

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02688

研究課題名(和文)原子・分子集合体の電子運動量分光による相互作用軌道イメージング

研究課題名(英文)Imaging of interaction frontier orbitals by electron momentum spectroscopy of atomic and molecular clusters

研究代表者

山崎 優一 (YAMAZAKI, Masakazu)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：00533465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子間相互作用の電子レベルでの実験的解明を目指し、電子コンプトン散乱の運動学的完全実験を利用して分子軌道ごとの電子の運動量分布を調べる電子運動量分光の飛躍的發展を図った。その結果、従来の同型装置と比べて約2桁も信号捕集効率を向上させ、さらに電子束縛エネルギーの分解能を2倍以上に改善することが可能な新規高感度装置を開発した。また、内殻軌道の高精度な電子運動量分光実験に成功する、時間分解電子運動量分光データから反応中間体の寄与を明らかにするなどし、希薄で異性体が複数存在する分子集合体の軌道イメージングへ向けた基礎を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子間相互作用は物質のほぼすべての性質に深く関わっており、その起源を電子レベルで解明するための多くの努力がこれまで払われてきている。本研究の意義は、原子・分子が数個集合したクラスターの分子間結合について、これまでまったく研究されてきていないエネルギー的側面ではなく、軌道形状(電子分布)に焦点をあて、従来とは異なる視点から分子間相互作用の基礎的理解を得ようとするところにある。本研究により、クラスターの分子軌道イメージングに不可欠な実験的基礎を確立し、今後、本手法を実際の系に応用することにより分子間相互作用の起源に迫ることができると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, aiming at experimentally investigating the origin of intermolecular interaction in terms of electronic structure, we have broadened the applicability of electron momentum spectroscopy (EMS) that enables us to study electron momentum distribution of individual molecular orbitals by using electron Compton scattering. As a result, we have developed a highly-sensitive apparatus whose correction efficiency is estimated to be two orders of magnitude higher than that of the existing apparatus of same size. In addition, it has become possible to improve the experimental resolution of electron binding energy by a factor of two. Furthermore, the apparatus has been successfully applied to EMS studies of core orbitals. In parallel, theoretical analysis to extract information on reaction intermediates from time-resolved EMS data has been developed. These achievements form the basis for making interaction-orbital imaging of atomic and molecular clusters feasible.

研究分野：物理化学

キーワード：分子軌道 波動関数 クラスタ 電子分光 物理化学

1. 研究開始当初の背景

原子・分子クラスターの特性を支配する基本法則と根本原理を解明し、原子・分子がどのように集団特性を獲得するかを理解するために、これまで多くの分光研究が精力的に行われてきている。とりわけ、光電子分光や光吸収分光などによる電子スペクトル測定から、クラスターの電子エネルギー準位に関する理解は大きく進んだ。一方、フロンティア軌道理論によれば、反応性など分子の性質の多くは、分子の外側に大きく広がった価電子軌道の形や対称性も重要な支配因子である。しかしながら、クラスター内に広がる価電子軌道の形状を直接探る実験的手法は現在のところ存在しない。多くの物理化学的性質について、電子分布がクラスターの特性を決定づけると解釈されているにも関わらず、そうした情報は光電子の角度分布測定や理論計算から間接的に推測するしか術がないのが現状である。

一方、孤立分子に対しては、分子軌道の形そのものを実験的に観測しようとする試みは古くからなされてきており、その一つに(e, 2e)電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) がある。本手法をクラスターへと応用する試みは10年ほど前に報告されているものの、信号強度に関する実験的困難を解決できず、成功には至っていない。一方、研究代表者らは、検出感度を究極的に向上させた超高感度 EMS の実現に成功した。この基盤技術は、すぐさま化学反応への応用を見据えて励起状態の分子軌道イメージングへと展開したが、クラスターやラジカルなどの重要な微量化学種への適用も挑戦すべき課題の一つであった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、原子・分子集合体の価電子波動関数形状、ないしは価電子軌道分布を直接観測するための新しい分光法を実現することである。この目的のため、孤立分子の分子軌道形状を運動量空間で観測する EMS を、原子・分子クラスターをも対象とする「分子間相互作用系の電子運動量分光」へと質的展開し、クラスターの相互作用フロンティア軌道の電子運動量密度分布を観測する手法として開発・確立することを目指す。これにより、分子間力の起源の解明に対して従来とは異なる根本的視点からの研究を可能とする「分子間相互作用軌道イメージング」の開拓を試みる。この目的のために、次に挙げる3つの具体的研究課題を設定した。

