

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13541

研究課題名(和文) 高感度(e, 3e)分光の開発による導電性有機分子の電子相関の研究

研究課題名(英文) Development of highly-sensitive (e, 3e) spectroscopy for studying electron correlation in organic conductive molecules

研究代表者

山崎 優一 (YAMAZAKI, Masakazu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00533465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子軌道形状と電子の相関運動との関係性を探るため、基本的な電子系分子を対象に、軌道の三次元的形状(核間距離、位相、広がりなど)の情報を電子運動量分布から抽出することを試みた。その結果、電子運動量分布に現れる振動構造から軌道の位相が一目瞭然に視覚的に捉えられ、また、電子運動量分布をフーリエ変換して自己相関関数を得ることで、軌道の空間的な広がりに関する情報が得られることが分かった。さらに、芳香族分子の時間分解電子運動量分光実験を行い、*電子励起状態における任意の分子軌道イメージングが原理的に可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)： In this study, in order to investigate correlation between molecular orbital shape and electron correlation effect in conjugated molecules, we have extracted information on the three-dimensional distribution of orbitals, such as internuclear distance, phase, and spatial extent, from experimental electron momentum distribution of the corresponding orbital. As a result, it has been shown that the phase of the target orbital can be known visually from the observed oscillatory structure in the momentum distribution, and that the spatial extent of the orbital can be assessed to some extent by Fourier transform of the momentum distribution. Furthermore, a time-resolved electron momentum spectroscopy (TR-EMS) study has been made for an aromatic molecule to demonstrate that TR-EMS has an inherent capability to observe spatial distributions, in momentum space, of not only the outermost orbital but also all other, more tightly bound orbitals of a molecular excited state.

研究分野：物理化学

キーワード：電子相関 分子軌道 波動関数 芳香族分子 電子分光

1. 研究開始当初の背景

物理学の広範な分野において、物質中の電子相関の解明は中心的課題の一つである。電子相関の実験的研究では、電子の協奏的運動に起因した現象（たとえば直接二重電離過程）を対象とするが、そのような電子運動の様子を最も直接的に見る方法に電子衝撃二重電離実験がある。とくに、標的への移行運動量とエネルギー損失が大きな高エネルギー電子による二重電離（いわゆるコンプトン散乱条件）を対象とした、(e, 3e)分光と呼ばれる運動学的完全実験は、標的の二電子運動量密度分布 $|\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)|^2$ を与えることが知られている。そうしたユニークな特質を持つにも関わらず、これまで(e, 3e)分光の電子相関研究への応用を阻んできた最大の理由は、対象とする二重電離過程の極めて小さな断面積である。一般に電子散乱断面積は移行運動量の4乗に反比例して激減する上、一重電離に比べて二重電離断面積は僅か数%程度となってしまう。したがって、本分光法が要請する大きな移行運動量を必要とするコンプトン散乱条件下で実験を行うことは、信号強度の点から不可能と考えられ、先行研究においても移行運動量の条件を緩和した下で実験が行われてきた。すなわち、原子を標的とした3原子単位 (a.u.) 未満の比較的小さな移行運動量での実験が僅かに報告されているのみで、実験的・理論的な研究がほとんどなされていないのが現状である。

しかし、ここ10年ほどの間にマルチチャンネル計測技術や画像観測手法が大きく発展し、ほぼ全範囲の立体角に対して一度に微分散乱断面積を測定することが可能になってきている。研究代表者らは、こうした技術を最大限に利用して、電子衝撃一重電離過程を対象として1電子運動量密度 $|\psi(\mathbf{p})|^2$ を与える(e, 2e)電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) に関し、究極的な検出感度を有するマルチチャンネル型装置の開発に成功した。その結果、従前と比較して数十倍の感度向上を達成したため、EMSのより進んだ実験が可能になったとともに、本装置を高感度(e, 3e)分光へと展開することにより、一重電離よりも2桁ほど強度の弱い二重電離過程をも観測対象とした、電子相関研究への道が拓けた。

2. 研究の目的

本研究では、有機半導体材料の基本単位の一つである単純な芳香族分子等の π 電子を対象として、電子相関や分子軌道の立体形状と物性・反応性との関係性を探ることを目的とする。高感度(e, 3e)分光の実現へ向けて、具体的には次の3つの研究課題を設定した。

