

氏名	おおた ふきこ 太田 落子
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	富理工博甲第186号
学位授与年月日	令和3年3月23日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第3条第3項該当
学位論文題目	Theoretical study of core-electron spectroscopies for gas-phase molecules using Multiple-Scattering theory (多重散乱理論を用いた気体分子の内殻光電子分光に関する理論研究)
論文審査委員 (委員長)	池本 弘之 宮永 崇史 畑田 圭介

博士学位論文の要旨

学位論文題目 Theoretical study of core-electron spectroscopies for gas-phase molecules using Multiple-Scattering theory

(多重散乱理論を用いた気体分子の内殻光電子分光に関する理論研究)

ナノ新機能物質科学専攻

氏名 太田 露子

X線を照射することにより孤立分子から放出される光電子とフラグメントイオンを同時計測することによって得られる分子座標軸系光電子角度分布(Molecular-Frame Photoelectron Angular Distributions: MFPADs)には、光電子放出の瞬間の分子構造の情報が反映される。これまで放射光を用いて行われたMFPADs測定では、定常状態の分子構造が反映されている。特に、X線の偏光方向について平均したもの(偏光平均された分子座標系光電子角度分布:Polarization-Averaged Molecular-Frame Angular Distributions: PA-MFPADs)は、分子構造抽出の強力な手法として期待されている。X線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser: XFELs)を用いたPump-Probe測定が始まり、分子構造変化の高時間分解での追跡が実現されつつある。これらの実験の解析を精度よく行うために、詳細な理論研究が必要となってきた。

本研究では、多重散乱理論を用いたPA-MFPADsの記述と理論計算、その物理的解釈を行った。光電子が他の分子と区別できるとする一電子近似を適用し、光電子以外の電子と原子核が作るポテンシャル(分子ポテンシャル)によって光電子が散乱されるという描像を用いた。多重散乱理論では、実空間をいくつかの領域(散乱サイト)に分割し、各領域において波動関数を求める多中心展開を行う。実空間の分割に用いられる近似として、散乱サイトを球体とし、ポテンシャルを各散乱サイト中心で球平均する近似(マフィンティン近似)がある。この近似を用いると理論が単純化され、計算コストも小さくなるが、ポテンシャルの異方性に由来する散乱の情報は失われる。一方で、球近似せずにサイト内のポテンシャルをそのまま用いる方法を、フルポテンシャル法と呼ぶ。本研究の特色の一つは、PA-MFPADs計算にフルポテンシャル多重散乱理論を用いた点である。これにより、精度の高いPA-MFPADs計算を行い、マフィンティン近似がPA-MFPADs計算結果に与える影響を明らかにした。もう一つの特徴は、自己無撞着(Self-Consistent Field: SCF)に計算した分子ポテンシャルを用いて多重散乱計算を行った点である。分子ポテンシャルを求める最も簡単な方法のひとつは分子を構成する各原子について、自由原子のポテンシャルを求め重ね合わせる方法(non-SCF)であるが、この方法では、例えば共有結合の生成による電荷密度の増減は十分に考慮されない。本研究で

は、量子化学計算プログラム MOLCAS 8.2 を用いて分子軌道波動関数を SCF に計算し、波動関数から電荷密度を求め、電荷密度に対して Poisson 方程式を解くことで、共有結合の電荷分布を考慮した計算を行った。また、両者の比較により、分子ポテンシャルの計算手法による PA-MFPADs スペクトルへの影響を調べた。

本研究の目的は、二色 XFEL による測定対象として最も単純な分子の一つである CO 分子の PA-MFPADs スペクトルから、分子構造、すなわち C-O 結合距離 R を抽出する手法を見出すことである。Pump-XFEL によって C 1s 軌道が励起され、続いて起こる Auger 崩壊によって分子が二価のカチオンとなった後、Probe-XFEL によって O 1s 軌道が励起され二重項 $1\sigma^{-1}5\sigma^{-2}$ 状態になる場合について、分子ポテンシャルを SCF 計算し、フルポテンシャル多重散乱計算によって PA-MFPADs を得た。計算結果から、光電子の運動エネルギーが 100 eV と高い場合にもマフィンティン近似の影響が無視できないこと、PA-MFPADs の前方・後方散乱強度比が C-O 結合距離 R の関数として $2kR$ (k : 光電子の波数) の周期で振動することを示し、この振動を解析することが結合距離 R の決定に有用であることを示した。また、光電子波の干渉によって現れる構造(Flower shape)にも分子構造の情報が反映されていることに着目し、Flower shape と結合距離 R の一般的な関係式を、多重散乱理論に基づいて導出した。PA-MFPADs の Flower shape から、この関係式により結合距離 R を 5% 以下の誤差で抽出できることを示した。