- (1) クラスターの分子軌道をエネルギー的に分離観測するため、従来の高感度装置のエネルギー分解能を改善した高感度 EMS 装置を開発する。
- (2) 希薄なクラスターの EMS 実験へ向けて、信号強度が外殻軌道と比べて桁違いに小さな内殻イオン化を対象とした EMS 実験を試みる。
- (3) 複数の反応中間体の寄与を含む時間分解 EMS (TR-EMS) データから、主要な中間体の寄与を抽出するための理論解析法の開発を試みる。

3. 研究の方法

本分光は、電子線コンプトン散乱の運動学的完全実験であり、標的分子の高速 (> 1 keV) 電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子双方のエネルギーと運動量を同時計測する。移行運動量および損失エネルギーが共に大きな電子コンプトン散乱の条件下では、散乱過程は入射電子とイオン化する電子との二体衝突として記述でき、標的電子以外の分子全体は衝突の傍観者となる。したがって、入射電子のエネルギーと運動量は既知なので、イオン化前後のエネルギー保存則から標的電子の束縛エネルギーを、運動量保存則から標的電子がイオン化前に持っていた運動量を決定できる。この原理に基づき、電子運動量分光からは分子軌道ごとの電子運動量分布が得られる。

(1) 高感度 EMS 装置の開発

既存の高感度装置[1]は、信号の検出効率の向上に最大限の焦点をあてており、典型的な電子束縛エネルギーの分解能は 2.7 eV 程度である。一方、クラスターの分子軌道を電子束縛エネルギーから分離観測するためには、少なくとも従来2倍程度のエネルギー分解能が必要であると考えられる。そこで本研究では、既存の高感度装置を基盤としつつ、エネルギー分解能が改善可能な新規 EMS 装置の開発を目指す。

(2) 高感度 EMS 装置による内殻イオン化過程の研究

EMS は長い歴史があるにも関わらず、内殻軌道を対象とした研究はごく限られている。その主な理由としては、内殻イオン化の EMS 実験には、桁違いの検出効率と幅広い運動量範囲の観測が必要となるためである。そこで、本装置の特性を最大限に生かすため、既に先行研究が行われている Ar, CF₄, および Xe などを対象として内殻イオン化の高精度 EMS 実験を行った。

(3) TR-EMS データから反応中間体の情報を抽出する試み

TR-EMS は、EMS とポンプ・プローブ分光を組み合わせた手法で、フェムト秒レーザーによる光励起から遅延時間をおいて、ピコ秒パルス電子線で EMS を行うことにより、反応過渡種の分子軌道形状を探る実験手法である。しかしながら、現状の時間分解能では、反応中間体の情報を時間的に分離観測することは叶わず、得られるスペクトルは反応始状態から終状態にわたるスペクトル情報を積算した形となる。本研究では、アセトン重水素置換体の光誘起三体解離反応

の TR-EMS データから、反応中間体の寄与を理論抽出する手法の開発を行った。

4. 研究成果

(1) 高感度 EMS 装置の開発

本研究で実現を目指す原子・分子クラスターの電子運動量分光装置は、(1) 真空チェンバー、(2) 大型排気ポンプ、(3) 標的分子線源、(4) 熱電子銃、(5) 全方位角型電子エネルギー分析器、および(6) 信号処理回路の6つの設備からなる。これらのうち、(2)は既存のものを利用し、(1)および(3)~(6)は自作した。なお、(1)および(3)~(5)は東北大学多元物質科学研究所・機械工場ならびに高橋正彦教授との、(6)は分子科学研究所・装置開発室との共同研究の形で開発を実施した。

