

## 新博士紹介

1. 氏名 足立純一 (分子科学研究所)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年3月
5. 題目 簡単な分子の内殻励起状態と解離ダイナミクス

### 6. アブストラクト

軟 X 線分光技術の進展により、多原子分子の内殻励起においても振電状態を分離したスペクトルを得ることができるようになってきた。しかし、それらのスペクトル構造の起源は十分に理解されているわけではない。そこで本研究では、放射光の利点である高い直線偏光性と波長可変性を活用し、簡単な分子の角度分解イオン収量スペクトル (angle-resolved photo-ion spectra; ARPIS) を測定することにより、内殻励起分子の振電状態と解離ダイナミクスを詳細に研究した。また、角度分解光イオン-光イオン同時計測法を新たに開発し、分子の内殻励起後の解離ダイナミクスを検討した。

角度分解イオン収量法は、直線偏光により内殻励起された分子が回転周期より非常に短い時間内に Auger 崩壊し、解離イオンが結合軸方向に放出されることを利用している。これは *axial recoil* 機構と呼ばれている。例えば、*axial recoil* 近似が成立するとき、直線分子の平行遷移 ( $\Delta\Lambda = 0$ ) 後には解離イオンが励起光の偏光面に対して  $0^\circ$  方向に観測され、垂直遷移 ( $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) 後には  $90^\circ$  方向に観測される。

実験は KEK-PF BL2B および 2A にて行った。波長掃引しながら放射光の偏光面に対して  $0^\circ$  および  $90^\circ$  方向で解離に基づくイオンを検出することにより ARPIS を記録した。ARPIS により励起電子状態の対称性・その後の解離ダイナミクスの情報が得られた。

#### (1) $\text{N}_2\text{O}$ 分子の窒素および酸素 $K$ 殻励起スペク

#### トルにおける Renner-Teller 効果と Rydberg-原子価性混合<sup>1)</sup>

直線分子である  $\text{N}_2\text{O}$  分子 ( $\text{N}_t\text{-N}_c\text{-O}$ ) の  $1s \rightarrow \pi^*$  励起 (垂直遷移) 後に放出される解離イオンは、励起光の電気ベクトルに対して  $90^\circ$  方向だけでなく、 $0^\circ$  方向にも観測される。 $\pi^*$  励起状態における Renner-Teller 効果により、変角振動が強く励起され、放出される解離イオンの角度分布に影響するためである。一方、 $1s \rightarrow \text{Rydberg}$  励起に関しては、励起状態における  $\Sigma$  および  $\Pi$  対称性を直接反映した角度分布となる。 $\text{O } 1s$  および  $\text{N}_t 1s \rightarrow ns\sigma$  Rydberg 系列は、強度が比較的強く、さらに  $n=4$  のピークが最も強いという異常な振る舞いを示す。これは  $8\sigma^*$  ( $\sigma_g^*$  性) 軌道への遷移がイオン化しきい値以下に存在し、Rydberg-原子価性混合が起きていることにより説明できる。

#### (2) $\text{N}_2\text{O}$ 分子の窒素 $K$ 殻励起およびイオン化後に放出される解離イオンの角度相関<sup>2)</sup>

1つの分子から放出される解離イオンの角度相関を直接的に観測する手法として、角度分解光イオン-光イオン同時計測法を開発した。この手法を、 $\text{N}_2\text{O}$  分子の  $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$  励起状態後の解離イオン放出過程の観測に適用し、解離ダイナミクスを検討した。中心窒素  $1s$  から  $\pi^*$  軌道へ励起した状態における変角振動は、末端  $1s$  から  $\pi^*$  軌道へ励起した状態よりも、強く励起されていることが明らかになった。

#### (3) $\text{CO}_2$ 分子の $\text{C } 1s \rightarrow ns\sigma_g$ Rydberg 励起状態における振電相互作用<sup>3)</sup>

高いエネルギー分解能の ARPIS を測定し、 $\text{CO}_2$  分子の  $\text{C } 1s \rightarrow \text{Rydberg}$  励起に関する研究を行った。図 1 に示しているように、光学禁制である  $3s\sigma_g$  Rydberg 励起に基づく解離イオンが励起光の電気ベクトルに対し主に  $90^\circ$  方向に観測されることから、この励起状態は主に変角振動を通じて  $\pi^*$  励起状態から強度を得ていることがわかった。 $4s\sigma_g$  Rydberg 励起に基づくピークは  $0^\circ$  と

