的な利用を視野に入れ、気相分子の時分割光電子回折像の測定の基礎技術を確立する。

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。コインシデンス運動量画像分光 (COVIS) 計測システムを所有しており、これと PF リングから得られる軟 X 線放射光を用いて、MFPAD あるいは RFPAD 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。また、比較的高い光電子運動エネルギー領域においても、典型的な小分子について、振動電子状態を分離して MFPAD および RFPAD 計測を行うことができるよう、減速レンズ付き角度分解電子飛行時間分析管 (AR-eTOF) の開発を進める。

また、光電子回折現象の計算に適した多重散乱理論に基いた計算を行い、これまでに得られている実験データの解析を進める。

(1) COVIS 装置について、多様な分子へと適用ができるように、改良・改善を進める。特に、真空実験槽内の電極表面に吸着し易い試料の測定においても、安定して高い電圧の印加が可能となるよう対策する。

(2) COVIS 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 RFPAD 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 測定を行う。光電子多重散乱理論に基づいた計算を行い、実験による MFPAD と比較して、その計算の適用可能性を検証する。そして、MFPAD 形状の起源について明らかにする。

(4) 並行して AR-eTOF の実装を進めることにより、別の装置で従来実現されていた振動分離条件における MFPAD の計数率に対して 4 倍程度の計数率を、比較的高い光電子運動エネルギー領域においても実現を目指す。

4. 研究成果

(1) 実験装置の改良・開発

10 kV まで得られる定電圧高圧電源を準備し、現有の COVIS 装置に高電圧が掛けられるよう改良を行ってきた。また、高電圧印加の妨げとなる装置電極の汚染に対して強化するため、電極表面に不活性金属を蒸着する改善を行った。この改良により、大きな運動エネルギー (240 eV 程度まで) を持って飛び出す光電離過程について RFPAD の測定が可能になった。これにより、基礎過程としての光電離ダイナミクスについて、より幅広い運動エネルギーを系統的に議論することが可能になった。また、RFPAD 測定を利用した応用研究として、将来的に時間分解分子構造決定実験を行うことを計画している。その

基礎となる、RFPAD が原子間の結合長の情報を直接反映している可能性について、検討できるようになってきた。

一方、振電準位を分離する高分解能でのMFPAD測定について、時間-デジタル変換器を準備し、測定システムの構築を進めることができた。しかし、測定のため必須である放射光シングルバンチモード運転が行われないうちになり、新たな実験要素である放射光同期軟 X 線パルスセレクターを開発する必要が生じた。これについては、他の研究資金により開発を開始することができた。軟 X 線放射光用のパルスセレクターの 1 号機を完成させることができた。減速レンズ付き電子飛行時間分析装置のための要素も大部分が準備でき、実証実験を行う準備を整えることができた。

(2) CO 分子の EXAFS 領域における MFPAD

異核 2 原子分子である CO 分子について、KE ~150 eV 程度までの MFPAD を測定し、その KE 依存性を実験的に明らかにした。特に、励起光の電気ベクトルと分子軸とが平行な状況に注目した。この配置において、後方散乱側の微分断面積強度は、強いエネルギー依存性を示し、測定したエネルギー領域で振動することがわかった。一方、前方散乱側の微分断面積は弱いながら依存性を示すこともわかった。多重散乱理論に基づく計算と比較すると、実験結果の後方散乱・前方散乱の断面積のエネルギー依存挙動の傾向が計算によりよく再現されることが示された。後方散乱は EXAFS 法と光電子回折との関係を再検討できた。これは、広域 X 線吸収微細構造の起源として知られている機構を、気相分子を例に実験的に実証した結果である。

(3) CO 分子の MFPAD の形状の起源

CO 分子の分子座標系光電子角度分布(MFPAD)の形状の起源について、多重散乱理論による計算の結果に基づき、特に KE = 150 eV の条件での結果に注目して、その詳細を解釈した。用いた計算の枠組みでは、1 中心展開ではなく、分子を構成する原子上に部分波が置かれた多中心の記述である。2 原子分子の内殻 MFPAD 形状は、基本的には、原子上の 1s 軌道からの局所的な遷移により生じた p 波が隣接する原子により散乱を受け、直接波と隣接原子に中心を持つ散乱波との干渉により記述されることが明確になった。励起光の電気ベクトルと分子軸とが平行である電離では、そのような仮想的な散乱について、2 回散乱まで取り入れることにより、全体的な形状をほぼ再現でき、一方、電気ベクトルと分子軸とが直交している電離では、1 回散乱までを含めるだけでほぼ充分である

ことがわかった。気相分子の内殻光電子回折現象の基礎過程を理解することができた。そして、より大きな分子にこの手法を適用したときに、過渡的な分子構造を最適化により導き出すための目処を付けることができた。