博士学位論文審査結果の要旨

本審査委員会委員は、本学位申請者の学位申請論文を査読し、令和3年2月22日に学位論文公聴会とその後の非公開の審査会において詳細な質疑応答を行った。申請者の学位論文の新規性、独創性、プレゼンテーション能力の高さ、並びに深い専門性が示された。これらに基づき厳正に審査した結果、申請者は博士（理学）としての十分な研究業績と専門的知識を有していると認められた。全審査委員は、博士学位論文審査及び最終試験共に合格と判定した。

X線を照射することにより孤立分子から放出される光電子とフラグメントイオンとを同時計測することによって得られる分子座標軸系光電子角度分布(Molecular-Frame Photoelectron Angular Distributions: MFPADs)には、光電子放出の瞬間の分子構造の情報が反映される。これまで放射光を用いて行われた MFPADs 測定では、定常状態の分子構造が反映されている。特に、X線の偏光方向について平均したもの(偏光平均された分子座標系光電子角度分布:Polarization-Averaged Molecular-Frame Angular Distributions : PA-MFPADs)は、分子構造抽出の強力な手法として期待されている。X線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser : XFELs)を用いた Pump-Probe 測定が始まり、分子構造変化の高時間分解での追跡が実現されつつある。これらの実験の解析を精度よく行うために、詳細な理論研究が必要となってきた。

本研究では、多重散乱理論を用いた PA-MFPADs の記述と理論計算、その物理的解釈を行った。光電子が他の分子と区別できるとする一電子近似を適用し、光電子以外の電子と原子核が作るポテンシャル(分子ポテンシャル)によって光電子が散乱されるという描像を用いた。多重散乱理論では、実空間をいくつかの領域(散乱サイト)に分割し、各領域において波動関数を求める多中心展開を行う。実空間の分割に用いられる近似として、散乱サイトを球体とし、ポテンシャルを各散乱サイト中心で球平均する近似(マフィンティン近似)がある。この近似を用いると理論が単純化され、計算コストも小さくなるが、ポテンシャルの異方性に由来する散乱の情報は失われる。一方で、球近似せずにサイト内のポテンシャルをそのまま用いる方法を、フルポテンシャル法と呼ぶ。本研究の特色の一つは、PA-MFPADs 計算にフルポテンシャル多重散乱理論を用いた点である。これにより、精度の高い PA-MFPADs 計算を行い、マフィンティン近似が PA-MFPADs 計算結果に与える影響を明らかにした。もう一つの特徴は、自己無撞着 (Self-Consistent Field : SCF) に計算した分子ポテンシャルを用いて多重散乱計算を行った点である。分子ポテンシャルを求める最も簡単な方法のひとつは分子を構成する各原子について、自由原子のポテンシャルを求め重ね合わせる方法(non-SCF)であるが、この方法では、例えば共有結合の生成による電荷密度の増減は十分に考慮されない。本研究では、量子化学計算プログラム MOLCAS 8.2 を用いて分子軌道波動関数を SCF に計算し、波動関数から電荷密度を求め、電荷密度に対して Poisson 方程式を解くことで、共有結合の電荷分布を考慮した計算を行った。また、両者の比較により、分子ポテンシャルの計算手法による PA-MFPADs スペクトルへの影響を調べた。

本研究の目的は、二色 XFEL による測定対象として最も単純な分子の一つである CO 分子の PA-MFPADs スペクトルから、分子構造、すなわち C-O 結合距離 R を抽出する手法を見出すことである。Pump XFEL によって C 1s 軌道が励起され、続いて起こる Auger 崩壊によって分子が二価のカチオンとなった後、Probe 光によって O 1s 軌道が励起され二重項 $1\sigma-1\ 5\sigma-2$ 状態になる場合について、分子ポテンシャルを SCF 計算し、フルポテンシャル多重散乱計算によって PA-MFPADs を得た。計算結果から、光電子の運動エネルギーが 100 eV と高い場合にもマフィンティン近似の影響が無視できないこと、PA-MFPADs の前方・後方散乱強度比が C-O 結合距離 R の関数として $2kR$ (k : 光電子の波数) の周期で振動することを示し、この振動を解析することが結合距離 R の決定に有用であることを示した。また、光電子波の干渉によって現れる構造(Flower shape)にも分子構造の情報が反映されていることに着目し、Flower shape と結合距離 R の一般的な関係式を、多重散乱理論に基づいて導出した。PA-MFPADs の Flower shape から、この関係式により結合距離 R を 5% 以下の誤差で抽出できることを示した。