

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2015

課題番号：23750029

研究課題名(和文)内殻軌道から2つの電子が電離した分子に関する理論的研究

研究課題名(英文)Theoretical study on molecular double core hole state

研究代表者

田代 基慶 (TASHIRO, Motomichi)

国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究機構・研究員

研究者番号：10447914

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：現在世界各地でX線自由電子レーザー施設(XFEL)が建設・稼働中であり、蛋白質構造解析や化学反応中間体解析など多分野での応用が期待されている。XFELでは非常に強い強度のX線パルス光を発生させることができるため、物質の新規な状態も発見されつつある。分子の内殻軌道から2つの電子が電離した状態(二重内殻イオン化状態)もその1つで、分析技術としての応用の可能性もあって関心が高まっている。本研究において我々は分子の二重内殻イオン化状態に関する理論的研究を行い、電離エネルギーと分子種・電離サイト周辺環境の関係、光電子スペクトルに見られるサテライト状態の特徴、Auger崩壊の詳細な様子を明らかにした。

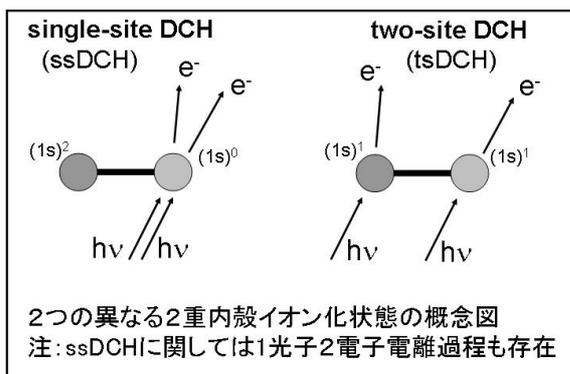
研究成果の概要(英文)：Currently, several X-ray free electron laser (XFEL) facilities are being constructed in the world, and some of them are already in use, e.g., in Japan and US. They are expected to be powerful tool in analyzing protein structures, transient intermediates in chemical reactions and so on. Using XFEL, we can create novel double core-hole (DCH) vacancy state, two inner-shell electron ionized state, in molecule, which has been difficult to create and detect in conventional experiment. Although the DCH states have been detected for several molecules, their basic properties are not understood well. I have performed theoretical studies on molecular DCH states, e.g., relation between ionization energies of DCH states and their molecular environment, satellite states in photoelectron spectra of DCH formation, analysis of Auger decay of DCH states.

研究分野：理論化学

キーワード：量子化学 原子分子物理 放射光 X線光電子分光 オージェ電子分光 内殻電離

1. 研究開始当初の背景

近年、分子の内殻軌道から2つの電子が電離した状態、2重内殻イオン化状態に対する関心が高まっている。分子の2重内殻イオン化状態はこれまで見つかっていなかったが、X線自由電子レーザー(アメリカ・SLAC)が稼動するようになったこと、放射光実験で精密な電子多重コインシデンス計測が可能になったことなどの理由で、最近になって検出できるようになった。X線自由電子レーザーを用いた実験ではN₂の同一1s軌道から2つの電子が電離した状態が検出され、放射光を用いた実験でもNH₃やCH₄、O₂やCOなどの同一1s軌道に由来する2重内殻イオン化状態が計測されている。我々やCederbaumらの理論研究によると、2重内殻イオン化エネルギーは1電子内殻イオン化エネルギーよりも電離サイト近辺の環境に敏感であり、分析技術としての利用も期待される。



分子の内殻軌道から2つの電子が電離した状態、2重内殻イオン化状態については2つの異なる状態が存在する。1つは、同一の内殻軌道から2つの電子が電離した状態(single-site Double Core-Hole state: ssDCH)、もう1つは異なる2つの内殻軌道(異なる原子の内殻軌道)から1つずつ電子が電離した状態(two-site Double Core-Hole state: tsDCH)である(上図)。tsDCH状態は2光子逐次イオン化でのみ生成可能で、10fs以下の非常に短いX線パルス光を必要とする。これまでの実験ではssDCH状態のみが検出されているが、今後の短パルスX線自由電子

