

原子分子科学ユーザーグループの紹介

上智大学理工学部 小田切文
 KEK-IMSS-PF 足立純一
 東京工業大学理学院 北島昌史
 コンボン研究所 早川鉄一郎
 九州大学大学院理学研究院 寺寄亨
 富山大学教養教育院 彦坂泰正

原子分子科学ユーザーグループの概要

原子分子科学ユーザーグループは、主に孤立した原子分子の光吸収に起因する素過程研究に関わる研究者の集まりです。原子分子は電子と原子核からなるクーロン多体系ですが、統計的扱いが含まれるほど粒子数は多くありません。そのような少数多体系における粒子相関を研究の対象としています。実験結果の理解、および、理論との厳密な比較という観点から、原子や二、三原子からなる分子など、非常にシンプルな系を対象とした研究が盛んです。さらに、高温で振動励起した分子、逆に極低温に冷やして回転状態をそろえた分子、強レーザーで向きをそろえた分子といった「変わった分子」に対する実験も行われています。また、クラスター、液滴、イオン液体、自己組織化膜などより複雑な系を対象とした研究もユーザーグループ内で行われるようになってきました。これらはより大きな系、より現実的な系での素過程研究という側面に加え、応用的観点も意識した研究です。アクチノイドの選択的分離抽出剤として着目される有機分子 HONTA（分子量 840；常温で液体）の電子分光、光分解実験もそのような流れの一つで、複数の実験グループによる研究が始まっています。孤立系の電子状態・ダイナミックスの解明が本質的であれば、原子分子科学ユーザーグループのメンバーと学術的な興味が共有できるはずです。

このように対象とする系も多岐にわたりますが、研究内容としても、電子分光、光誘起反応ダイナミックス、量子もつれ原子対の発生、電子衝突断面積測定などと多様です。これらの研究は市販の装置を利用するわけにはいかないことがほとんどですので、自前でくみ上げた装置を、BL-2, 7A, 13, 16, 20A, 28B などのビームラインにおけるフリーポートに持ち込み利用させてもらっています。装置と格闘している場面に遭遇したら、我々ユーザーグループのメンバーかもしれません。本ユーザーグループの紹介として、以下に3つトピックスを選んでもう少し具体的にお話したいと思います。一つ目は放射光を用いて高品質の電子-分子衝突断面積データを測定する研究例で、放射光により生成する2次粒子をビームとして利用することにより、放射光施設で電子衝突実験を行う研究です。二つ目は、イオン源により発生させたクラスターイオンをサイズ選別してトラップし光吸収実験に利用する例で、広い意味で加速器と

放射光を連携させた研究といえます。三つ目は多重光電離過程において放出する電子をすべて検出し同時計数する実験研究で、使用する磁気ボトル型電子エネルギー分析器自体も特殊ですが、PF リングのハイブリッド運転モードとパルスセレクターの利用により約 7 μ s 間隔の光パルスを作り出し利用するという特徴があります。同時計数（あるいはコインシデンス計測）も本ユーザーグループ内では汎用的に利用する技術です。詳細はそれぞれの研究の責任者の方にお話しいただきます。書きぶりが多少異なる点はご容赦ください。

超低エネルギー電子衝突実験 “Cold Electron Collision”

原子分子科学の重要な研究分野の一つとして、電子と原子・分子の衝突過程の研究があります。電子-原子・分子衝突過程の理解は、種々の反応素過程の解明をはじめ、地球や惑星の高層大気科学、反応性プラズマから核融合プラズマまでの種々のプラズマの理解、物質や生体への放射線作用の解明など、広範な分野における基礎として極めて重要な役割を果たしています。さらに、粒子間の支配的な相互作用が Coulomb 力と既知であることから、量子力学における少数多体系の散乱理論の検証の場として、基礎科学においても重要な分野になっています。

さて、一般的な電子-原子・分子衝突の実験はフィラメントから放出される熱電子を電子ビーム源として用いますが、放射光により原子をイオン化して生成した電子を電子ビームとして用いることで、より高品質な電子ビームを生成することが出来ます。特に、「しきい光電子源」と呼ばれる、世界でも PF のみで行われている手法では、原子のイオン化ポテンシャルにほぼ等しいエネルギーの放射光を照射し、原子の光イオン化により放出された、エネルギー