図1は、開発した高感度マルチチャンネル型 EMS 装置の概略図である。熱電子銃から高速入射電子線 (1 ~ 6 keV, ~ 10 μ A) を発生し、ガスノズルから漏れ出し分子線として真空チェンバー内に導入したガスと衝突させ、電子衝撃イオン化を誘起する。生成した電離電子と非弾性散乱電子のうち、散乱角 $\theta = 45^\circ \pm 1.0^\circ$ 、方位角 $\phi = 15^\circ \sim 165^\circ, 195^\circ \sim 345^\circ$ のもののみをスリットで切り出し、球型アナライザー (平均軌道半径 100 mm) へ導く。球型アナライザーの前段には減速レンズ系を設置し、分析する散乱電子のエネルギーを下げて高いエネルギー分解能を達成できる。散乱電子はその後、エネルギー分散され、位置敏感型二次元検出器により検出される。球型アナライザーの特性により、電子検出位置の検出器中心からの距離および角度からそれぞれ、エネルギーおよび散乱方位角を決定することができる。検出器からの信号は、散乱電子とクラスターイオンとの三重同時計測事象を判定する回路 (同時計測回路) を経てパソコンに取り込まれる。

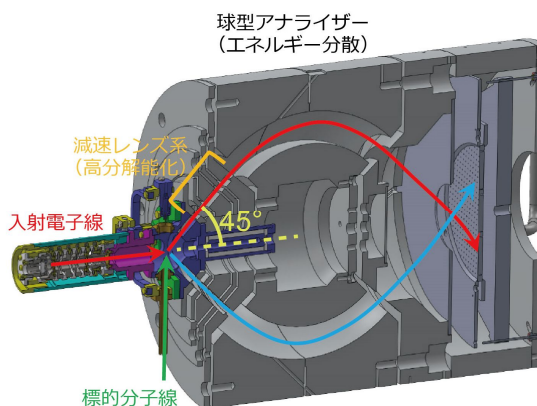


図1. 高感度 EMS 装置の概略図

本装置はほぼ 2π 範囲にわたる方位角を一挙に観測することで、高い検出効率を達成するだけでなく、広い運動量範囲の測定が可能となる。さらに、分子線ノズルの位置調整機構の導入、同時計測回路の改良や3段のMCPを用いることでマルチヒット検出効率を改善し、信号強度の向上を図った。図2に、Neを用いたベンチマーク実験で得られた、2p および 2s 軌道の運動量分布の結果を示す。実験結果は、信頼性が確認されている歪曲波ボルン近似 (DWBA) による理論計算結果と良く一致しており、軌道の対称性を反映した運動量分布を得ることができた。また、実験条件を考慮して信号計測効率を見積もったところ、既存の同型の装置[1]と比べて本装置では2桁もの検出効率の向上が認められた。

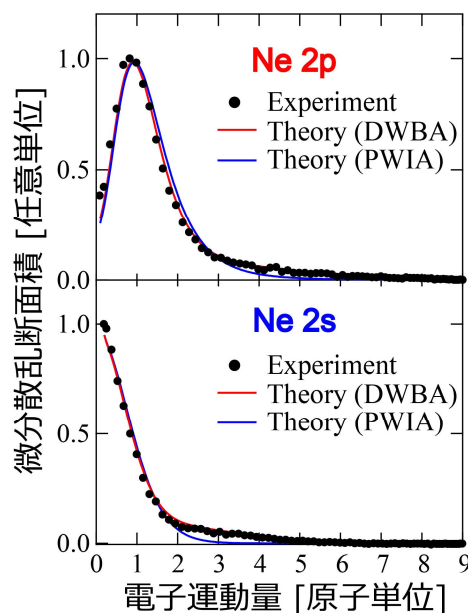


図2. Ne 2p, 2s 軌道の電子運動量分布

さらに、図3に減速レンズを用いた高分解能化の評価実験の結果を示す。エネルギーが約 600 eV 程度の散乱電子をそのまま分析した結果 (非減速) と 100 eV 程度にまで減速して分析した結果 (1/6 減速) とを比較すると、Ne 2p バンドのエネルギー分解能が 2.8 eV から 1.2 eV に大幅に改善し、目標とするエネルギー分解能が実現できることが分かった。

以上により、本装置は従来の高感度装置のさらなる検出効率向上の可能性を示すとともに、イオン化エネルギー分解能を改善することに成功し、微量化学種などを対象とした、より進んだ波動関数系の精密計測を実現するための新たな基盤となることを実証することに成功した。

