

超高速 X 線光電子回折法による光化学反応の分子イメージング

高エネルギー加速器研究機構・柳下 明

akira.yagishita@kek.jp

超高速 X 線光電子回折法は、講演者が開発した“分子座標系における光電子の角度分布測定”にその端緒を發した独創性・新規性が高いものである。すなわち、分子座標系の内殻 X 線光電子測定においては、光電子の分子内一回散乱が支配的となる $\sim 100\text{eV}$ 以上の光電子に対する角度分布は、光電子波と散乱波の干渉効果による散乱モデルでよく近似できる回折像になることを發見した。この發見をベースとして、超高速の時間分解 X 線光電子回折法の新たな方法論の開発研究を推進している。予めサンプル分子を配列させるための手段としては、赤外線パルスレーザーの電場を使って断熱的に分子を配列させる制御技術を採用している。さらには、超高速を実現するために、光源としては最先端の大強度・超短パルスの軟 X 線 XFEL を利用することになっている。

従来の気体電子線回折および気体 X 線回折と比べて、本研究の超高速 X 線光電子回折には元素選択性およびサイト選択性があるうえに、分子の対称性に敏感なイメージング測定である特長がある。さらには、軟 X 線領域の光電離断面積は、高エネルギーの電子および X 線の散乱断面積に比べて数桁も大きいので測定感度が極めて高い。分子光化学反応途中の分子の形の変化は、パソコン画面の光電子画像の変化としてリアルタイムで観測できるものと想定している。このように、超高速 X 線光電子回折法は前人未踏でパワフルな超高速分子構造解析法となり得る可能性を有しているので、方法論が確立さえしてしまえば、スタンダードな回折法として広く普及するものと思われる。

2019 年 6 月から、軟 X 線領域の XFEL を供給している韓国浦項の PAL-XFEL 施設を利用して、本格的に超高速 X 線光電子回折法の開発研究をスタートした。しかしながら、不幸なことに新型コロナ禍の影響で韓国への入国がままならず、2 回目以降の実験は未だに実現されていない。そこで、本講演会では、2019 年 6 月の一週間足らずの実験で得られた結果を報告する。ひとつは、軟 X 線領域の Xe 原子の 3d 光電子の非対称パラメータ β の測定である。もう一つは、赤外線パルスレーザーで断熱的に配列させたヨードベンゼンの I 3d 光電子の回折像の測定結果およびその解析結果である。原子の内殻光電離のような基礎過程は、HF あるいは DF で精度よく実験結果を再現出来るものと思っていたが、実際はそうではないことを暴露することが出来た。ヨードベンゼンの I 3d 光電子の回折像については、測定結果と DFT の計算結果との比較により、試行錯誤法で C-I 結合距離(local structure)の決定を試みている。最初の実験ということで、断面積の大きな I 3d 光電子の回折像測定をターゲットにしたが、local structure を精度よく決定するためには、縮退のない I 4s 軌道からの光電子の回折像測定が好ましい。今後は、軽元素の s 軌道からの光電子の回折像測定を集中的におこなう予定でいる。

