

## 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5月15日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22244051

研究課題名（和文） 気相配向分子の光電子回折法の開発

研究課題名（英文） Development of photoelectron diffraction of single oriented molecules

研究代表者

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：80157966

研究成果の概要（和文）：さまざまな分子について系統的に配向分子からの1s光電子の角度分布（光電子回折像）を測定し、運動エネルギーが $\sim 100\text{eV}$ 以上の光電子回折像の測定結果は、多重散乱光電子回折理論（MS-PhD）の計算結果で精度良く再現できることを発見した。この結果に基づき、分子構造（結合距離と結合角）をパラメータとしたMS-PhD計算でランダムに複数の光電子回折像を計算し、その中から実験結果を最も良く再現するパラメータを探索する新たな分子構造決定法を開発した。高強度レーザー電場による分子配向制御技術を導入した、「配向分子サンプル」+「光電子の運動量画像測定」の新たな実験スキームを構築した。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new molecular structure determination method, based on multiple-scattering x-ray photoelectron diffraction (XPD) calculations. This method has been applied to our XPD data of several molecules having different equilibrium geometries. Then, it has been confirmed that by our method the parameters of molecular structure can be determined. We have constructed a new experimental scheme, which consists of a photoelectron velocity map imaging spectrometer and sample gas of oriented molecules. The molecular orientation was controlled by the strong laser field.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費       | 合計         |
|--------|------------|------------|------------|
| 2010年度 | 21,400,000 | 6,420,000  | 27,820,000 |
| 2011年度 | 9,400,000  | 2,820,000  | 12,220,000 |
| 2012年度 | 5,300,000  | 1,590,000  | 6,890,000  |
| 年度     |            |            |            |
| 年度     |            |            |            |
| 総計     | 36,100,000 | 10,830,000 | 46,930,000 |

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

キーワード：配向分子、光電子回折法、運動量画像測定、分子構造解析、干渉効果

### 1. 研究開始当初の背景

柳下らは、ランダムに配向した気相 $\text{N}_2$ 分子の内殻光電離過程において、角度分解解離 $\text{N}^+$ イオンと角度分解 $\text{N}1s$ 光電子の検出に同時計測法を適用して、分子の形と分子構造に由来する直接的な情報を反映した分子座標系における光電子の角度分布（光電子回折像）の測定に世界で初めて成功した。だが、

これらの研究の対象は、すべて小さな直線分子（主として2原子分子）に限られていた。柳下らが光電子回折像の測定を屈曲 $\text{H}_2\text{O}$ 分子に展開するまでに、実に14年間の長い歳月が費やされた。このボトルネックは、直線分子の場合と比較して、非直線分子の場合は、全ての解離イオンを光電子と同時に検出する効率が極端に低くなることによる。したが

って、同時計測法を採用する限り、分子座標系で観測する光電離ダイナミクスの研究対象は、直線分子あるいは原子数の少ない非直線分子に限定されてしまう。この限界を打破するためには、配向させた分子をサンプルとしなければならない。そこで、高強度レーザー電場による分子配向制御技術を導入して、「配向分子サンプル」+「光電子の運動量画像測定」の新たな実験スキームにより、分子座標系で観測する光電離ダイナミクス研究の新たな展開にチャレンジするという着想に至った。

## 2. 研究の目的

分子の内殻軌道は原子核の近くに局在しているため、内殻光電離ダイナミクスは、特定の原子から放出された光電子の分子内電子散乱と見なせる。したがって、低エネルギー領域および高エネルギー領域で支配的となる散乱現象が内殻光電離ダイナミクスのキーとなる。

光電子の運動エネルギー（ $\sim 10\text{eV}$ ）の領域：特定の原子から放出された光電子は分子内の周辺原子で何回も散乱され、ある短い時間分子内に留まった後に、分子から遠ざかる（形状共鳴）。低エネルギー領域では、非直線分子を対象として、この形状共鳴のダイナミクスにおよぼす分子の形と分子の構造の効果を解明する。

光電子の運動エネルギー（ $\sim 100\text{eV}$ 以上）の領域：高エネルギー領域では、原子による散乱断面積が小さくなるために多重散乱の効果は小さくなり形状共鳴は現れず、分子内電子散乱は周辺原子による一回散乱が支配的になる。この場合の散乱過程は単純なため、分子の結合角と結合距離をパラメータとして、計算結果を実験結果に最適化することを可能にした。本研究では、この光電子回折像による分子構造解析法を確立したものにす。

