

## 内殻励起ダイナミクス研究の重要性とその将来

### Importance of Core-Excitation Dynamics and Its Road to the Future

内殻励起ダイナミクス研究会

Core-Excitation Dynamics Research Group

齋藤則生, 産業技術総合研究所

下條竜夫, 兵庫県立大学

Norio Saito, AIST/NMIJ

Tatsuo Gejo, University of Hyogo

#### 1. 内殻励起ダイナミクス研究の重要性

内殻電子が励起・イオン化した原子や分子は、高いエネルギー状態にあり、電子放出、フラグメント生成などでエネルギーを放出することにより緩和する。原子・分子という基本的な物質にもかかわらず、その励起・イオン化および緩和過程は非常に多彩であり、これらをいわゆる「内殻励起ダイナミクス」と総称している。

内殻励起ダイナミクスは、原子・分子の励起・イオン化・脱励起など内殻電子のかかわる現象を理解する上で重要であることはもちろん、分子反応、衝突、プラズマ、放射線効果、物質創成、構造解析など、さまざまな分野における基礎的な研究として重要である。

高輝度放射光と超高分解能分光器の出現によって、近年、内殻励起ダイナミクス関連の研究は大きく発展してきた。中でも SPring-8 の軟 X 線ビームラインでは  $E/\Delta E$  が 10,000 を優に超える分解能が達成され、特に BL27SU において、世界に類を見ない高輝度・高分解能を活かした実験が積極的に進められている。また、SPring-8 でのバンチ構造を利用することにより時間分解を利用した実験も行われており、現在 1ns 程度の時間分解能で実験が行われている。これらの装置の利用により、内殻励起の研究は大きな飛躍を遂げてきた。その成果は「2. 内殻励起ダイナミクス研究の現状と将来」に示されている。

現在、我々のこれらの成果の位置づけは「基礎研究」に過ぎない。つまり、物質やそれを構成する原子・分子とは、いかなる原理・法則のもとに変化していくのか（ダイナミクス）という基礎的事実の発見である。しかし、この見つけた原理・法則は、新しい観測手法や実験技術につながる。一例だけ挙げさせてもらおうと、「反跳電子による新しい物質構造解析技術」がある。これは、高分解能軟 X 線光から生成される光電子スペクトルを測定することにより、光電子スペクトルバンドの形にその物質の内部構造情報が含まれていることがわかったことによるものである。つまり、今までは電子は軽いとして近似されてきたが、高エネルギーを持つことにより、放出原子が電子の反跳をうける。その損失エネルギーは局所的な振動やフォノンの情報を含んでいるのである。言い換えれば、高分解能軟 X 線と高分解能光電子分光により、初めて、新しい構造解析手法が出現したともいえるだろう。「2. 内殻励起ダイナミクス研究の現状と将来」で提言するように、円偏光を利用したキラリティの測定、レーザを併

用したポンププローブ測定、少数均等バンチによる時間分解測定などが可能になれば、さらに新しい基礎的事実が発見され、それが未知の観測手法などへとつながっていくだろう。

## 2. 内殻励起ダイナミクス研究の現状とその将来

近年、内殻励起ダイナミクス関連の研究は大きく発展してきた。今後、X線自由電子レーザ、fs レーザなど新たな光源の利用によって、内殻励起ダイナミクスの研究はさらに発展すると考えられる。

ここでは、最近測定されている研究の中から、将来的に有望であると思われるいくつかの研究を報告する。また、これらから、内殻励起のダイナミクスにどのような研究が行われるかという将来も展望できる。これらは、すべて SPring-8 の BL27SU を利用した研究である。BL27SU の c ブランチに設置されている軟X線超高分解能の不等間隔刻線回折格子型分光器 [1] は、エネルギー範囲が 0.17-2.8 keV で、水平及び垂直偏光の光を利用でき、分解能 10,000 以上を達成している。この実験ステーションにはいくつかの測定装置が配置されている。これらの装置を用いて、①高分解能光電子分光、②オージェ電子と解離イオンの同期分光、③電子イオン三次元運動量測定、④クラスターの分光などを測定することができる。

### 2-1. 高分解能光電子分光

軽元素の内殻空孔の寿命は概ね数 fs であるが、この崩壊の時間スケールは分子内の原子配置の変化に要する時間と同等である。すなわち、分子の内殻空孔状態では、この fs 領域の電子的緩和と競合した分子構造の変化が起こり得る。彦坂らは、この fs 領域の分子動力学について、窒素分子の内殻電離しきい値よりも高エネルギーに存在する二電子励起状態を対象とすることにより、実験的に電子のダイナミクスに関する明瞭な知見を得ることに成功した[2]。将来的には、下記3のような提言が可能になれば、時間分解実験、円偏光を利用したキラリティの測定などが高分解能を合わせて測定可能となると期待できる。