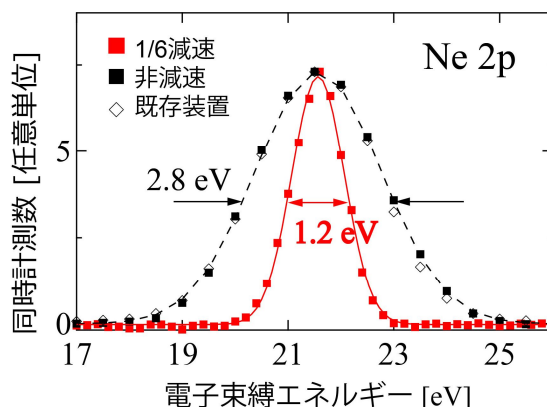


図3. 電子束縛エネルギー分解能の改善

(2) 高感度 EMS 装置による内殻イオン化過程の研究

これらの成果を受けて、外殻軌道と比べて桁違いに断面積の小さな内殻軌道 (Ar 2s, 2p 軌道、CF₄ の C1s 軌道、および Xe 4d 軌道など) を対象とした EMS 実験を行い、イオン化断面積の運動量依存性を高精度かつ広い運動量範囲にわたって明らかにした。結果の一例として、図 4 には Ar 2s 軌道のイオン化断面積の運動量依存性を、実験結果と複数の理論計算結果と比較して示す。Ar 2s 軌道に関する EMS 実験の先行研究では、観測可能な運動量範囲が約 3.5 a.u. までに制限されているものの、散乱電子がイオンのポテンシャルによって歪む歪曲波効果 (DWBA, DWIA) が重要であることが明らかとなっている。しかし、本研究による広い運動量範囲にわたる高精度測定の結果、既存の理論モデルのいずれも実験結果を高度に再現しないことが分かった。このことは、内殻軌道の高エネルギー電子衝撃イオン化のダイナミクスを記述するには、従来外殻軌道のイオン化に対して開発されてきた理論をさらに発展させるべきであることを強く示唆している。

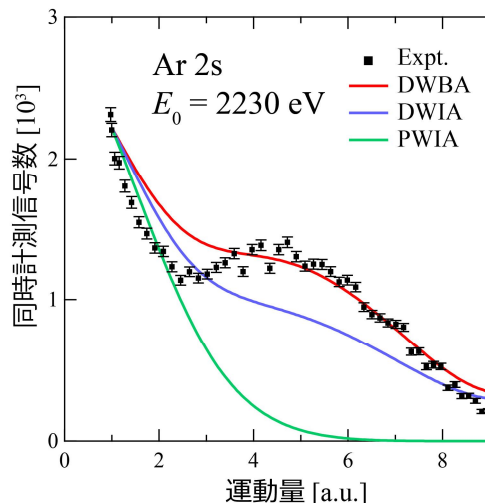


図 4. Ar 2s 軌道の EMS 実験結果と計算結果

(3) TR-EMS データから反応中間体の情報を抽出する試み

アセトン重水素置換体の 195 nm の光誘起三体光解離反応は、光吸収後に S₂ 状態 () が生成し、その後 S₁ 状態 () を経て、アセチルラジカル CD₃CO () と CD₃ () に解離し、さらに CD₃CO が CD₃ と CO () に解離するという経路が提唱されている。しかし、TR-EMS 実験の結果は、図 5(a) に示すように既報の反応中間体の最安定構造を用いて計算される理論スペクトルでは 10 eV 付近の強度の説明がつかず、新たな反応経路や中間体の存在が示唆される。本研究では、反応経路自動探索 (GRRM) 法を、アセチルラジカルの解離過程に応用し、異性体と反応経路を網羅的に求めた。