- (1) 電子相関と分子軌道の三次元的形状との関係性を明らかにするため、基本的な π 軌道の電子運動量分布から軌道の三次元

的特徴を抽出することを試みる。

- (2) 電子相関研究を芳香族分子の過渡状態へ展開させることを視野に入れ、基本的な芳香族分子の電子励起状態の電子運動量分布の観測を試みる。
- (3) 二電子運動量密度分布の観測に最も適した実験配置の探索を行う。

3. 研究の方法

EMS実験は、標的分子Mの高速入射電子 e_0 による電子衝撃電離 ($e_0 + M \rightarrow e_1 + e_2 + M^+$) で生成する非弾性散乱電子 e_1 と電離電子 e_2 のエネルギー E_1, E_2 と運動量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ を同時計測する実験手法である。EMSが対象とする大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱では、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオン M^+ は傍観者として振る舞う。したがって、散乱前後のエネルギー保存則 [$E_{\text{bind}} = E_0 - (E_1 + E_2)$] と運動量保存則 [$\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0$] から電離電子の束縛エネルギー E_{bind} と電離前の運動量 \mathbf{p} を決定し、分子軌道ごとに電子運動量分布を観測する事ができる。

空間平均した電子運動量分布から分子軌道の三次元的情報を抽出するために、本研究では二酸化炭素 (CO_2)、エチレン (C_2H_4)、およびブタジエン (C_4H_6) のEMS実験を行い、最高被占軌道 (π 軌道) を対象に(1) density oscillation 解析と(2) フーリエ解析の2通りで実験データを解析した。

(1) 標的 π 軌道を構成原子の2p軌道の線形結合で近似すると、空間平均されたEMS断面積 $\sigma_{\text{EMS}}(\mathbf{p})$ は、

$$\sigma_{\text{EMS}}(\mathbf{p}) = \sigma_{2p}(\mathbf{p}) \left[1 + \sum_{j \neq k} \{ C_{jk}^{(0)} j_0(\mathbf{p}R_{jk}) + C_{jk}^{(2)} j_2(\mathbf{p}R_{jk}) \} \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、 $\sigma_{2p}(\mathbf{p})$ は2p原子軌道のEMS断面積、 j_0 と j_2 はそれぞれ0次と2次の球ベッセル関数で、 $C_{jk}^{(0)}$ と $C_{jk}^{(2)}$ は定数である。したがって、電子運動量分布には2原子 j と k の核間距離 R_{jk} で決まる振動構造 (density oscillation) が現れる。さらに、球ベッセル関数の係数 $C_{jk}^{(0)}$ と $C_{jk}^{(2)}$ は、2p原子軌道の線形結合係数や空間的な相対配向で決まるため、density oscillationの振動構造を解析することで、標的分子軌道の核間距離、位相、対称性、空間分布、さらには化学結合の効果に関する情報を得ることができると期待される。

(2) 一方、フーリエ解析は、電子運動量分布をフーリエ変換することで、位置空間波動関数の自己相関関数 $B(\mathbf{r})$ を調べる手法である。

$$B(\mathbf{r}) = \int \psi(\mathbf{s}) \psi(\mathbf{s}+\mathbf{r}) d\mathbf{s} = \int \rho(\mathbf{p}) \exp(-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{p} \quad (2)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{p})$ は電子運動量密度分布である。したがって $B(\mathbf{r})$ は、位置空間における、X線回折の原子構造因子に類似した量に対応する。当然、 $B(\mathbf{r})$ と $\rho(\mathbf{p})$ は等価な情報を含んでいるが、 $B(\mathbf{r})$ に変換して位置空間の関数とすることで分子軌道関数の立体的特徴をより直感的に捉えることができると期待される。

上記の分子軌道形状のより詳細な解析に加え、芳香族分子の有機半導体デバイスとしての応用的観点から、過渡状態における π 軌道形状の EMS 研究を行った。実験は我々が開発した時間分解 EMS (TR-EMS)装置を用い、トルエンの一重項第一電子励起 S_1 状態(寿命約 86 ns)を対象に行った。フェムト秒レーザーの出力 (800 nm, 0.8 mJ, 120 fs, 5 kHz) の三倍波 (267 nm) を二分し、一方はトルエンの S_1 状態を生成するためのポンプ光として用い、他方はフォトカソード型電子銃に照射して短パルス(1 ps)電子線の生成に利用した。ポンプ光から 6 ns の遅延時間の後に、短パルス電子線による EMS 実験を行った。その際、ポンプ光の繰り返し周波数をプローブ電子パルスのそれに対して半減させることで、 S_1 状態のトルエンを含む EMS データ (laser-on) と、含まない従来の EMS データ (laser-off) を同じ実験条件で交互に繰り返し積算し、それらデータの差スペクトルとして TR-EMS データを得た。