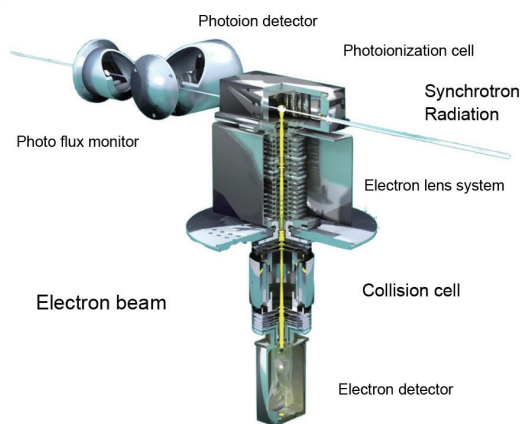


図1 しきい光電子を用いた Cold Electron Collision 実験装置。BL-20A からの単色 VUV 光を用いて Photoionization cell 内で Ar を光イオン化し、生成したしきい光電子を Electron lens system にて捕集・整形し、Collision cell 内で電子を分子と衝突させる。

がほぼ 0 eV のしきい光電子を、特殊な電場により捕集・整形することで、極めてエネルギーが低く、かつエネルギーの揃った電子ビームを生成することに成功しています [1] (図 1 参照)。

このような超低エネルギーの電子ビームを用いることで、従来は不可能であった超低エネルギー電子衝突「Cold Electron Collision」の実験が可能になりました。Cold Electron Collision とは、入射電子のエネルギーが 100 meV 程度を下回る電子衝突であり、例えば、電子の de Broglie 波長が数十 Å 以上となって原子・分子のサイズよりもはるかに長くなり、特異的な量子効果の発現が期待されるものです。また、このような状況での衝突では微弱な力によっても電子の運動が大きな影響を受けやすく、電子と原子・分子間の相互作用のうちでも長距離での漸近形が重要になるなど特徴的な散乱現象が期待され、大変興味深い研究です。最近では、最も基本的な分子である H_2 とその同位体からなる HD および D_2 を標的とした Cold Electron Collision 実験で、これまでの衝突モデルでは認識されてこなかった同位体効果が存在することを見出しています [2]。(北島昌史)

サイズ選別した孤立クラスターの軟 X 線吸収分光

数個～数十個の原子からなるクラスターは、その物性がサイズ（構成原子数）に顕著に依存するという特徴を持ちます。こうした特徴を抽出するためには、サイズを厳密に選別したクラスターを試料として真空中に孤立させた状態で測定することが必要です。当グループでは、サイズ選別した金属酸化物クラスターイオンに対する軟 X 線吸収分光を行っています。サイズ選別した孤立クラスターは試料密度が極めて希薄なため、内殻吸収の断面積が小さいことと相まって、信号は微弱となってしまいます。そのためクラスターの X 線吸収分光測定用に装置（図 2）を製作し、(1) クラスター試料をイオントラップに蓄積して X 線を長時間照射し、(2) 解離イオン収量法で X 線吸収を高感度に検出することで測定を実現しました [3]。X 線吸収スペクトルは解離イオン収量の X 線エネルギー依存性を取ることで得られます。測定は、以前は BL-7A で、最近では BL-2B を

