

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19340114

研究課題名 (和文) 分子の内殻光電離ダイナミクスの基礎研究

研究課題名 (英文) Basic study of molecular photoionization dynamics

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)：

本研究では、多重同時計測運動量画像分光器を駆使して、配向分子からの光電子の角度分布測定をおこなった。そして、光電離過程を記述する遷移行列要素の決定・フェムト秒タイムスケールの光分子反応・原子間共鳴光電子放出・局在した内殻空孔の観測など内殻光電離ダイナミクスに関する基礎過程を明らかにした。さらには、単一配向屈曲分子からの光電子回折像の測定に成功し、単一分子の光電子回折法への新たな展開への指針を与えた。

研究成果の概要 (英文)：

In this project, we have measured photoelectron angular distributions from fixed-in-space molecules using a multi-coincidence velocity map imaging spectrometer. Based on the photoelectron angular distributions, we have made molecular photoionization dynamics clear; determination of electric dipole matrix elements, photon-induced molecular reaction, interatomic resonant photoemission, and observation of core-hole localization. The photoelectron angular distributions of a single bent molecule have been also measured for the first time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	11,400,000	3,420,000	14,820,000

研究分野：基礎光化学物理

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：内殻光電離ダイナミクス、多重同時計測運動量画像分光器、配向分子、光電子の角度分布、原子間共鳴光電子、局在した内殻空孔、光電子回折

これらの角度分布の実験結果から、光電離過程を記述する電気双極子遷移行列要素の振幅と位相差をユニークに決定した(完全実験)。

一例として、図2に本研究で決定したCO₂分子のC1s光電離過程における電気双極子遷移行列要素の振幅と位相差を示す。

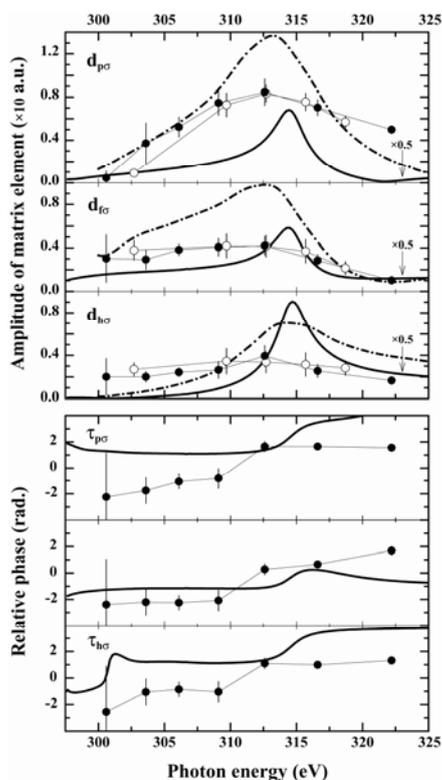


図2. 遷移行列要素の振幅と位相差
実線: TDDFT 計算、一点鎖線: HF 計算

遷移行列要素は部分波の角運動量の固有値ごとに表している。位相差は部分波のそれぞれの角運動量成分の位相と $p\pi$ 部分波の位相の差である。図2に示したエネルギー領域では、分子のポテンシャル形状に由来する光吸収断面積の増大(形状共鳴)が現れるが、それは $p\sigma$ 部分波の遷移行列要素の増大として現れることが初めて明らかにされた。

一方、Time-dependent Density Functional Theory (TDDFT)およびHartree-Fock (HF)の計算結果では、すべての遷移行列要素に共鳴増大が現れている。また、両者の理論結果は、遷移行列要素に現れる共鳴増大の強度および共鳴幅に関して、実験結果を再現するもの