上記の(e, 2e)実験に対して(e, 3e)分光は、図 1 に示すように、標的分子 M の高速電子衝撃二重電離 $[e_0(E_0, p_0) + M \rightarrow e_1(E_1, p_1) + e_2(E_2, p_2) + e_3(E_3, p_3) + M^{2+}(p^{++})]$ で生成する三つの散乱電子を三重同時計測法により検出する。これにより、エネルギー保存則 $[E_{\text{bind}}^{++} = E_0 - (E_1 + E_2 + E_3)]$ から二重電離エネルギー E_{bind}^{++} (電離終状態)を特定し、運動量保存則 $[p^{++} = K - P]$ から生成イオン M^{2+} の反跳運動量 p^{++} を決定する。ここで $K (= p_0 - p_1)$ は移行運動量、 $P (= p_2 + p_3)$ は電離 2 電子の重心運動量である。 K が十分に大きく入射電子が標的の電離する 2 電子のみと衝突するコンプトン散乱の条件においては、イオンコアは傍観者として振る舞い、電離前の標的 2 電子の運動量を q_1, q_2 とすると、 $p^{++} = -(q_1 + q_2)$ となる。したがって、 K および P の測定から標的 2 電子の運動量分布の分布を決定することができる。

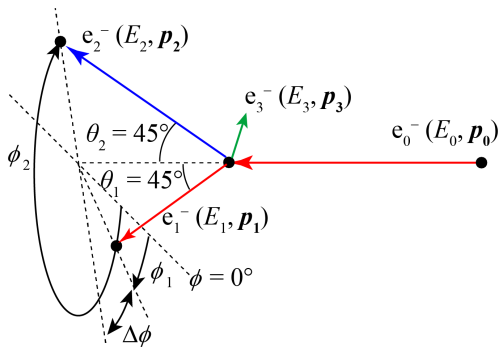


図 1. (e, 3e)分光の実験配置の一例

4. 研究成果

(1) π 軌道形状の実験的研究

CO_2 、 C_2H_4 、およびブタジエンの最高被占軌道の density oscillation を調べるために、実験的電子運動量分布を O 原子 (CO_2) または C 原子 (C_2H_4 、ブタジエン) の 2p 軌道対

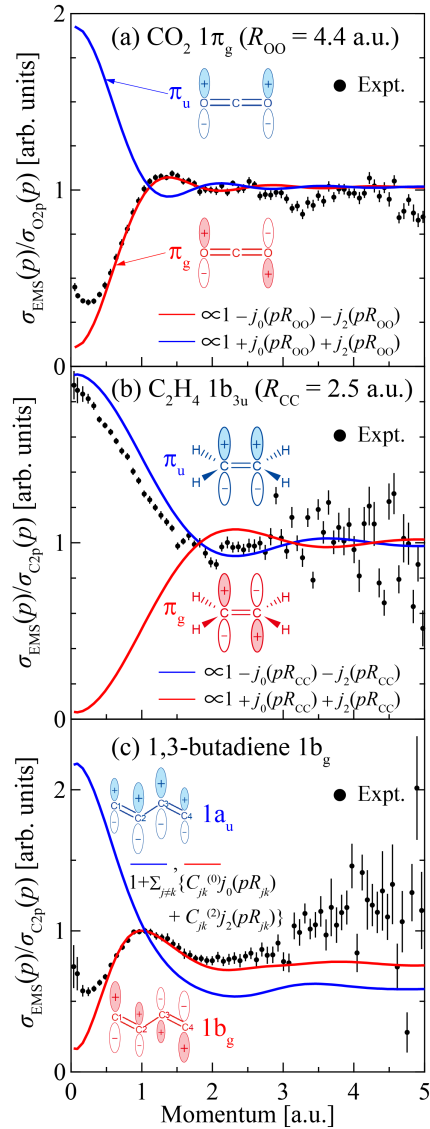


図 2. (a) CO_2 、(b) C_2H_4 、(c) C_4H_6 の最高被占軌道の momentum density oscillation

する理論的電子運動量分布で割った結果を図 2 に示す。期待したとおり、対象とした 3 つの π 軌道の位相が低運動量領域の density oscillation の様子から一目瞭然と見て取れる。 CO_2 や C_2H_4 の場合、式(1)の球ベッセル関数の係数 $C^{(0)}$ 、 $C^{(2)}$ は、二つの 2p 軌道をプラスで結んだ場合共に +1 で、マイナスで結んだ軌道の場合 -1 である。運動量原点では $j_0(0) = 1$ 、 $j_2(0) = 0$ の値を持つことを考え合わせると、実験で対象とした π 軌道が CO_2 では O2p 軌道をマイナスで結んだ π_g 軌道、 C_2H_4 では C2p 軌道をプラスで結んだ π_u (b_{3u}) 軌道であることが明らかである。ブタジエンの結果は、より複雑な分子の π 軌道に対しても density oscillation からその位相情報が得られることを実証している。こうした観測結果を、図 2 中に合わせて示した式(1)の理論的 density oscillation が支持している。