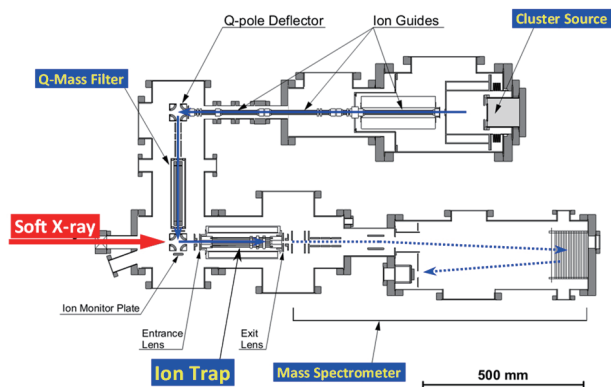


図2 イオントラップを用いた X 線吸収分光測定装置

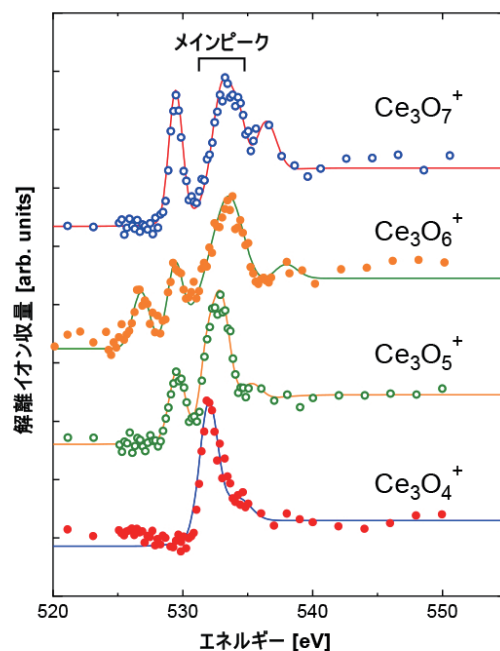


図3 酸素 K 吸収端近傍における酸化セリウムクラスター $Ce_3O_{4.7}^+$ の X 線吸収スペクトル。

利用し、いずれも持ち込み装置をフリーポートに接続して実施しています。アンジュレータの利用により、測定に要する時間はずいぶん短くなりました (BL-7A で 1 スペクトル当たり 20 – 30 時間に対し、BL-2B では 3 時間程度)。実験結果の例として、酸化セリウムクラスター $Ce_3O_{4.7}^+$ の酸素 K 吸収端における X 線吸収スペクトルを図 3 に示します。メインピークの低エネルギー側に、酸素原子数の増加に伴って成長するピークが見られ、 $Ce_3O_4^+$ 中の酸素原子とそこに付加する酸素原子の電子状態が異なることが分かります。一方でセリウム M_4 吸収端スペクトルからは酸素原子数増加に伴うセリウムの酸化状態変化についての知見が得られ、クラスターの場合には組成から算出される形式的な酸化数が必ずしも金属原子の荷電状態と対応していないことが分かりました [4]。

クラスターに対する X 線吸収分光測定は実験的な難しさがあり、研究例は限られています。しかし他の測定法では得ることのできない元素選択的な知見は、クラスター研究において重要な意味を持っています。こうした強みをさらに活かして、現在は金属酸化物を複合化したクラスターに対する測定を進めており、複合化によって発現する興味深い特性を見出しつつあります。(早川鉄一郎, 寺寄亨)

原子分子の多重電離過程

軟 X 線と物質との相互作用では、様々なプロセスによって複数の電子が放出されることがあります。その全ての放出電子の同時計測を行い、それらのエネルギー相関を得ることで、その多重電離メカニズムやダイナミクスの詳細を理解することができます。特殊な装置である磁気ボトル型電子分光器（図 4）を利用した多電子同時計測によって、

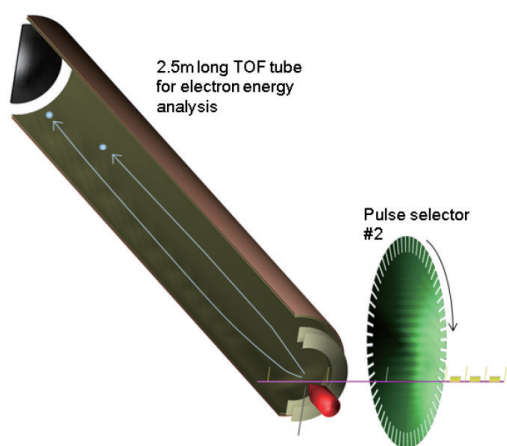


図4 2.5 m 飛行管を備えた磁気ボトル型電子エネルギー分析器による電子 - 電子同時計数実験の模式図 [5]。パルスセクター（緑色）でハイブリッド運転モード時の光パルスを開引く。