GRRM 計算の結果、分子式 C₂H₃O について 37 個の平衡構造が見つかった。得られた平衡構造のうち代表的なものについて EMS 電子束縛エネルギー計算を行った結果を図 5(b) に示す。図 5(a) の計算に考慮されていた最安定構造 (EQ0) に加えて、水素が移動した構造 (EQ1)、酸素が架橋した構造 (EQ11)、C と O が入れ替わった構造 (EQ15)、クラスター様の構造 (EQ35) などが得られた。これらのうち、EQ15 や EQ35 などは、EQ0 と比べて 10 eV 付近の強度が大きく増大しており、図 5(a) の実験と理論の差異を説明できる可能性がある。EQ15 の生成機構や寿命などさらに検討すべき課題はあるものの、この結果は、EMS スペクトルが異性体の構造や分子軌道の広がり鋭敏であり、スペクトルに主として寄与する安定構造についての知見が得られることを示唆している。

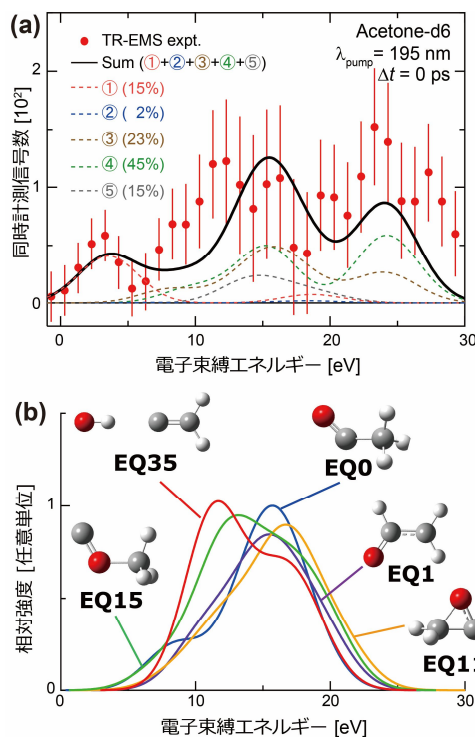


図 5. (a) 既報のアセトン重水素置換体の TR-EMS データと (b) C₂H₃O のスペクトル計算結果

以上のように本研究では、既存の高感度装置を基盤として新規 EMS 装置の開発を行い、従前と比べて信号計数率の桁違いの向上と同時に、クラスター研究に適用可能なエネルギー分解能の達成に成功した。本装置の特性である高い信号検出効率および広い運動量範囲を活用して、内殻イオン化の高精度 EMS 研究が可能となり、信号強度の弱いクラスター研究への指針を得たとともに、反応経路自動探索法と組み合わせる複数の構造異性体の寄与を考慮した理論解析法の開発を行った。また、これら EMS 研究と並行して、高強度フェムト秒レーザーを用いた光電子・光イオン同時計測画像観測分光を用いて、ギ酸クラスターの光イオン化ダイナミクスの研究も進めており、今後、クラスター生成および検出部と本装置を組み合わせることで、「分子間相互作用軌道イメージング」へと大きく展開できると期待される。