レーザーを用いた実験ではtsDCH状態の生成も期待されている。

2. 研究の目的

我々は分子の2重内殻イオン化状態について、本研究課題開始以前より理論計算による研究を行ってきた。特に、多数の小分子についてssDCH, tsDCH状態を決定し、2重内殻イオン化エネルギーが電離サイト周囲の環境からどのように影響を受けるのかを明らかにした。また、閉殻分子と開殻分子での電子状態数の違いなども予測した。さらに、実験グループと共同でNH₃やCH₄の2重内殻イオン化状態のAuger崩壊によって生じる3価・4価陽イオン状態の特定を行った。本研究課題は、これらの研究をさらに発展させるものである。これまで我々は最もエネルギーの低い二重内殻イオン化状態に注目し、イオン化エネルギーの分子種依存性などを議論してきた。これらは2重内殻イオン化状態に関する基礎的な情報ではあるが、他の多くの事柄が未だに手付かずのままである。本課題では2重内殻イオン化状態の生成・崩壊に関与する素過程を明らかにし、将来的な分析手法としての利用可能性などを議論する。

3. 研究の方法

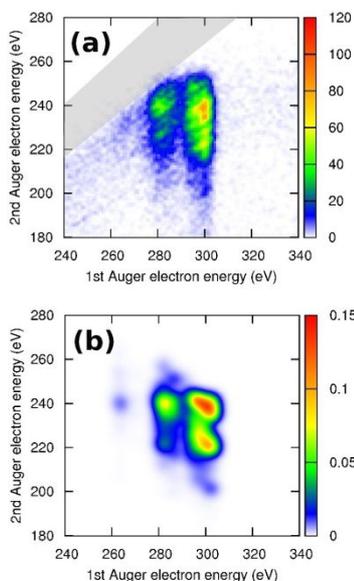
本課題では電子状態計算や電子散乱の理論手法を用いて、サテライト状態や2重内殻励起状態の特徴付け、Auger崩壊に関与する電子状態の特定・(相対)遷移率の計算などを行った。主要な電子状態計算は既存の量子化学計算プログラムを利用したが、Auger崩壊スペクトル計算などでは我々がこれまで開発してきた手法を利用している。

4. 研究成果

Auger崩壊

本研究では二重内殻空孔状態に由来するAuger崩壊スペクトルを理論的に再現する計算手法を開発し、多くの実験結果を説明することが可能となった。二重内殻空孔状態の

Auger 崩壊では、二段階で Auger 崩壊が進行し、それぞれの崩壊に由来する成分がスペクトルに現れる。本研究では ssDCH の場合と tsDCH の場合とで、2つの成分の現れる領域が異なることを明らかにした。また、ssDCH 由来の Auger スペクトルでは2つの成分が分離して現れ、その情報を用いて Auger 崩壊に関与する電子状態に関する知見を得ることが可能となることを示した。実験との関係では、異なる内殻軌道から1つずつ電子が電離した状態(tsDCH)が XFEL によって初めて生成・測定されたが、その Auger スペクトルの理論的説明に貢献している(発表論文 13)。一方で、理論と計算結果がそれほど一致しない部分も存在する。その点についての研究も行い、分子の核運動が原因ではないかとする議論を行った(発表論文 8)。



C₂H₂ 二重内殻イオン化状態(C1s⁰)の二次元 Auger 電子スペクトル。(a) シンクロトロン放射光・4 電子コインシデンスによる実験

X 線発光による崩壊

分子の二重内殻空孔状態は Auger 崩壊以外にも、X 線発光による崩壊が想定される。しかし、これまでそのような崩壊が発生する X 線スペクトルの理論予想・解析はほとんど行われて来なかった。本研究では X 線発光によるスペクトルの特徴を議論し、Auger 崩壊との

違いを明らかにした。

サテライトスペクトル

X 線光電子スペクトルには内殻電離の基本的な電子配置に対応するピークと共に、価電子軌道の電子が非占有軌道に励起して出来るサテライト状態に対応するピークが現れる。分子二重内殻空孔状態についても同様のサテライト状態が見られるが、配置の同定は出来ていなかった。本研究では CO や N₂ の二重内殻空孔状態生成に伴うサテライト状態の電子状態計算を行い、実験の光電子スペクトルの再現を試みた(発表論文 10)。