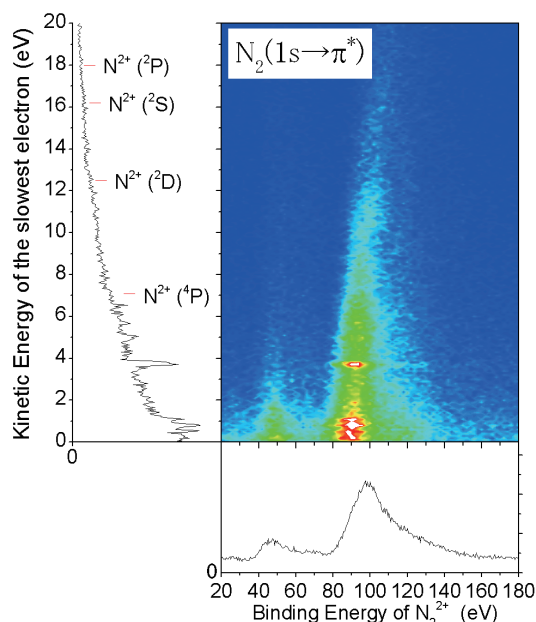


図5 N_2 の内殻励起 ($1s \rightarrow \pi^*$) における放出3電子のエネルギー相関図

そのようなエネルギー相関の測定が可能となりました。図5は、窒素分子の $1s\text{-}\pi^*$ 共鳴状態の崩壊過程に対し、多電子同時計測を行うことで得られた3つの放出電子のエネルギー相関図です。ここには、 $1s$ 内殻空孔を価電子が埋める際に別の3つの価電子が放出される三重オーグメント過程が明示されています。連続的なエネルギー分布は窒素分子からの段階的な3電子放出として理解されますが、その分布上、縦軸の値が4 eV のところで強調構造が見られています。これは、3つ目の電子放出に先立ち、窒素分子の2価イオン状態で分子結合の切断が起こり、さらに生成した解離フラグメントである窒素原子が最後の電子を放出しているものとして理解されます [6]。このような内殻共鳴状態

の崩壊過程だけでなく、光多重電離ダイナミクスや内殻二重空孔状態の分光においても多電子同時計測によって多くの成果が得られています。多電子同時計測のための磁気ボトル型電子分光器では、電子エネルギーを飛行時間分析によって決定しますが、そのため、PF リングのハイブリッド運転と同期するパルスセクターを導入し、数マイクロ秒以上の時間間隔をもったパルス光を測定に利用しています (図4 参照)。(彦坂泰正)

PF への要望

上で紹介した研究に限らず、私たちの分野では実験時の試行錯誤は欠かせません。その点で、SPRING-8 など「共用利用」施設に比べ、PF が研究開発にも重点を置くスタンスを維持してくれている点は非常に感謝しています。

上で紹介したように研究内容および手段が様々です。ユーザーグループとして統一の意見を出すことはこれまであまりありませんでした。ただ、今回このような紹介記事の機会をいただき改めて検討した結果、以下2点の要望：(i) フリーポートの充実、および、(ii) ハイブリッド運転の継続あるいは拡大、についてはメンバーで共有できるものと考えています。(i) については、ユーザーグループとしての統一ビームライン仕様をまとめることが難しい現実がありますので、持ち込みの装置が利用でき、かつ、調整のためにブランチで切り替えができるようなビームラインおよびその運用が望ましいと考えています。関連して、R&D のときには細切れのビームタイムを複数回配分されるより、比較的長いビームタイムを一度にもらった方が効率的という意見もありました。また、(ii) について、動力学を詳細に調べるためには複数粒子の同時計数や時分割計測は大変重要であり、そのためにはハイブリッド運転モードとパルスセクターの利用は必要不可欠です。軟X線パルスセクターはPF のワーキンググループが主体となり開発 [7] されており、本ユーザーグループはその開発に積極的に協力してきました。今後もハイブリッド運転モードとパルスセクターについては継続的に利用できる環境を維持していただければと思います。なお、軟X線パルスセクターは二号機と三号機が運用可能状態にあり、PF 時間分解チームでは広く利用者を募集しています。利用のご希望があれば足立 (純) (jun-ichi.adachi@kek.jp) までご連絡ください。

引用文献

- [1] 北島昌史, 日本放射光学会誌 **32** (1), 16 (2019).
- [2] 奥村拓馬ら, PF News **36** (2), 21 (2018)
- [3] T. Hayakawa *et al.*, *J. Phys. B* **49**, 075101 (2016).
- [4] T. Hayakawa *et al.* *Top. Catal.* **61**, 119 (2018).
- [5] T. Odagiri *et al.*, to be appeared in *PF Highlights 2019*.
- [6] T. Odagiri *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 124301 (2020).
- [7] 田中宏和ら, KEK Proceedings 2019-9, pp22-26 (<https://lib-extopc.kek.jp/preprints/PDF/2019/1925/1925009.pdf>).