## 3. 研究の方法

静電場と高強度レーザー電場の併用による分子配向制御技術を導入した、「配向分子サンプル」+「光電子の運動量画像測定」の新たな実験スキームを構築する。そして、同時計測法では不可能であった比較的大きな分子を対象とした、分子座標系における光電子の角度分布（光電子回折像）測定を実現する。ここで得られた、分子の形と分子構造に由来する直接的な情報を反映した配向分子の光電子回折像を時間依存密度汎関数理論および光電子回折理論の結果と比較し、光電離ダイナミクスを解明する。

すなわち、低エネルギー領域の光電子回折像からは、形状共鳴のダイナミクスにおよぼす分子の形と分子の構造の効果を解明す

る。また、分子内の一回の電子散乱が支配的となる高エネルギー領域の光電子回折像の測定結果を指針として、光電子回折理論計算の中の分子構造パラメータ（結合角と結合距離）を最適化する新たな分子構造決定法を開拓する。

## 4. 研究成果

(1) YAG レーザーと EUV 自由電子レーザーの同期実験：

EUV 自由電子レーザーがある理化学研究所播磨研究所に、本研究で整備した光電子の運動量画像測定装置を持ち込み、 $\text{CS}_2$  分子をサンプルとして、YAG レーザーと EUV 自由電子レーザーの同期実験を実施した。この実験では、YAG レーザーの集光が不十分だったため、YAG レーザーでランダムな方向を向いた  $\text{CS}_2$  分子の配向を制御することは出来なかった。しかし、EUV 自由電子レーザーの2光子過程により生成した、励起状態の配向した  $\text{CS}_2^+$  分子イオンを YAG レーザーでイオン化することによって生じる低エネルギー光電子の運動量画像を測定することに成功した(図1参照)。このことにより、本研究の目的であった「配向分子サンプル」+「光電子の運動量画像測定」の新たな実験スキームの構築の完成が実証できた。

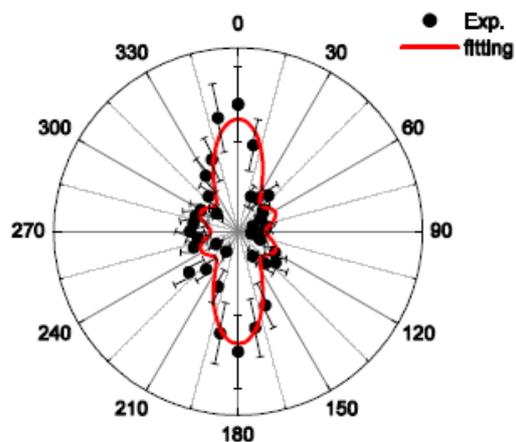


図1 垂直方向 ( $0^\circ - 180^\circ$ ) に配向した励起  $\text{CS}_2^+$  分子イオンの YAG レーザーのイオン化により放出された光電子の角度分布

(2) 分子構造決定法の開発：

$\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{BF}_3$  および  $\text{CH}_3\text{F}$  のサンプル分子に対して、放射光軟 X 線を用いた同時計測法により、光電子の高エネルギー領域 ( $\sim 100\text{eV}$  以上) で測定した単一配向分子からの  $\text{C}1s$ ,  $\text{N}1s$ ,  $\text{B}1s$  および  $\text{F}1s$  光電子回折像に、多重散乱 X 線光電子回折理論計算をベースとした、本研究で独自に開発した分子構造パラメータ最適化法を適用した。その結果、本研究で開発した分子構造パラメータ最適化法によ

り、これらのいろいろな形の分子にたいして、結合長に関しては  $0.1 \text{ \AA}$  以下・結合角に関しては  $10^\circ$  以下の精度で分子構造を決定できることを明らかにした。すなわち、新たな光電子回折法（分子構造決定法）の開発に成功した。