二重内殻空孔状態と空孔周辺の環境の関係

内殻空孔が生成に伴う緩和エネルギーは一重・二重内殻空孔状態ともに存在する。二重内殻空孔状態に伴う緩和エネルギーは、1重内殻空孔生成の緩和エネルギーの和にはなっておらず、残差が伴っている。この残差、原子間緩和エネルギー(IRE)は電離サイト周辺の分子環境に大きく依存しているが、本研究では炭素鎖を対象として IRE を計算し、鎖長・結合様式などの依存性を調べた(発表論文 9)。

1 電子内殻空孔に比べて、tsDCH 型の内殻二重空孔生成に伴う原子間緩和エネルギーは電離サイト周囲の環境に対する鋭敏性が大きい。本研究では、この原子間緩和エネルギーが分子種によってどのように異なるかに着目し計算を行った。特に分極可能な部位を持つ分子において、分極部位の種類・大きさ・分子内における配置などの依存性を系統的に調査した(発表論文 6)。

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 13 件)

(1) “Double core hole spectroscopy with synchrotron radiation”, F. Penent, M. Nakano, M Tashiro, T.P. Grozdanov, M. Zitnik, K. Bucar, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, I.H. Suzuki, N. Berrah, A.H. Wuosmaa, T. Kaneyasu, K. Ito, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **204** 303-312 (2015 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.06.015>

(2) “Molecular Single Photon Double K-shell Ionization”, F. Penent, M. Nakano, M Tashiro, T.P. Grozdanov, M. Zitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, I.H. Suzuki, N. Kouchi, K. Ito, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **196** 38-42 (2014 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2013.10.002>

(3) “Single site double core level ionisation of OCS”, L. Hedin, M. Tashiro, P. Linusson, J.H.D. Eland, M. Ehara, K. Ueda, V. Zhaunerchyk, L. Karlsson, R. Feifel, Chemical Physics **439** 111-116 (2014 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.05.012>

(4) “Iodine molecule for neutrino mass spectroscopy: ab initio calculation of spectral rate”, Motomichi Tashiro, Masahiro Ehara, Susumu Kuma, Yuki Miyamoto, Noboru Sasao, Satoshi Uetake, Motohiko Yoshimura, Progress of Theoretical and Experimental Physics 013B02 (2014 年) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1093/ptep/ptt118>

(5) “N1s and O1s double ionization of the NO and N₂O molecules”, L. Hedin, M. Tashiro, P. Linusson, J.H.D. Eland, M. Ehara, K. Ueda, V. Zhaunerchyk, L. Karlsson, K. Pernest, R. Feifel, Journal of Chemical Physics **140** 論文番号 044309 (2014 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4853655>

(6) “Polarization and site dependence of interatomic relaxation effects in double core hole states”, Motomichi Tashiro, Nikolai V. Kryzhevoi, Lorenz S. Cederbaum, Masahiro Ehara, Journal of Physics B At. Mol. Opt. Phys. **46** 164012 (1-6 頁) (2013 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/46/16/164012>

(7) “Single photon K⁻² and K⁻¹K⁻¹ double core ionization in C₂H_{2n} (n=1-3), CO, and N₂ as a potential new tool for chemical analysis”, M. Nakano, F. Penent, M. Tashiro, T. P. Grozdanov, M. Žitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, I. H. Suzuki, N. Kouchi, K. Ito, Physical Review Letters 第 110 巻 論文番号 163001 (1-5 頁) (2013 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.163001>

(8) “Auger decay of molecular double core-hole and its satellite states: Comparison of experiment and calculation”, Motomichi Tashiro, Motoyoshi Nakano, Masahiro Ehara, Francis Penent, Lidija Andric, Jérôme Palaudoux, Kenji Ito, Yasumasa Hikosaka, Noriyuki Kouchi, Pascal Lablanquie, Journal of Chemical Physics 第 137 巻 論文番号 224306 (1-8 頁) (2012 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4769777>

(9) “Interatomic relaxation effects in double core

ionization of chain molecules”, Nikolai V. Kryzhevoi, Motomichi Tashiro, Masahiro Ehara, Lorenz S. Cederbaum, Journal of Chemical Physics 第 137 卷 論文番号 154316 (1-10 頁) (2012 年) 査 読 有 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4759078>