動的構造ユーザーグループ活動紹介

東京工業大学 フロンティア材料研究所 中村一隆
KEK 物質構造科学研究所 野澤俊介

はじめに

物質科学・生命科学における放射光を用いた構造ダイナミクス研究は、この20年間で大きく進展してきました。PF, PF-ARにおいても時間分解X線測定による様々な研究対象への応用実験が行われています。本ユーザーグループ(UG)は主に時間分解X線実験専用ビームラインAR-NW14Aにおいて、100ピコ秒の高強度硬X線パルスを用いたレーザーポンプ-X線プローブ型の時間分解測定を行っており、放射光を用いた時間分解測定の可能性を追求し、また時間分解X線測定の将来像についても議論するために活動しています。

測定手法

AR-NW14Aでは光物性物理・光化学・生体物質等、様々な分野の光誘起ダイナミクス現象について、回折・散乱・分光といった従来の放射光測定法を時間分解測定に適応させることで利用研究が行われています。本UGではPF-ARの高エネルギー性、白色性、高繰り返し性を有効に活用して、蓄積リング型放射光源としての特徴を生かした時間分解測定をAR-NW14Aにおいて実施しています。本UGが利用している代表的な時間分解測定を表1に示します。

表1 動的構造UGがAR-NW14Aで実施している代表的な時間分解測定

測定手法	時間領域	サイエンス例	文献
時間分解XAFS	100 ps ~ 1 ms	光化学反応(錯体・半導体)	1, 2, 3
時間分解XRD	100 ps ~ 1 ms	光誘起相転移, 光化学反応(単結晶構造解析)	4, 5, 6
時間分解X線溶液散乱	100 ps ~ 10 ms	光化学反応(小分子・タンパク質)	7, 8, 9
衝撃圧縮XRD	10 ns ~ 1 μs	高圧物性・惑星科学	10, 11, 12

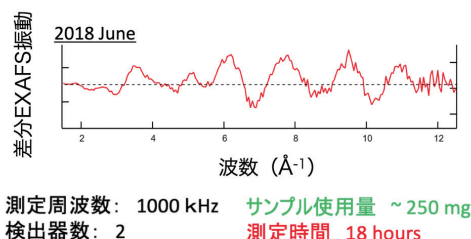


図1 二台の検出器(プラスチックシンチレーター+PMT)を導入したシステムで測定された、Re光触媒錯体の反応中間体構造(寿命~100 ns)における過渡差分EXAFSスペクトル。

最近の整備状況

1) 時間分解-XAFSシステムの検出器多素子化: 本手法で用いられる溶液ジェットを用いた蛍光測定の場合、円筒形状に整形されたサンプルの中心にX線は照射されるので、水平面内のX線と垂直な軸方向に対称な蛍光シグナルが発光します。これまで1方向の蛍光シグナルしか検出していませんでしたが、2018年度に逆方向の蛍光シグナルに関しても検出器とBOXCARシステムを導入することにより、検出効率が2倍になりました。この高度化により、サンプルの光励起比率が1.4%の実験条件においても、およそ18時間の測定で波数~12(Å⁻¹)までの過渡EXAFSスペクトルを得ることが可能になりました(図1)。

2) 時間分解-XRD専用回折計の導入: 高繰り返し時間分解XRD測定システムにおいて、二次元検出器PILATUS 100 Kが設置可能な小型回折計を新規に導入しました。カメラ長は最長1000 mmまで可変で、ω, 2θ軸は垂直および水平の両回転に対応可能です。この回折計の導入により、従来と比較して、より短時間かつ高精度にセットアップおよびサンプルアライメントを実施することが可能となりました。サンプルの温度制御は液体窒素吹付け冷凍機によって行われ、回折計の制御はXRDソフトウェア「SPEC」で行われます。(図2)。