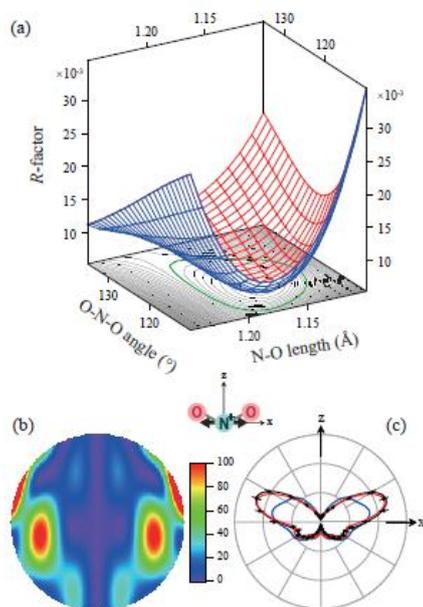


図 2 (a) 結合距離と結合角をパラメータとした残差の二次元マップ  
(b)N1s 光電子回折像の二次元図  
(c)N1s 光電子回折像の極角分布

図 2 に、 $\text{NO}_2$  分子のエネルギー  $90\text{eV}$  の N1s 光電子の回折像にパラメータ最適化法を適用して、最安定な分子構造を決めた一例を示す。計算値と実験値の残差を三次元的に表した図 2 (a) には極小の最適解が明確に現れている。図 2 (b) は、極小を与える最適構造パラメータで計算した光電子回折像を分子面に投影した二次元画像。図 2 (c) は、その極角分布を実験値とともに示してある（一致が悪いものは、最大の残差で計算したもの）。図 2 (a) からわかるように、 $\text{NO}_2$  分子の結合長については約  $0.1 \text{ \AA}$ 、そして結合角については約  $10^\circ$  の誤差範囲で分子構造が決められている。

本研究によって達成されたこれらの成果により、フェムト秒分子ダイナミクス研究のツールとして期待される「超高速光電子回折法」：XFEL のシングル・ショットで単一配向分子の光電子回折像を測定する超高速光電子回折法、さらには超高速分子イメージングによる光化学反応の応用研究の実現性が格段に高まった。

## 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 10 件）

- ① T. Mizuno, J. Adachi, M. Kazama, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, Angular Correlation Between B K-VV Auger Electrons of  $\text{BF}_3$  Molecules and Coincident Fragment Ions: Manifestation of the Difference Between the Angular Correlation and Molecular Frame Auger Electron Angular Distribution, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, 110 巻, 2013, 043001-1 – 043001-5  
DOI:10.1103/PhysRevLett.110.043001
- ② M. Kazama, H. Shinotsuka, T. Fujikawa, M. Stener, P. Decleva, J. Adachi, T. Mizuno, and A. Yagishita, Multiple-scattering calculations for 1s photoelectron angular distributions from single oriented molecules in the energy region above 50eV, *J. Electron Spectrosc. And Relat. Phenom.*, 査読有, 185 巻, 2012, 535 – 545  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2012.10.009>
- ③ J. Adachi, M. Kazama, T. Teramoto, N. Miyauchi, T. Mizuno, M. Yamazaki, T. Fujikawa, and A. Yagishita, C 1s photoelectron angular distributions from fixed-in-space CO molecules in the high-energy continuum  $\geq 50\text{eV}$ , *J. Phys. B*, 査読有, 45 巻, 2012, 194007 – 119400-8  
DOI:10.1088/0953-4075/45/19/194007
- ④ T. Mizuno, J. Adachi, N. Miyauchi, M. Kazama, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, Recoil frame photoelectron angular distributions of  $\text{BF}_3$ : A sensitive probe of the shape resonance in the F 1s continuum, *J. Chem. Phys.*, 査読有, 136 巻, 2012, 074305-1 – 074305-11  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3687006>
- ⑤ M. Yamazaki, J. Adachi, Y. Kimura, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, N 1s photoelectron angular distributions from fixed-in-space  $\text{NO}_2$  molecules: Stereodynamics and symmetry considerations, 査読有, 133 巻, 2010, 164301-1 – 164301-9  
DOI:10.1063/1.3505549

〔学会発表〕（計 19 件）

- ① A. Yagishita, Photoelectron Diffraction

- from Single Oriented Molecules, CC3DMR 2013 (invited talk), 2013年6月5-7日, Jeju Island, South Korea
- ② A. Yagishita, Interatomic resonance Auger in core-level photoemission from small molecules, 50 Years of Atomic Physics with Synchrotron Radiation (invited talk), 2013年6月18日, NIST, Gaithersburg, MD, USA
- ③ A. Yagishita, Physics on photoemission from oriented molecules: past, present, and future, 第29回化学反応討論会(招待講演)、2013年6月5-7日、東北大学
- ④ A. Yagishita, Molecular frame photoelectron angular distributions as a structural probe of single molecules, Gordon Research Conference: Photons, Photoionization & Photodetachment (invited talk), 2012年2月12-17日, Galveston, TX, USA
- ⑤ M. Kazama, Application of photoelectron diffraction theory to ultrafast molecular dynamics, International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization & Related Topics (invited talk), 2011年8月4-6日, Dublin, Ireland,

[その他]

ホームページ : <http://molecule.kek.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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 : 80157966

### (2) 研究分担者

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

### (3) 連携研究者

藤川 高志 (FUJIKAWA TAKASHI)

千葉大学・融合科学研究科・教授  
研究者番号 : 30114987