ではない。現状では、CO₂分子のような単純な分子でさえ、理論計算の精度はこの程度である。本研究成果は、理論計算の発展を促すものとなった。

(2) 単一分子の光反応ダイナミクス

多重同時計測運動量画像分光法により、光電子が飛び出す瞬間の分子の対称性を直接観測に成功した。

一例として、図3に配向C₂H₂分子からのC1s光電子の角度分布を示す。C1sを光電離

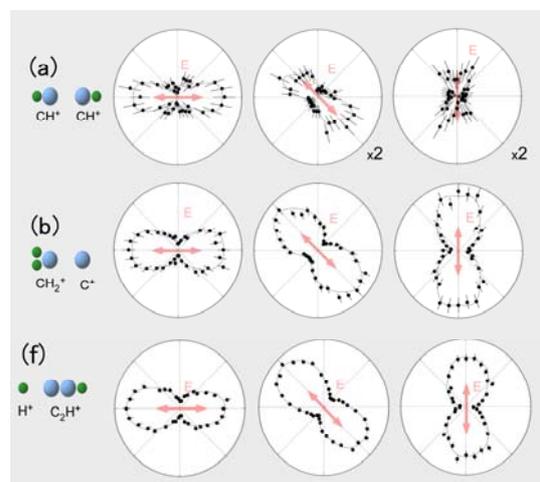


図3. 配向C₂H₂分子のC1s光電子の角度分布

した後に、オーグメント崩壊が起こり多価の分子イオンが生成される。多価のC₂H₂分子イオンはさまざまなチャンネルに解離するが、図3は、二価のC₂H₂分子イオンの二体解離チャンネルのC1s光電子の角度分布である。この図から分かるように、フェムト秒の時間スケールのダイナミカルな分子の対称性の低下を反映してC1s光電子の角度分布のパターンが著しく変化することを発見した。

(3) 原子間共鳴光電子放出

異なる原子から成る異核分子では、重い原子の内殻を励起すると、軽い原子の内殻電子が重い原子の内殻空孔に移り、その時の余剰エネルギーで励起電子が電離される過程(原子間共鳴光電子放出)がある。このような過程

は、凝縮系では良く研究されていたが、孤立自由分子については原子間共鳴光電子放出の直接的な観測例は無かった。本研究で、初めてN₂分子の原子間共鳴光電子を測定することに成功した(図4. 参照)。

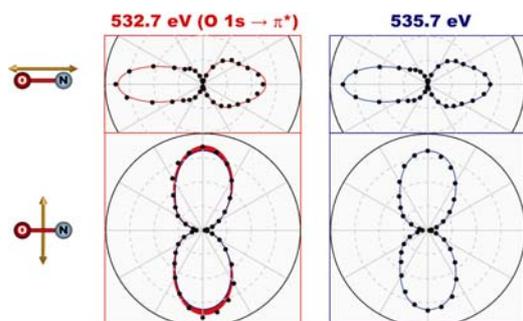


図4. 配向N₂分子のN1s光電子の角度分布

非共鳴のエネルギー(535.7eV)では共鳴の効果は無く(右の上下図)、N1sの光電子だけの観測となる。また、共鳴遷移(532.7eV)は01s- π なので、電気ベクトルと分子軸が平行な配置(左の上図)では、共鳴の効果は無く、N1sの光電子だけとなる。ところが、電気ベクトルと分子軸が垂直な配置(左の下図)では、N1sの光電子の強度に共鳴の効果が含まれている。そこで、平行配置の角度分布で光電子の強度を規格化して、垂直配置の角度分布の差(左の下図の赤い部分の面積)から原子間共鳴光電子放出の確率を定量的に評価した。そして、原子間共鳴光電子放出により、N1sの光電子の強度が~5%増加することを明らかにした。

(4) Ne₂二量体の内殻光電離ダイナミクス
Ne₂二量体では、二つのNe原子の価電子間の相互作用は極めて弱いので、光電離で生成した1s軌道に空孔を持つNe原子のサイトでオージェ崩壊が起こる。それで、局在した内殻空孔の直接観測を目的として、配向Ne₂二量体からのNe1s光電子の角度分布を測定した。図5に、Ne⁺-Ne²⁺およびNe⁺-Ne⁺とNe1s光電子の三重同時計測で得られた光電子の角度分布を