### 2-2. オージェ電子と解離イオンの同期分光

超高分解能電子分光装置 SCENTA2002 とイオン分光装置を組み合わせることによって、イオン終状態が特定されたオージェ電子スペクトルを測定することができる。福澤らは、オージェ電子-イオン同時計測を行い、 $\text{CH}_3\text{F}$  分子の C 原子と F 原子を選択的にイオン化した際の、原子選択的分子解離について研究した[3]。 $\text{CH}_3\text{F}$  分子のオージェ崩壊に時に生成される  $\text{CH}_3^+ - \text{F}^+$  イオンペア生成を測定した。40eV から 45eV の二重イオン化ポテンシャルに対応する  $\text{CH}_3^+ - \text{F}^+$  イオンペア生成は F KVV と呼ばれるフッ素の 1s 内殻電子を埋めるときに価電子が放出されるオージェ過程を経由してのみ観測されていることが興味深い。この結果はオージェ過程と解離過程が競合している可能性を示唆している。将来的には、下記3のような提言が可能になれば、円偏光を利用したキラリティの測定、VUV 領域での同様な実験などが測定可能となる。

### 2-3. 電子イオン三次元運動量測定

森下らは、アルゴンダイマーの 2p 内殻ホール形成後のオージェ終状態から、原子間クーロン脱励起過程(ICD)の観測に成功した[4]。ICD とは、励起された原子が近隣

の原子にエネルギーを付与して外殻電子をイオン化させる過程である。オージェ終状態はしばしば励起状態にあり、この励起状態のエネルギーをダイマー内の隣の原子が受け取り、ICD 電子が放出される。そしてアルゴンダイマーは、 $\text{Ar}^{2+}$ と  $\text{Ar}^+$ に解離する。このICD 電子と  $\text{Ar}^{2+}$ と  $\text{Ar}^+$ の解離を同時に計測することに成功した。将来的には、レーザを併用したパンププローブ測定が可能となれば、さらに詳細な検討が可能となる。

#### 2-4. クラスターの分光

為則らは、エタノール分子とそのクラスターについて、O1s イオン化の後に生成されるイオンの質量分析を行い、質量スペクトルを得た[5]。この実験により、エタノールクラスターは、メタノールクラスターと異なり、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンが生成されていることがわかった。そして、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンの生成および重水素置換物での対応イオン生成から、C-H と OH 間に水素結合があり、H が移動しやすくなっていることがわかった。このようなクラスターの分光では、将来的にはX線領域での測定が可能となれば、金属クラスターの深い内殻領域からの励起を観測することが可能となろう。

### 3. 将来計画への要望・提言

以上のような研究がさらに発展するために、研究会内では将来計画への要望・提言などを議論している。その内容は、大きく分けると、①少数均等バンチ運転の利用、②VUV 領域の利用、③X線領域での原子・分子実験、④円偏光を利用した原子・分子実験、などがあげられる。

少数均等バンチ運転 (2バンチ運転、均等12バンチ運転) が実現されると、低速電子、中性粒子、イオンなどの実験に格段の分解能の向上と低バックグラウンドのデータをもたらすことができ、革新的な実験が可能となる。また、原子・分子においてレーザ同期実験が実現できる。これらの実現には SPring-8 が極めて有利と考える。

軟X線領域と VUV 領域が同一のビームラインで利用できるようになると、同一の実験条件で、内殻励起によるダイナミクスと主に深い価電子軌道の励起にかかわるダイナミクスを直接比較できるメリットが非常に大きい。X線領域での原子・分子実験が可能になると、深い内殻励起のダイナミクスや、放出される電子のエネルギーが大きくなることによるダイナミクスが新しい現象を引き起こすと期待されている。円偏光を利用した原子・分子実験については、VUV 領域で行われているが、X線領域で行うことによる新しい現象を見つけることが期待されている。このような新しい可能性が実現されていくことを強く期待する。

[1] Ohashi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A **467-468**, 529 & 533 (2001).

[2] Y. Hikosaka, *et al.*, Phys. Rev. A **75** (2007) 042708.

[3] H. Fukuzawa, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **436**, 51 (2007).

[4] Y. Morishita, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 243402 (2006).

[5] Y. Tamenori, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **433**, 16 (2006).