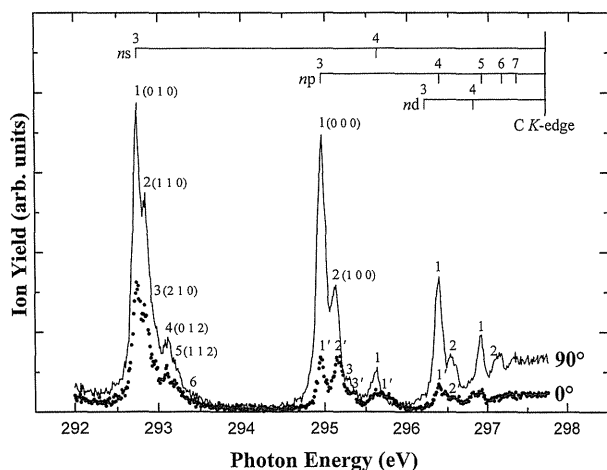
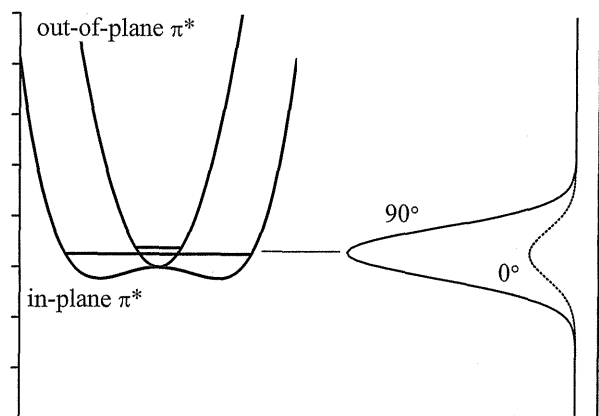


Figure 1. Angle-resolved ion-yield spectra in the C  $1s \rightarrow$  Rydberg region of  $\text{CO}_2$  measured with high-energy resolution ( $\Delta E \approx 70$  meV). The solid curve is the ion yield observed in the  $90^\circ$  direction and the dotted curve in the  $0^\circ$  direction. The  $n_i$  in  $(n_1 n_2 n_3)$  means the vibrational quantum number of the  $\nu_i$  mode, and the  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , and  $\nu_3$  modes correspond to the symmetric stretching, bending, and antisymmetric stretching modes, respectively.

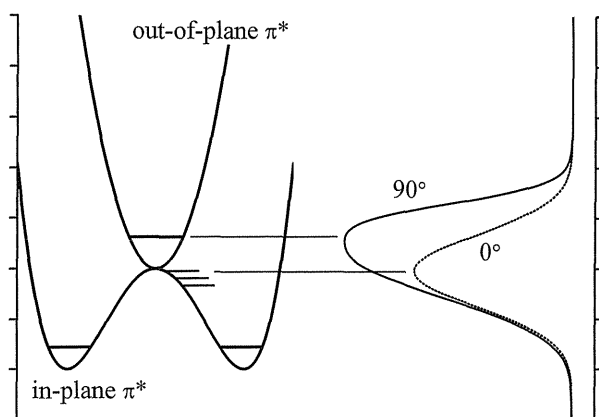
$90^\circ$  方向の双方に観測され、これらのピーク形状は異なっている。 $3s\sigma_g$  Rydberg 励起状態の場合と異なり、 $\Sigma_u^+$  性を持つ電子状態からも反対称伸縮振動を通じて強度を得ている可能性が高いことがわかった。 $4s\sigma_g$  Rydberg ピークにおいて反対称伸縮モードの結合が相対的に増大している原因は、この状態は強度を貸し得る  $\Sigma_u^+$  対称性を持つ状態に近づき、 $\pi^*$  共鳴から遠ざかっているためであると考えられる。

#### (4) $\text{CS}_2$ および $\text{OCS}$ , $\text{CO}_2$ 分子の C $1s \rightarrow \pi^*$ 励起状態における Renner-Teller 効果<sup>4)</sup>

$\text{CS}_2$  および  $\text{OCS}$ ,  $\text{CO}_2$  分子の C  $1s \rightarrow \pi^*$  励起について研究した。 $\pi^*$  ピークの形状を解析することにより強く励起されている振動モードを明らかにした。 $\pi^*$  ピークの低エネルギー側の半値半幅は、 $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{CO}_2$  分子の順に大きくなる。これは、面内  $\pi^*$  励起における Renner-Teller 効果による安定化エネルギーがこの順に大きいことを示している。また、 $\pi^*$  励起後の解離イオンは  $90^\circ$  方向だけでなく、 $0^\circ$  方向にも観測される。 $0^\circ$  方向に観測される相対的なイオン収量は  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,



(a) Weak Renner-Teller effect



(b) Strong Renner-Teller effect

Figure 2. Schematic potential energy curves along the bending mode in the  $1s \rightarrow$  in-plane  $\pi^*$  ( $\pi_{\text{in}}^*$ ) and out-of-plane  $\pi^*$  ( $\pi_{\text{out}}^*$ ) excited states for the two extreme cases: (a) weak and (b) strong Renner-Teller effects. The thick lines indicate the zero-point bending vibrations. The  $1s \rightarrow \pi_{\text{in}}^*$  excited state is vibronically coupled with bending vibrations through the Renner-Teller effect, on the other hand, the  $1s \rightarrow \pi_{\text{out}}^*$  excited state is not coupled with bending vibrations. The  $90^\circ$  ion yield arises from both  $1s \rightarrow \pi_{\text{in}}^*$  and  $\pi_{\text{out}}^*$ , and the  $0^\circ$  ion yield only from  $1s \rightarrow \pi_{\text{in}}^*$ .