示す。図からわかるように、内殻空孔の局在を反映して、Ne⁺-Ne²⁺のチャンネルの光電子の角度分布は反転対称性が失われている。一方、Ne⁺-Ne⁺のチャンネルでは、光電離で生成した1s軌道の空孔がどちらのNe原子に生じたのか区別ができない。その結果、このチャンネルでは、光電子の角度分布は反転対称性が保たれている。この結果は、配向分子からの光電子の角度分布測定は観測問題にも有用なツールであることを証明したものである。

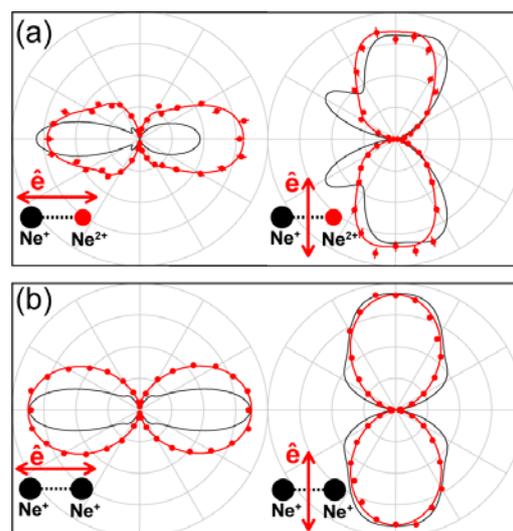


図5. Ne₂二量体のNe1s光電子の角度分布

(5) 屈曲分子の光電子の角度分布

多重同時計測による配向分子からの光電子の角度分布測定は、直線分子に限られていた。この理由は、屈曲分子になると解離イオンの同時計測率が直線分子のそれと比較して著しく低くなることによる。この困難を克服して、O⁺-H⁺-H⁺と01s光電子の四重同時計測により、配向H₂O分子からの01s光電子の角度分布測定を世界で初めて実現した。その結果を図6に示す。

分子軸と偏光ベクトルの相対配置の違いにより、01s光電子の角度分布の形が著しく変わる様子が良くわかる。これは、相対配置の選択により、光電子の波動関数の対称性が選択則で許されるものに限定されるため

ある。この結果は、単一屈曲分子の光電子の三次元回折像を測定した初めてのものである。この研究がトリガーとなって、光電子の三次元回折像から、分子構造を決定する新たな光電子回折法の展開が始まった。すなわち、この研究成果は、新たな研究のマイルストーンとなる極めて重要なものである。

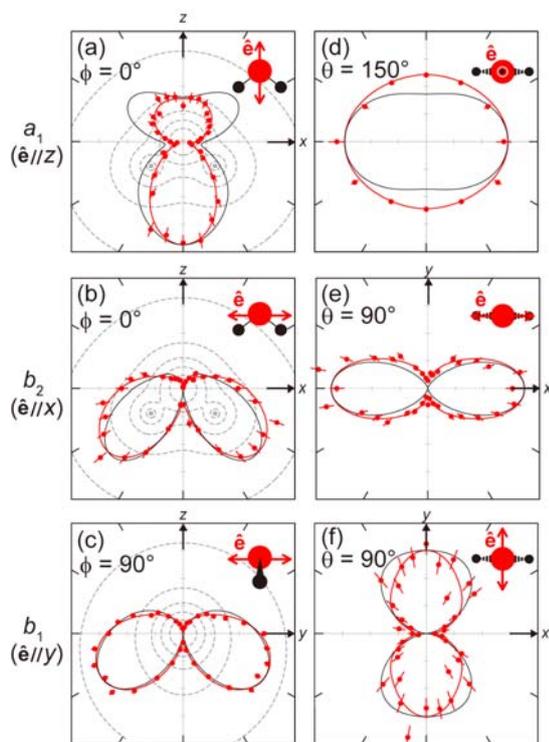


図 6. H_2O 分子の01s光電子の角度分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件) 全て査読有