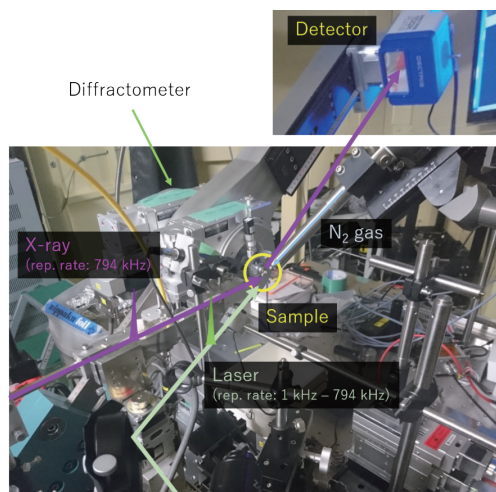
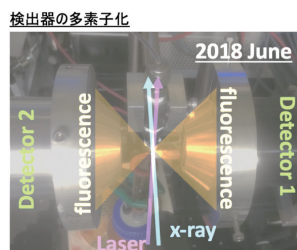


図2 新規導入した小型X線回折計を利用した高繰り返し時間分解XRDのセットアップ例



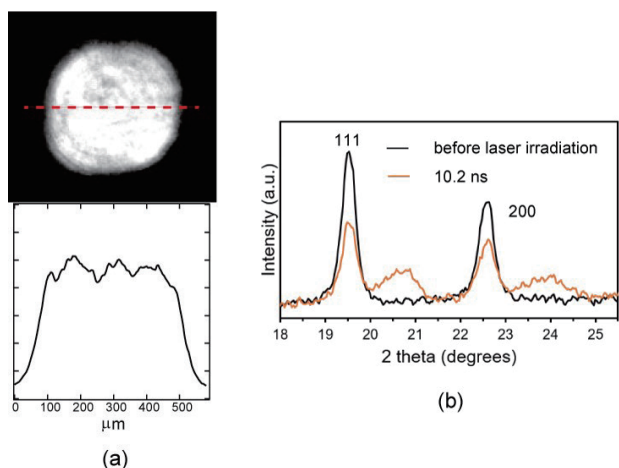


図3 (a) 試料位置における約 500 μm 径のフラット領域を持つビームプロファイル。(b) (a) のビームプロファイルを用いて行ったアルミニウムの時間分解X線回折測定。レーザー照射後 10.2 ns のときに衝撃圧縮を示す高角側へのシフトが確認できる。

3) 衝撃圧縮 XRD におけるレーザー光学系の整備: 衝撃波駆動用の Nd: ガラスレーザーの光学系を整備し、試料位置でのレーザーの空間プロファイルがガウシアン型からフラットトップ型になるよう改良を行いました(図 3(a))。空間プロファイルをフラットトップ化することにより試料に入る衝撃波の空間的な均一性が向上し圧力状態が均一化することに成功しました。図 3(b) に 100 mm のアルミニウムの時間分解X線回折プロファイルを示します。アルミニウムの 111 と 200 に対応する回折ピークがピークを持つプロファイルのまま高角側にシフトし、圧力分布の少ない均一な衝撃波が形成されたことが確認出来ました。本測定ではパルス幅 12 ns, 出力 16 J のレーザーを用いて衝撃圧縮することでサンプル内の最大圧力は 17 GPa まで到達しています。

おわりに

時間分解測定で利用している PF, PF-AR の孤立バンチのみの flux は、PETRA-III, APS と同等であり、世界最高クラスの性能を持っています。したがって、そこで展開される時間分解X線測定は、様々な放射光実験手法に適応することが可能であり、現在も非常に高い国際的な競争力を持っています。この記事を書きかけに、多くの皆様に本 UG が AR-NW14A で実施している時間分解X線測定について興味を持って頂ければ幸いです。ご質問等ありましたら AR-NW14A のビームライン担当者(野澤: noz@post.kek.jp)まで、遠慮なくご連絡下さい。

参考文献

- [1] K. Sato *et al.*, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 10439.
- [2] Y. Uemura *et al.*, *Chem. Lett.* **43** (2014) 977.
- [3] T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 14232.
- [4] H. T. Lemke *et al.*, *ACS Omega* **3** (2018) 9929.