図 3 に CO_2 、 C_2H_4 、およびブタジエンの最高被占軌道の空間平均した自己相関関数 $B(r)$ の実験結果を密度汎関数法 (DFT) による理

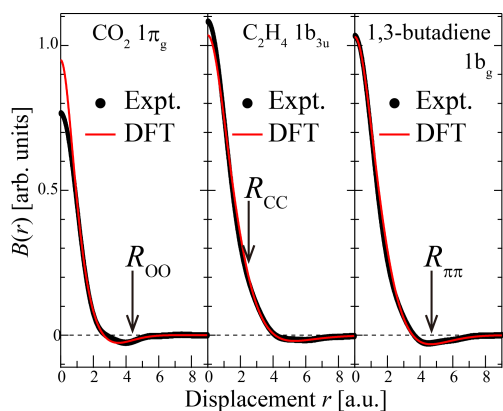


図 3. CO₂、C₂H₄、C₄H₆の最高被占軌道の自己相関関数

論計算結果と合わせて示す。自己相関関数は分子軌道がそれ自身を距離 r だけ変位させたものとどれだけ相関があるかを表す。図 3 から、CO₂ とブタジエンの π 軌道の $B(r)$ は負のピークを持つ一方で、C₂H₄ では明確なピークを示さないことが分かる。このことは、CO₂ とブタジエンの π 軌道がいずれも *gerade* 対称性で、C₂H₄ の π 軌道が *underade* 対称性であることを実証している。さらに、負のピークの位置を *gerade* 対称性 π 軌道の構成軌道間の距離に関連づけることができる。つまり、空間平均に伴う僅かなずれは認められるものの、CO₂ の負のピーク位置は大まかにいって二つの酸素原子間距離 ($R_{OO} = 4.4$ a.u.) と、また、ブタジエンのそれは二つの炭素二重結合間距離 ($R_{\pi\pi} = 4.7$ a.u.) と矛盾がない。これらの結果から、電子運動量分布のフーリエ解析からは、分子軌道の位相に関して density oscillation 解析と同じ結論が導かれるのみならず、分子軌道の空間的な広がりについてもある程度の情報が得られることが分かった。

(2) トルエンの S₁ 状態の TR-EMS

図 4 は、TR-EMS データセットを p 軸に沿って足し合わせて E_{bind} 軸に射影した、電子束縛エネルギースペクトル (BES) の実験結果と Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction (SAC/SAC-CI) 法による計算結果である。統計やエネルギー分解能 (~ 5 eV) には改善の余地を大いに残すものの、俯瞰的な特徴から見てすぐに、S₁ 励起状態トルエンの BES は S₀ 基底状態トルエンのそれとは全く異なっている様子がはっきりとわかる。すなわち、S₀ の BES では、outer valence 軌道からの電離バンドのピークが約 14 eV 付近に現れるのに対して、S₁ の BES では約 17 eV 付近と約 3 eV 程度高エネルギー側にシフトしており、SAC-CI による計算結果もこの実験結果を強く支持している。

図 5 は、outer valence 電子の空間平均した運動量分布を基底状態 (S₀) と S₁ 状態とで比較した結果である。統計は満足すべきものではないものの、S₀ と S₁ とでは電子運動量分布