(10) ”Double core-hole correlation satellite spectra of N₂ and CO molecules”, Motomichi Tashiro, Kiyoshi Ueda, Masahiro Ehara, Chemical Physics Letters 第 521 卷 45-51 頁 (2012 年) 査 読 有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.11.062>

(11) “Theoretical molecular double core-hole spectroscopy of nucleobases”, Osamu Takahashi, Motomichi Tashiro, Masahiro Ehara, Katsuyoshi Yamazaki, Kiyoshi Ueda, Journal of Physical Chemistry A 第 115 卷 12070-12082 (2011 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1021/jp205923m>

(12) “Auger decay of molecular double core-hole state”, Motomichi Tashiro, Kiyoshi Ueda, Masahiro Ehara, Journal of Chemical Physics 第 135 卷 論文番号 154307 (1-14 頁) (2011 年) 査読有 <http://dx.doi.org/10.1063/1.3651082>

(13) “Double Core-Hole Spectroscopy for Chemical Analysis with an Intense X-Ray Femtosecond Laser”, N. Berrah, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, K. Ueda, E. Kukk, R. Feifel, P. van der Meulen, P. Salen, H. Schmidt, R. Thomas, M. Larsson, R. Richter, L. Prince, J. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, M. Piancastelli, M. Tashiro, M. Ehara, Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A 第 108 卷 16912-16915 頁 (2011 年) 査 読 有 <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1111380108>

〔学会発表〕(計 11 件)

(1) “有機薄膜太陽電池に関する理論的研究”,

田代基慶、今村穰、河東田道夫、中嶋隆人, 分子科学討論会 2015, 2015 年 9 月 18 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

(2) “有機薄膜太陽電池に関連する理論的研究”, 田代基慶、今村穰、河東田道夫、中嶋隆人, 第 18 回理論化学討論会, 2015 年 5 月 21 日, 大阪大学豊中キャンパス(豊中市)

(3) “Molecular double core-hole state: theoretical analysis of photo- and Auger electron spectra”, Motomichi Tashiro, Atomic and molecular physics: a joint Japanese and French view over 120 years, 2014 年 7 月 22 日, フランス・セルネー

(4) “分子を使った分光実験によるニュートリノ質量パラメータ決定の試み: ヨウ素分子を使った場合についての理論計算による検討”, 田代基慶、江原正博、久間晋、宮本祐樹、笹尾登、植竹智、吉村太彦, 分子科学討論会 2013, 2013 年 9 月 26 日, 京都テルサ(京都市)

(5) “Molecular iodine for neutrino mass spectroscopy: ab initio calculation of spectral rate”, 田代基慶、江原正博、久間晋、宮本祐樹、笹尾登、植竹智、吉村太彦, 第 16 回理論化学討論会, 2013 年 5 月 16 日, 福岡市健康づくりサポートセンター(福岡市)

(6) “Theoretical study on decay of molecular double core-hole state”, Motomichi Tashiro, The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure, 2012 年 9 月 18 日, フランス・サンマロ

(7) “内殻二重空孔を持つ分子のオージェ崩壊”, 田代基慶、上田潔、江原正博, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大西宮上ヶ原キャンパス

(8) “内殻二重空孔を持つ分子のオージェ崩壊”, 田代基慶、上田潔、江原正博, 分子科学討論会 2011, 2011 年 9 月 22 日, 札幌コンベン

ションセンター

(9) “Theoretical study on molecular double core-hole states and their Auger decay”, Motomichi Tashiro, International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization & Related Topics: Satellite symposium of XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2011年8月5日, ダブリン, アイルランド

(10) “Theoretical treatment of molecular photoionization based on the R-matrix method”, Motomichi Tashiro, XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2011年7月28日, ベルファスト, イギリス

(11) “Theoretical Study on molecular double core-hole states and their Auger decay”, Motomichi Tashiro, International Workshops on Photoionization and Resonant Inelastic X-ray Scattering, 2011年5月24日, ラスベガス, アメリカ

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田代 基慶 (TASHIRO, Motomichi)

理化学研究所・計算科学研究機構・研究員

研究者番号：10447914