- [5] M. Hoshino *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.* **17** (2015) 8786.
- [6] H. Ichikawa *et al.*, *Nat. Mat.*, **10** (2011) 101.
- [7] S. Park *et al.*, *J. Chem. Phys.* **150**, (2019) 224201.
- [8] C. Yang *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* **19** (2018) 3633.
- [9] K. Kim *et al.*, *Nature* **518** (2015) 385.
- [10] S. Takagi *et al.*, *Geophys. Res.*, DOI: 10.1029/2020gl089592.
- [11] S. Takagi *et al.*, *J. Synchrotron Radiat.* **27** (2020) 371.
- [12] K. Ichiyanagi *et al.*, *Sci Rep.* **9** (2019) 7604.

令和 2 年度 第 1 回 PF-UA 幹事会・運営委員会 議事録

日時: 令和 2 年 9 月 25 日 16:00 – 19:00

場所: Zoom 会議

出席者: [幹事会] 清水敏之(会長), 植草秀裕*(庶務), 田中信忠(会計), 伏信進矢, 北島昌史(行事), 阿部善也(推薦・選挙管理), 山本勝宏(広報), 朝倉清高*, 平井光博(戦略), 上久保裕生(共同利用), 奥田浩司*(教育), 高橋嘉夫(次期会長) [同委任状] 和田敬広, 市川創作, [*運営委員兼任]
[運営委員会] 朝倉清高, 一國伸之, 植草秀裕, 奥田浩司, 腰原伸也, 小林寿夫, 近藤寛, 齋藤智彦, 佐藤友子, 佐藤衛, 志村考功, 鈴木昭夫, 手塚泰久, 松村浩由, 横谷明德, 雨宮健太, 木村正雄, 船守展正, [同委任状] 宮脇律郎, 足立伸一, 千田俊哉, 山口博隆

・会長挨拶(清水 会長), 定足確認(植草 庶務幹事)

【報告事項】

- ・広報報告(山本 幹事)
PF-UA だより(PF ニュース)進行, 英文ホームページ作成について報告した。
- ・行事報告(伏信・北島 幹事)
2019, 2020 年度量子ビームサイエンスフェスタ開催について報告した。
- ・会計報告(田中 幹事)
2019 年度 PF-UA 会計最終報告を行い承認した。
- ・共同利用報告(上久保 幹事)
2020 年度のユーザーグループ継続申請審議について報告した。
- ・推薦・選挙管理報告(阿部 幹事)
次期 PF-UA 会長選挙結果, 次期 PF-UA 運営委員会選挙日程について報告した。
- ・庶務報告(植草 幹事)
PF-UA から提出した要望書について報告した。
- ・施設報告(船守 施設長)
PF 施設報告, PF 将来計画について報告した。

【協議事項】

- ・次期 PF-UA 運営委員選挙について（阿部 幹事）
日程案を承認した。
- ・2020 年度活動について（植草 幹事）
英語版会則・細則を年度内に掲示することとした。
JSR2021 では PF-UA のつどいを開催しないこととした。
- ・その他（植草 幹事）
PF-UA 総会の次第を確認した。

令和元年度 PF-UA 総会 議事録

日時：令和 2 年 9 月 27 日 14:35 － 15:25

場所：第 37 回 PF シンポジウム（代替開催）内

Zoom webinar

総会の定足・成立確認（植草 庶務幹事）

本総会は 2020 年 3 月 14 日開催予定の総会を延期して開催するものと説明した。会則による定足数を満たしており、総会が成立していることを確認した。近藤 寛会員を総会議長に選任した。

- ・会長挨拶（清水 会長）

【報告事項】

- ・行事報告（伏信 幹事）
2019, 2020 年度量子ビームサイエンスフェスタ（QBSF）について報告した。
- ・広報報告（山本 幹事）
PF-UA だより（PF ニュース）進行について報告した。
- ・会計報告（田中 幹事）
2018 年度 PF-UA 会収支決算報告を報告した。
- ・推薦・選挙管理報告（植草 幹事代読）
次期 PF-UA 会長選挙結果、次期 PF-UA 運営委員会選挙日程について報告した。
- ・PF-UA 活動報告（植草 幹事）
PF-UA による研究会活動支援実績を報告した。幹事会・運営委員会内規を報告した。英訳会則・細則作成経緯を報告した。JSR2021 で PF-UA のつどいを開催しないことを報告した。

【総合討論】（清水 会長）

PF-UA の予算用途などについて総合討論を行った。