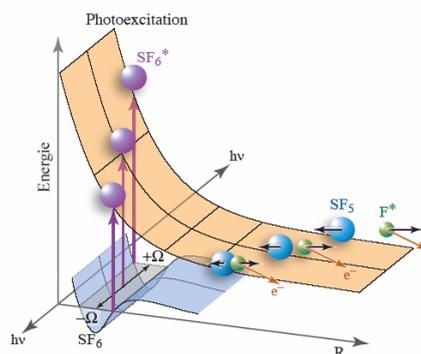


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-2. 反応動力学
小項目	2-2-5. 軟X線による内殻励起状態の緩和過程

概要（200字以内）

単色軟X線を用いて内殻励起状態を生成すると、高々数フェムト秒のうちに、オージェ電子緩和と核配置の緩和が競合して起こり、オージェ終状態から分子解離等の2次過程が進行する。この内殻励起状態の超高速緩和過程の研究は、軟X線分光器・電子分光器の高分解能化と各種同時計測技術の進歩により、急激に進展し、まさに頂点を迎えている。今後、アト秒時間分解分光による内殻励起状態の緩和過程研究の展開が期待される。



高々3フェムト秒の寿命をもつ内殻励起状態からの電子放出と分子解離の競合。

現状と最前線

単色軟X線を用いて内殻励起状態を生成するとオージェ電子緩和と核配置の緩和が競合して起こり、さまざまなオージェ終状態から分子解離等の2次過程が進行する。そのタイムスケールは高々数フェムト秒である。このような内殻励起状態の緩和過程の研究は、シンクロトロン放射光実験施設の世界的な普及とともに1980年代に始まったが、近年、各国の第3世代高輝度放射光施設の軟X線アンジュレータービームラインに高分解能軟X線分光器が設置され、分解能10000を越える単色軟X線が得られるようになり、電子分光技術の高分解能化、各種同時計測技術の進歩と相俟って、飛躍的に進展した [1]。

軟X線吸収スペクトルの高分解能化により基底状態から内殻励起状態への電子励起に伴う振動励起が観測されるようになり、振動スペクトルのフランク・コンドン解析から内殻励起状態における核配置の緩和の情報を得ることができるようになった。内殻光電子分光の高分解能化は内殻イオン化状態のみならず内殻イオン化に伴い価電子が励起されたサテライト状態の振動分光とフランク・コンドン解析を可能としている。

これらの内殻励起状態からの電子緩和を観測するオージェ電子分光の分解能も、近年飛躍的に高分解能化が進み、オージェ終状態の振動分光とフランク・コンドン解析が可能となってきている。また、解離的な内殻励起状態からのオージェ電子放出にはドップラー効果が観測され、オージェ電子放出時の核の運動を直接捉えることができるようになってきた [2]。

時間分解型位置検出器利用技術の進歩はさまざまな多重同時計測運動量分光を可能にした [3]。オージェ電子放出に伴うクーロン爆発を多重イオン同時計測するとオージェ電子放出時の分子の形状を捉えることができるようになった (図)。オージェ電子—イオン同時計測からは、オージェ終状態からの解離のマッピングだけでなく、内殻励起状態またはオージェ終状態の電子移動等のフェムト秒ダイナミクスを捉えることができるレベルまで進歩している [4]。

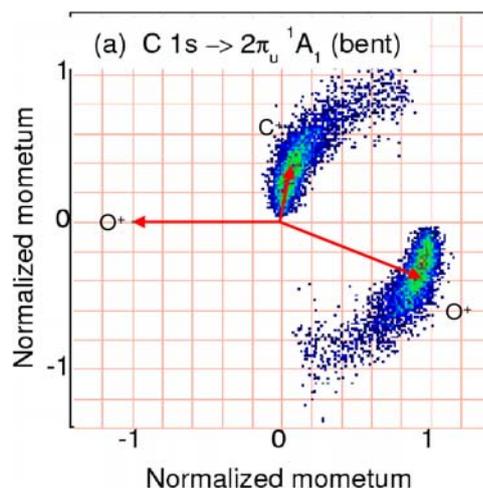


図 1. 二酸化炭素分子の C 1s 内殻励起後の 3 体解離のニュートンダイアグラム。二酸化炭素分子の C 1s 電子を最低非占有軌道に励起すると分子は曲がり始める。この分子変形と競合して 7 フェムト秒の間にオージェ電子緩和が起こり、クーロン爆発を起こす。この図は 3 重イオン同時計測運動量分光法を用いてオージェ電子緩和を起こした時点での分子変形を運動量空間で捉えたものである。

[1] K. Ueda, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **36**, R1 (2003).

[2] K. Ueda, J. Phys. Soc. Japan **75**, 032001 (2006).

[3] 実験化学講 10 物質の構造 II 分光下 (日本化学会編、丸善) 5.2 二次元画像測定、5.3 同時計測

[4] K. Ueda and J.H.D. Eland, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **38**, S839 (2005).

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

軟 X 線発光分光の高度化・高分解能化。レーザーにより振動励起した分子を対象とした内殻励起緩和過程の研究。トランジェントレコーダー技術を用いた多重同時計測技術の開発。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

内殻励起状態の緩和過程のアト秒時間分解分光。

キーワード

軟 X 線、内殻励起、オージェ電子分光、分子解離、同時計測

(執筆者: 上田 潔)