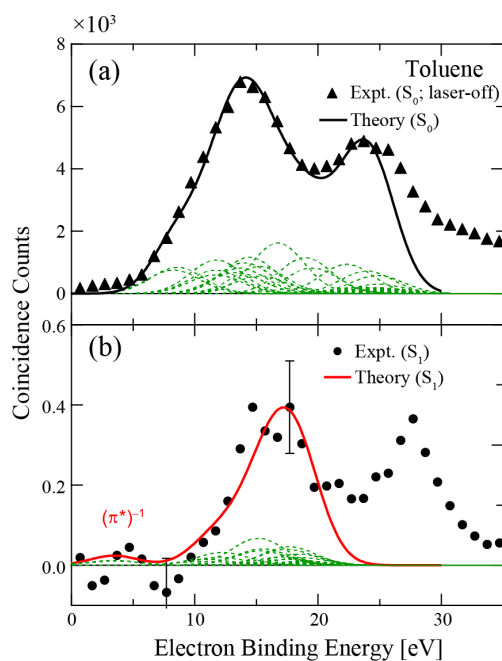


図 4. トルエンの(a) S₀ 状態および(b) S₁ 状態の TR-EMS BES と理論計算結果

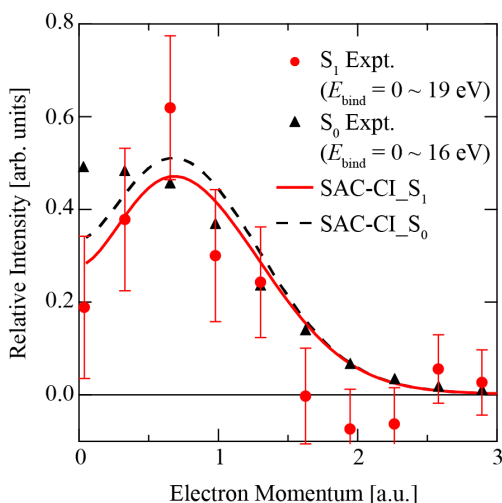


図 5. トルエンの(a) S₀ 状態および(b) S₁ 状態における outer valence 電子の運動量分布

に有意な差が認められる。すなわち、S₀ の電子運動量分布の実験結果は運動量原点で最大値を示し、運動量の増加に伴って単調減少するのに対し、S₁ のそれは運動量原点での強度が相対的に小さく、約 0.7 a.u. 付近で最大値をもつ形となる。この差が、 π - π^* 電子励起の効果であるかどうかを明らかにするため、現在、装置性能の向上を図っている。

以上のように TR-EMS により、単一の励起状態に対する BES を広範なエネルギー範囲 (0~30 eV) にわたって測定することに成功し、励起状態の最外殻軌道のみならず、ほかのより強く束縛された軌道をもそのイメージングが可能であることを実証した。したがって、TR-EMS の信号強度や分解能が向上さ

えすれば、電子励起によってどのように各原子価軌道の形状が変わるかを実験的に明らかにできるようにすると期待される。

(3) (e, 3e)分光の予備的実験結果

(e, 3e)分光では、どのような散乱角でどのようなエネルギーの散乱電子を検出するかといった実験配置に依存して、電子衝撃二重電離過程の複数のメカニズムの寄与(二体衝突、higher-order過程、shake-off過程など)の現れ方が変わるはずである。したがって、電子線コンプトン散乱を選択的に観測するためには、種々の実験配置を検討しなくてはならない。例えば便宜上図1に示した配置は、高速電子衝撃二重電離で生成する非弾性散乱電子 e_1 と電離電子 e_2 のうち、散乱角が共に 45° でエネルギーが相等しい高速2電子と、全立体角に放出される残り1つの低速電子 e_3 を検出する様子を表している。ここでは、(e, 3e)分光の極めて予備的実験として、既存の装置のみを用いて、2電子原子であるHeを対象とした(e, 3e)分光を試みた。すなわち、Heの電子衝撃二重電離で生成する散乱3電子のエネルギーが全て等しく、かつ、散乱角が共に 45° のものを試みたが、同時計測信号を検出するには至らなかった。これにより、(e, 3e)信号を得るには図1のように、低速散乱電子の観測など、移行運動量の条件を緩和する必要があることが分かった。

以上のように本研究では、電子運動量分布のdensity oscillation解析およびフーリエ解析を利用することで、導電性有機分子の電子機能発現において中心的な役割を果たす、基本的な π 電子の分子軌道形状に関する情報を抽出可能であることを示した。さらに、トルエンの π - π^* 電子励起状態に対する時間分解電子運動量分光を実現し、励起状態・過渡状態における芳香族分子の任意の分子軌道イメージングが原理的に可能であることを示すことができた。これにより今後、安定基底状態および不安定過渡状態の分子軌道形状と電子相関との関係性を明らかにすると共に、芳香族分子の電子相関研究のための(e, 3e)分光の実現へ向けて本手法を展開できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