【参考文献】

1. M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22** (2011) 075602.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 山崎優一、長谷川達士、黒子茜	4. 巻 1
2. 論文標題 原子・分子クラスターの電子軌道可視化法のための多重同時計測回路の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 分子科学研究所装置開発室 Annual Report 2021	6. 最初と最後の頁 14-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tachibana Yuichi, Onitsuka Yuuki, Yamazaki Masakazu, Takahashi Masahiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Development of an Electron-Atom Compton Scattering Apparatus Using a Picosecond Pulsed Electron Gun	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atoms	6. 最初と最後の頁 19~19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/atoms9010019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 6件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 佐藤 巧、黒子 茜、長谷川 達士、高橋 正彦、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 高感度(e,2e)電子運動量分光装置の開発と内殻イオン化過程の研究
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小西 英、坂口 颯太、高橋 正彦、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 原子運動量分光の多元素への展開に向けた高感度装置の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂口 颯太、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 多原子分子の原子運動量分布に現れる量子効果
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平林 直音、木村 泰己、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 高強度フェムト秒レーザーを用いた メタンの光電子・光イオン同時計測イメージング
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高野 実味、高橋 正彦、大野 公一、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 時間分解電子運動量分光と反応経路自動探索法による反応中の分子軌道変化の解明
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤 巧、黒子 茜、長谷川 達士、高橋 正彦、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 高感度(e,2e)電子運動量分光装置の開発
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂口 颯太、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 多原子分子の分子内原子運動量分布に現れる量子効果
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高野 実咲、高橋 正彦、大野 公一、大島 康裕、山崎 優一
2. 発表標題 時間分解電子運動量分光とGRRM 法による反応中の分子軌道変化の解明
3. 学会等名 シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア2023」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masakazu Yamazaki
2. 発表標題 Looking at Molecular Orbital and Atomic Motion by Using Electron Scattering
3. 学会等名 International workshop on molecular spectroscopy and dynamics 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masakazu Yamazaki
2. 発表標題 Looking at molecular orbitals and atomic motions in molecules: -Towards the momentum perspective in chemistry
3. 学会等名 Phys Chem Seminar at U Tokyo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 I. Nakajima, M. Yamazaki, Yu. Popov, S. Houamer, M. Takahashi
2. 発表標題 A binary (e, 2e) study on Ne at incident electron energies up to 4 keV: Asymptotic behavior of the (e, 2e) cross section to its high energy limits
3. 学会等名 The XXXIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎 優一
2. 発表標題 時間分解電子運動量分光で探る過渡状態の分子軌道
3. 学会等名 第19回原子・分子・光科学 (AMO) 討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Taiki Kimura, Yasuhiro Ohshima, Masakazu Yamazaki
2. 発表標題 Photoelectron-photoion coincidence imaging studies on photoionization dynamics of CF ₄ by intense femtosecond laser
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎優一、黒子茜、高橋正彦、大島康裕
2. 発表標題 時間分解電子運動量分光とGRRMで挑むフロンティア軌道の可視化
3. 学会等名 IQCE量子化学探索講演会2022「量子化学で探る化学の最先端」(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎優一
2. 発表標題 電子分光法で探る電子・原子・分子の姿
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒子茜、長谷川達士、高橋正彦、大島康裕、山崎優一
2. 発表標題 LUMOのイメージングに向けた高感度(e,2e)電子運動量分光装置の開発
3. 学会等名 第22回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masakazu Yamazaki
2. 発表標題 Design of highly-sensitive multichannel electron spectrometer for studying electron and atomic motions in molecules
3. 学会等名 3rd International Symposium of JSPS Core-to-Core Program on "Molecular Recognition Mechanism between Flexible Molecules" (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒子茜、小西英、長谷川達士、高橋正彦、山崎優一、大島康裕
2. 発表標題 分子内電子・原子の運動量分布を探索高感度マルチチャンネル電子分光装置の開発
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒子茜、長谷川達士、高橋正彦、大島康裕、山崎優一
2. 発表標題 LUMOの分子軌道イメージングに向けた高感度(e,2e)電子運動量分光装置の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村泰己、大島康裕、山崎優一
2. 発表標題 フェムト秒レーザーを用いたCF ₄ の光電子イメージング
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Isao Nakajima, Masakazu Yamazaki, Yuri Popov, Masahiko Takahashi
2. 発表標題 A binary (e,2e) study on Ne at incident electron energies up to 4 keV for elucidating the asymptotic behavior of the plane-wave theory to its high energy limits
3. 学会等名 37th symposium on chemical kinetics and dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masakazu Yamazaki and Masahiko Takahashi
2. 発表標題 Recent progress in time-resolved binary (e, 2e) spectroscopy: Towards real-time imaging of electron orbitals in transient molecular systems
3. 学会等名 Yamada Conference LXXII: The 8th Asia-Pacific conference on Few-Body problems in Physics (APFB2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加倉井恒太、大島康裕、山崎優一
2. 発表標題 レーザー光電子・光イオン同時計測イメージング分光法の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Masakazu Yamazaki, Tomoyuki Endo, Akiyoshi Hishikawa, Masahiko Takahashi	4. 発行年 2024年
2. 出版社 Springer Nature Singapore Pte Ltd.	5. 総ページ数 17
3. 書名 Chapter 6 in Ultrafast Electronic and Structural Dynamics	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工業大学STARサーチ https://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key_rid=6000017666&lang=jp</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大島 康裕 (Ohshima Yasuhiro)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ヤグツキー オットマー (Jagutzki Ottmar)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ロシア連邦	Lomonosov Moscow State University		