

極端紫外光実験施設

繁 政 英 治 (助 教 授)

A-1) 専門領域：軟X線分子分光、光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスの研究
- b) 内殻電離しきい値近傍における多電子効果の研究
- c) 分子の二価イオン状態の分光的研究
- d) 正・負イオン二次元同時計測装置の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細を解明するためには、まず吸収スペクトルの正しい理解が不可欠である。90 ~ 900 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成し、内殻励起領域での振動分光を実現する事を目指して、不等刻線平面回折格子を用いた斜入射分光器をBL4Bに建設した。この分光器を用いて、SO₂及びNO₂分子の窒素、酸素の1s励起領域、更にCl₂及びHCl分子の塩素2p励起領域において、高分解能対称性分離スペクトルを観測した。高度な量子化学計算を援用することにより、屈曲三原子分子のスペクトルの正確な帰属を行い、スピン・軌道相互作用による分裂が複雑であるために、これまで解釈が殆どなされていた塩素の2p励起領域のスペクトル構造の電子状態を明らかにした。
- b) 内殻励起しきい値近傍における多電子効果、特に多重励起状態の電子構造と崩壊過程を調べることを目的として、二原子分子の内殻励起領域におけるEUV発光(又は高励起中性解離種)の生成効率スペクトルの観測を試みた。どの分子についても、XPSで決定された内殻電離しきいエネルギー位置において信号強度の増大が観測された。この構造の起源を探るため、EUV発光分光器の開発に着手し現在立ち上げ作業を進めている。
- c) 光のエネルギーが、原子・分子のイオン化エネルギーに正確に一致すると、運動エネルギーが殆どゼロの光電子を放出する。これをしきい電子と呼び、そのような電子を積極的に捕集する分光法をしきい電子分光法と言う。直接二重イオン化が起こる光エネルギー領域において、しきい電子を二つ同時に計測すれば、二価イオン状態を正確に規定することが出来る。内殻電離に後続するオーグメント過程の終状態は、価電子に二正孔を持つ二価イオン状態であり、通常、直接二重イオン化で生じる電子状態と同じであると考えられる。しかし、内殻電子の局在性を反映した特異な価電子二正孔状態が存在すれば、その電子状態特有の解離ダイナミクスを示す可能性がある。分子の二価イオン状態と解離ダイナミクスを研究するための新しい同時計測装置の開発を開始した。
- d) 放射光による内殻励起分子の研究では、従来、電子及び正イオンが主たる観測対象であった。しかし、近年の放射光源の高輝度化に伴い、軟X線発光や負イオンなどマイナープロダクトを絡めた同時計測実験により、内殻励起しきい値近傍で顕著な多電子効果を多面的に捕らえる試みがなされるようになってきた。我々は、内殻電子の連続状態中に埋もれた多電子励起状態の崩壊過程を探索するため、正・負イオンの二次元同時計測装置の開発に着手している。

B-1) 学術論文

K. TAKAHASHI, T. NAKAYAMA, Y. MATSUMI, S. SOLOMON, T. GEJO, E. SHIGEMASA and T. J. WALLINGTON, “Atmospheric Lifetime of SF₅CF₃,” *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1–4 (2002).

T. GEJO, Y. TAKATA, T. HATSUI, M. NAGASONO, H. OJI, N. KOSUGI and E. SHIGEMASA, “Angle-Resolved Photoion Spectroscopy of NO₂ and SO₂,” *Chem. Phys.* **289**, 15–29 (2003).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, R. I. HALL and K. ITO, “Fragment Emission Anisotropy on Dissociative Photoionization of O₂ Investigated by Angle-Resolved Two-Dimensional Photoion Yield Measurement,” *J. Phys. B* **36**, 1423–1432 (2003).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, R. I. HALL, K. ITO, R. HIRAYAMA, N. YAMAMOTO and E. MIYOSHI, “Inner-Valence States of O₂⁺ and Dissociation Dynamics Studied by Threshold Photoelectron Spectroscopy and a Configuration Interaction Calculation,” *J. Chem. Phys.* **119**, 7693–7700 (2003).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, M. AHMAD, R. I. HALL, J. G. LAMBOURNE, F. PENENT and J. H. D. ELAND, “Competition between Autoionization and Dissociation in the [O₂⁺(B²Σ_g⁻)]*nl* and [O₂⁺(c⁴Σ_u⁻)]*nl* Rydberg States Investigated by Photon Induced Dissociation to Neutral Fragments,” *J. Phys. B* **36**, 4311–4326 (2003).

Y. HIKOSAKA and J. H. D. ELAND, “Photoionization into the Dissociation Continuum of H₂⁺(X²Σ_g⁺) Studied by Velocity Imaging Photoionization Coincidence Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**, 77–86 (2003).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, M. AHMAD, F. PENENT, J. H. D. ELAND and R. I. HALL, “The Formation of Fluorescent and Metastable Fragments by Photoexcitation of Some Diatomic Molecules in the Vacuum Ultraviolet Region,” *J. Phys. B* **37**, 283–293 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第14回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム組織委員 (1999-2001).

学会誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Correspondent (2001.10-).

C) 研究活動の課題と展望

原子分子の分光学的手法により得られるスペクトルは、一般にはある側面からの観測であって、そこにある物理全体を理解するためには、幾つかのスペクトルを組み合わせることが望ましい。このような観点から、内殻励起分子のダイナミクスの研究に同時計測の手法を積極的に導入してきたが、JVSOR施設のビームライン分光器の性能や実験装置の制約から、これまでは電子やイオンの単純な検出に限らざるを得なかった。2003年度末から利用可能となるBL3Uの分光器は、これまで利用してきたBL4Bに比べて桁違いに高性能であり、世界最高水準の高分解能かつ高強度の軟X線の利用が可能となる。これにより、光源性能による実験条件の制約は大幅に緩和されるはずなので、従来実現が困難であったしきい電子や発光、更には負イオンを絡めた新しい同時計測実験を、内殻励起状態の寿命幅を大幅に下回る高分解能下で実施したい。また、内殻電子のイオン化に後続するオージェ崩壊の終状態である二価イオン状態の分光と反応動力学についても引き続き研究を行う。二価イオンの解離についての従来の議論は、単純に内殻電子の局在性とサイト選択性の相関に終始することが多かった。しかし実際には、関与する二価イオンの電子状態とそのポテンシャルエネルギー曲面の形状において個々の解離ダイナミクスは決定される。価電子の直接二重イオン化状態の解離と内殻電離後のイオン性解離を詳細に比較・検討すれば、二価

イオン状態の生成過程の違いが解離ダイナミクスに及ぼす影響を直接調べることが出来る。これにより、初めて内殻イオン化後のイオン性解離の本質的理解が得られるものと考えている。2003年度後半から関連する装置の開発を開始し、2004年度前半から順次テスト実験を開始する予定である。