N. Watanabe, K. Katafuchi, M. Yamazaki, M. Takahashi, Interference effects on (e, 2e) electron momentum profiles: a comparative study for CCl_4 and CF_4 , Eur. Phys. J. D, 査読有, Vol. 70, 2016, pp. 268-274
DOI: 10.1140/epjd/e2016-70516-7
M. Yamazaki, Y. Tang, M. Takahashi,

Ionization propensity and electron momentum distribution of the toluene S_1 excited state studied by time-resolved binary (e, 2e) spectroscopy, Phys. Rev. A, 査読有, Vol. 94, 2016, pp. 052509-1-5

DOI: 10.1103/PhysRevA.94.052509

Y. Tang, X. Shan, J. Yang, S. Niu, Z. Zhang, N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, X. Chen, Vibrational effects on electron momentum distributions of outer-valence orbitals of oxetane, J. Phys. Chem. A, 査読有, Vol. 120, 2016, pp. 6855-6863
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06706

N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, Relationship between interference pattern and molecular orbital shape in (e, 2e) electron momentum profiles of SF_6 , J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 査読有, Vol. 209, 2016, pp. 78-86

DOI: 10.1016/j.elspec.2016.04.004

高橋正彦、山崎優二、励起状態の時間分解分子軌道イメージング、パリテイ、査読無、31巻、2016年、52-56

http://pub.maruzen.co.jp/book_magazine/magazine/parity-back/parity2016/2016_04/1604_cont.html

山崎優二、(e, 2e)分光、しょうとつ、査読有、12巻、5号、2015年、147

http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/15_1205s.pdf

N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, EMS study of vibrational effects on electron momentum distributions of C_2H_4 and CH_2F_2 , J. Phys. Conf. Ser., 査読無, Vol. 635, 2015, p. 72031

DOI: 10.1088/1742-6596/635/7/072031

M. Yamazaki, Y. Tang, M. Takahashi, Time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy on the toluene S_1 excited state, J. Phys. Conf. Ser., 査読無, Vol. 635, 2015, p. 72021

DOI: 10.1088/1742-6596/635/7/072021

M. Yamazaki, H. Nakazawa, C. Y. Zhu, M. Takahashi, An attempt at a product vibrational analysis of a photo-induced chemical reaction by means of time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, Vol. 635, 2015, pp. 012010-1-7

DOI: 10.1088/1742-6596/635/1/012010

[学会発表](計29件)

M. Yamazaki, M. Hosono, Y. Tang, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Zhu, M. Takahashi, Recent progress towards momentum-space imaging of transient

molecular orbitals and atomic motions during a chemical reaction, Stereodynamics (Stereodynamics 2016), 2016年11月9日、台北(台湾)

M. Yamazaki, M. Takahashi, Recent progress towards time-resolved imaging of molecular orbitals in momentum space, 12th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP12), 2016年9月8日、長春(中国)

M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, Y. Tang, C. Zhu, M. Takahashi, Molecular orbital imaging of excited states using time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy, International Conference on Ultrafast Phenomena 2016, 2016年7月21日、サンタフェ(アメリカ合衆国)

M. Yamazaki, Development of time-resolved electron momentum spectroscopy: Towards making the molecular orbital movies of a chemical reaction, 23rd IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC23), 2016年7月5日、シドニー(オーストラリア)

M. Yamazaki, I. Nakajima, H. Satoh, N. Watanabe, D. Jones, M. Takahashi, Two-center interference effects on (e, 2e) ionization of H₂ and CO₂ at large momentum transfer, 68th Gaseous Electronics Conference, 2015年10月15日、ホノルル(アメリカ合衆国)

M. Yamazaki, Towards making the molecular orbital movies of a chemical reaction, 19th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, 2015年10月5日、ゴールドコースト(オーストラリア)

山崎優一、Yaguo Tang、高橋正彦、トルエンのS₁電子励起状態を対象とした時間分解電子運動量分光、原子衝突学会第40回年会、2015年9月28日、首都大学東京(東京)

山崎優一、Yaguo Tang、高橋正彦、時間分解電子運動量分光によるトルエンのS₁電子状態、第9回分子科学討論会、2015年9月19日、東京工業大学(東京)

M. Yamazaki, M. Takahashi, Towards making the molecular orbital movies by time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy, International Symposium on (e, 2e), Double Photo-ionization, and Related Topics, 2015年7月31日、サンセバスチャン(スペイン)

M. Yamazaki, Y. Tang, M. Takahashi, Time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy on the toluene S₁ excited state, XXIX International

Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2015年7月27日、トレド(スペイン)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/takahashi-m/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 優一 (YAMAZAKI, MASAKAZU)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00533465

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()