(4) CO₂ 分子の RFPAD 計測

光電子運動エネルギーが 50 eV 以上の領域について、D_{∞h} 点群に属する 3 原子分子の CO₂ 分子について、O⁺-CO⁺ の解離反跳軸が決める RFPAD を測定することができた。C 1s 光電離状態は、電子状態の対称性の低下は起こらないため、RFPAD も対称性の低下は起こらないと予想されていた。しかし、実際には、KE ~ 100 eV で強く異方性が現れ、その上下 10 eV にわたり異方性が見られることがわかった。低エネルギー側の場合と少し異なる点は、異方性が比較的広い運動エネルギーにわたり現れている点である。この異方性の起源として、光電離の際の瞬間的な幾何構造は、2 つの C-O 結合長が異なっている可能性があり、その結合長の違いが 2 つの C-O 結合の切断されやすさの違いに反映されていることが考えられる。現在、X 線光電子回折理論に基づく計算器実験を行い、さらに解析を進めている。

(5) 多原子分子の RFPAD

基本的な分子であるフッ化メタン分子系 CH_nF_m (n+m=4) および装置を汚染しやすい OCS 分子について、CO-VIS 装置を用いたコインシデンス測定を行い RFPAD の測定を開始した。現在、これらの分子については実験・解析を継続中である。

また、NO₂ 分子の RFPAD のデータ解析を進め、時間依存密度汎関数法による理論計算研究グループと協力し論文としてまとめた。

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 7 件)

- ① Misato KAZAMA, Jun-ichi ADACHI, 他 3 名, Takashi FUJIKAWA, Akira YAGISHITA, Multiple-scattering calculations for 1s photoelectron angular distributions from single oriented molecules in the energy region above 50 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 535-545 (2012) 査読有。
- ② Jun-ichi ADACHI, 他 5 名, C 1s photoelectron angular distributions from fixed-in-space CO molecules in the high energy continuum ≥ 50 eV, *J. Phys.* **B 45**, 194007 (8pp) (2012) 査読有。
- ③ Recoil frame photoelectron angular distributions in core O 1s ionization of H₂CO,

- Mauro STENER, 他 3 名, Jun-ichi ADACHI, Akira YAGISHITA, *J. Phys. B* **45**, 194004 (9pp) (2012) 査読有.
- ④ O 1s photoionization dynamics in oriented NO₂, Mauro STENER, 他 2 名, Jun-ichi ADACHI, Akira YAGISHITA, *J. Chem. Phys.* **133**, 184305 (11pp) (2011) 査読有.
- ⑤ Theoretical study of x-ray photoelectron diffraction for fixed-in-space CO molecules, Misato KAZAMA, Jun-ichi ADACHI, 他 3 名, *Chem. Phys.* **373**, 261-266 (2010) 査読有.
- ⑥ Photoemission dynamics in the molecular frame, YAGISHITA Akira, ADACHI Jun-ichi, YAMAZAKI Masakazu, *J. Phys. Conf. Ser.* **212**, 012010 (6pp) (2010) 査読有.
- ⑦ 解説「分子座標系で観測する孤立自由分子の光電離ダイナミクス」, 足立純一, 柳下明, 日本物理学会誌 **65** 巻, 416-424 (2010) 査読有.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 足立純一, 気相分子の内殻光電離の基礎過程: X 線光電子回折像の測定, 第 240 回 X 線分析研究懇談会 (招待講演) 2011 年 12 月 2 日, 名古屋大学グリーンサロン東山 (愛知県)
- ② ADACHI Jun-ichi, Core-level photoelectron angular distributions for fixed-in-space CO and CO₂ molecules with a kinetic energy of up to 150 eV, TMU Research Program “Ion Storage Research Network for Molecular Science” and ISAS Workshop on Atomic and Molecular Processes in Space, 2012 年 2 月 3 日, 首都大学東京国際交流会館 (東京都).
- ③ ADACHI Jun-ichi, Invited: Photoelectron diffractions of 1s electrons for fixed-in-space molecules, ADACHI Jun-ichi, 5th Asia Oceania Forum on Synchrotron Radiation Research July 5-8 (2010), POSCO International Center, Pohang (韓国).
- ④ ADACHI Jun-ichi, KAZAMA Misato (他 4 名) C 1s photoelectron angular distributions from fixed-in-space CO₂ and OCS molecules with kinetic energy of above 50 eV, 37th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, July 11-16 (2010) Univ. of British Columbia, Vancouver (Canada).

[図書] (計 1 件)

- ① 足立純一, 彦坂泰正 (共同執筆), 『放射光ユーザーのための検出器ガイド - 原理と使い方』(講談社サイエンティフィック, 2011), 第 11 章; p.122-138.

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

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