$\text{CO}_2$  分子の  $\pi^*$  励起の順に多い。これは、図 2 にモデルのポテンシャルエネルギー曲面を示しているように、Renner-Teller 効果の強さの違いによりそれぞれの  $\pi^*$  励起状態で異なる変角振動励起の分布を持つためである。

#### (5) $\text{C}_2\text{H}_2$ 分子の炭素 K 殻励起スペクトルにおける Rydberg-原子価性混合

角度分解イオン収量法を直線 4 原子分子である  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子に適用した実験を行った。等電子系分子である  $\text{N}_2$  および  $\text{CO}$  分子と比較し、Ryd-

berg-原子価性混合の問題も検討した。これまで、等電子系分子の内殻励起スペクトルはよく似ていると報告されていた。詳細を検討すると  $C_2$   $H_2$  分子の  $C 1s \rightarrow 3s$  および  $3p$  Rydberg 励起に基づくピーク形状は  $N_2$  および  $CO$  分子のものとは異なることがわかった。これは、 $3\sigma_u^*$  および  $4\sigma_g^*$  原子価性軌道への遷移がイオン化しきい値以下に存在し、Rydberg-原子価性混合が起きているためである。

#### (6) $SO_2$ 分子の硫黄 $K$ 殻励起状態の対称性

基底状態において屈曲した安定構造を持つ  $SO_2$  分子を対象とし、ARPIS を測定することにより電子状態の対称性を識別可能かどうかについて検討した。その ARPIS 測定では、検出器の前段にかけた阻止電場に依存して、2つの原子価性励起後に放出される解離イオンの異方性パラメータが変化する。相対的に大きな運動エネルギーを持って放出される解離イオンの多くは  $O^+$  イオンである。 $O^+$  イオンの角度分布は電子状態の対称性を反映することに基づき、 $S 1s \rightarrow 9a_1^*$  と  $6b_2^*$  励起状態とを実験的に識別できることを示した。

#### (7) 硫黄 $K$ 殻励起されたチオフェン分子の角度分解イオン収量スペクトル

角度分解イオン収量法を5員環平面分子であるチオフェン ( $C_4H_4S$ ) 分子に拡張した。平面分子に対しては、面外に励起双極子モーメントを持つ遷移と面内に持つ遷移を分離でき、気相中の  $C_4H_4S$  分子の  $S 1s \rightarrow 4b_1^*(\pi^*)$  と  $8b_2^*(\sigma^*)$  原子価性励起状態を実験的に識別することができた。

本研究では、 $N_2O$  および  $CO_2$ ,  $OCS$ ,  $CS_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $SO_2$ ,  $C_4H_4S$  分子の内殻励起スペクトルを高いエネルギー分解能条件で角度分解イオン収量法により測定し、スペクトル構造の起源を明らかにした。新しく得られた知見で特に重要であるのは、振電相互作用および Rydberg-原子価性混合の寄与を考慮に入れた信頼性の高い帰属が与えられたこと、直線分子の  $1s \rightarrow \pi^*$  励起状態における Renner-Teller 効果に基づく変角振動の影響が解離イ

オン放出の角度分布に反映されることである。

## 文献

- 1) Adachi et al.: *J. Chem. Phys.*, **102**, 7369 (1995).
- 2) Adachi et al.: *J. Electron Spectrosc.*, **79**, 491 (1996).
- 3) Adachi et al.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 19783 (1996).
- 4) Adachi et al.: *J. Chem. Phys.*, **107**, 4919 (1997).

(受付番号 97034)

## 新博士紹介

1. 氏名 柴田直樹 (現: 姫路工業大学理学部)
2. 論文提出大学 大阪大学大学院
3. 学位の種類 博士 (工学)
4. 取得年月 1997年3月
5. 題目 Novel Insight into the Structure-Function Relationship of the Proteins Concerning Photosynthesis

#### 6. アブストラクト

光合成は光エネルギーを化学的エネルギーに変換し、そのエネルギーを利用して化学反応を行うシステムであり、一般には暗反応と呼ばれる二酸化炭素固定反応と明反応と呼ばれる光合成電子伝達反応の2つのプロセスによって成り立っている。暗反応において中心的な役割を担っているのが二酸化炭素/酸素固定酵素、リブローズ 1,5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼ (ルビスコ) であり、大気中の二酸化炭素濃度の維持と農作物の成長に最も重要な役割を果たしている。一方、明反応では光化学系が中心的な役割を果たす。光化学系との電子の受け渡しにはプラストシアニンなどの電子伝達タンパク質が関与する。また、最近になって光化学系に類似の機能を果たす色素タンパク質がトキイロヒラタケに見出された<sup>1)</sup>。光エネルギーを化学的エネルギーに変換する技術は新しいエネルギー開発に向けて重要な研究課題の1つであり、その機能解明が求められている。また、酵素の機能解明のためには今や立体構造に立脚した議論が不可欠であり、これ