- ① 足立純一、柳下明、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、65巻、2010、6月号に掲載の予定。
- ② M. Kazama, J. Adachi, H. Shinotsuka, M. Yamazaki, Y. Ohori, A. Yagishita and T. Fujikawa, Theoretical study of x-ray photoelectron diffraction for fixed-in-space CO molecules, Chem. Phys., accepted.
- ③ A. Yagishita, J. Adachi and M. Yamazaki, Photoionization dynamics in the molecular frame, J. Phys.: Conference Series, **212**, 2010, 012010-1-6.
- ④ J. Adachi, M. Yamazaki, M. Kazama, Y. Ohori, T. Teramoto, Y. Kimura, A. Yagishita and T. Fujikawa, Low kinetic

energy photoelectron diffraction for C 1s electrons of free CO molecules in the EXAFS region, J. Phys.: Conference Series, **190**, 2009, 012049-1-4.

- ⑤ M. Kazama, H. Shinotsuka, M. Yamazaki, J. Adachi, A. Yagishita and T. Fujikawa, Theoretical study of focusing and double slit effects in x-ray photoelectron diffraction, J. Phys.: Conference Series, **190**, 2009, 012048-1-4.
- ⑥ A. Sugishima, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, J. Adachi, Y. Kimura, M. Yamazaki and A. Yagishita, Dissociation dynamics of C_6H_6 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ molecules following carbon 1s and fluorine 1s photoionization studied by three-dimensional momentum imaging method, J. Chem. Phys., **131**, 2009, 114309-1-6.
- ⑦ M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, M. Stener and P. Decleva, 3D mapping of photoemission from a single oriented H_2O molecule, J. Phys. B, **42**, 2009, 051001-1-5.
- 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 Dimers, Phys. Rev. Lett., **101**, 2008, 043004-1-4.
- ⑨ T. Teramoto, J. Adachi, M. Yamazaki, K. Yamanouchi, M. Stener, P. Decleva and A. Yagishita, Extensive study on the C 1s photoionization of CS_2 molecules by multi-coincidence velocity-map imaging spectroscopy, J. Phys. B, **40**, 2007, 4033-4046.
- ⑩ J. Adachi, K. Hosaka, T. Teramoto, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi and A. Yagishita, Photoelectron - photoion momentum spectroscopy as a direct probe of the core-hole localization in C 1s photoionization of C_2H_2 , J. Phys. B, **40**, 2007, F285-F291.
- 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: C 1s photoionization in CO_2 molecules, J. Phys. B, **40**, 2007, F241-F250.
- ⑫ M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto and A. Yagishita, Experimental evidence of

interatomic resonant Auger electron emission from fixed-in-space NO molecules, J. Phys. B, **40**, 2007, F207-F213.

- ⑬ J. Adachi, K. Ito, H. Yoshii, M. Yamazaki, A. Yagishita, M. Stener, and P. Declewa, Site-specific photoemission dynamics of N₂O molecules probed by fixed-molecule core-level photoelectron angular distribution, J. Phys. B, **40**, 2007, 29-47.

[学会発表] (計 3 2 件)

- ① A. Yagishita, Photoemission dynamics in the molecular frame, International Symposium on (e, 2e), Double Photoionization and Related Topics & 15th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collision, 30 July- 1 August, 2009, Kentucky.
- ② J. Adachi, Interference and Scattering of Photoelectron Partial Waves in Core Level Photoionization: Photoelectron Angular Distributions in Coincidence Measurements of Photoelectrons and Photoions, The 13th East Asian Workshop on Chemical Reactions, 17-21 March, 2009, 台北.
- ③ A. Yagishita, Photoionization dynamics in the molecular frame, The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, 24-28 November, 2009, Perth.
- ④ M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto and A. Yagishita, Interatomic resonant Auger electron emission from fixed-in-space NO molecules, International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collision, 1-4 August, 2007, Königstein.

[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：8 0 1 5 7 9 6 6

(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：1 0 3 2 2 6 2 9

(3) 研究協力者

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：0 0 5 3 3 4 6 5