

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750004

研究課題名(和文) 高分解能電子運動量分光による電子波動関数の核配置依存性

研究課題名(英文) Nuclear coordinate dependence of electronic wave function studied by high-resolution electron momentum spectroscopy

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子を構成する原子核運動と電子運動の相関を明らかにするため、原子核配置に依存した電子波動関数形状を観測可能な高分解能電子運動量分光法の開発を行った。その結果、入射電子線の単色化および電子エネルギー分析器の高分解能化により、電子束縛エネルギーの分解能を従来(2.7 eV)と比較して3倍近く(1.1 eV)にまで改善することに成功した。また、分解能の更なる向上のためには、収差や減速比を向上させた新規電子エネルギー分析器の開発に加え、電源電圧の変動など外的因子も取り除く必要があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to investigate correlation between nuclear and electron motions in a molecule, we have developed a high-resolution electron momentum spectroscopy that would be capable of measuring nuclear coordinate dependent electronic wave functions. As a result, the resolution of electron binding energy has been improved from 2.7 eV to 1.1 eV by improving energy resolution of an electron analyzer incorporated with a monochromatized incident electron beam. To achieve higher resolution, it is found to be fundamental to develop a new electron analyzer with reduced aberrations and advanced electron optics as well as to introduce highly stable voltage supplies.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態 電子分光 電子衝突 分子軌道 波動関数

### 1. 研究開始当初の背景

電子波動関数や電子密度分布の研究は、物質科学から生命科学にわたる広範な自然科学の分野で依然、中心課題の一つである。そのような電子波動形状を観測する試みの一つに電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) がある。EMS によれば、高速電子衝撃イオン化で生成する非弾性散乱電子と電離電子を同時計測することで、イオン化状態毎の電子運動量密度を運動量空間での分子軌道 (MO) の二乗振幅として観測できる。しかし、これまでの研究のほとんどが平衡構造に対する MO を対象としており、分子振動や化学反応の本質である、電子波動関数の原子核配置依存性を実験的に解明するには、克服すべき種々の実験的困難があった。

EMS のそのような化学反応動力学への貢献を阻んできた主たる要因の一つとして、極端に小さな反応断面積が挙げられる。その結果、これまで劣悪な統計やエネルギー分解能を改善する努力が絶えず求められてきた。これまでの世界最高分解能は 0.55 eV 程度であるが、このエネルギー分解能をもってしても単純な二原子分子の振動状態 (< 0.3 eV) を分離することは叶わず、振動状態で平均を取った MO 形状が研究の対象であった。したがって、振動の波動関数に依存した電子波動関数形を EMS で研究するためには、エネルギー分解能とトレードオフの関係にある信号強度の大幅な向上が不可欠であった。そのような背景の中、我々は最近、極限的な検出感度を有する新規 EMS 装置の開発に成功した。この成果は、既存の EMS 装置と比較して感度を何十倍も改善したのみでなく、観測可能な電子運動量範囲も 3 倍にまで大幅に拡大した。これにより、原子核近傍から遠方まで広範囲にわたって波動関数形の高精度測定が可能となった。

以上の背景を踏まえ、超高感度 EMS 装置をベースとして極限的なエネルギーの高分解能化を図り、電子衝撃イオン化で生成する分子イオンの振動準位を分離して電子波動関数形の観測ができれば、イオン化遷移の Franck-Condon 重なりを反映して、異なる核配置に対する MO 形状を調べることが可能になると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、イオンの振動準位を分離可能な (< 0.3 eV) 高分解能電子運動量分光装置を開発し、二原子分子を対象として、原子核配置と MO 形状との相関を明らかにすることで、零点振動運動が電子運動量分布に及ぼす影響を実験的に解明することを目的とする。具体的には、次に挙げる EMS のエネルギー分解能の支配因子を段階的に改善することで分解能の向上を目指す。

(1) 入射電子線の単色化などにより入射電子

のエネルギー広がりを 0.2 eV 程度にまで抑える。

(2) 電子エネルギー分析器の分解能も同様に 0.2 eV 程度を目標とする。

(3) 上記(1), (2)の結果を踏まえて EMS 実験条件を最適化し、イオン化エネルギーとして 0.3 eV 程度の分解能を達成する。

(4) H<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> などの二原子分子の振動準位を分離した EMS 実験を実現させる。

以上により、始状態の分子振動による構造揺らぎに対応した電子波動関数形の研究が可能となり、広く化学反応一般へ展開するための基礎的知見を得る。

### 3. 研究の方法

EMS は標的分子 M の高速電子衝撃イオン化 ( $e_0 + M \rightarrow e_1 + e_2 + M^+$ ) で生成する非弾性散乱電子と電離電子とを同時計測する実験手法であり、反応前後のエネルギー保存則 [ $E_{\text{bind}} = E_0 - (E_1 + E_2)$ ] からイオン化エネルギー  $E_{\text{bind}}$  を求めることで、分子軌道毎に電子運動量分布を観測することができる。ここで  $E_0$ ,  $E_1$ , および  $E_2$  はそれぞれ入射電子、非弾性散乱電子、および電離電子の運動エネルギーである。近接したイオン化状態を分離するために必要なイオン化エネルギーの分解能  $\Delta E_{\text{bind}}$  は、入射電子のエネルギー幅 ( $\Delta E_0$ ) および散乱二電子に対する電子エネルギー分析器のエネルギー分解能 ( $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ) によって決まる [ $\Delta E_{\text{bind}} = ((\Delta E_0)^2 + (\Delta E_1)^2 + (\Delta E_2)^2)^{1/2}$ ]。したがって、EMS のエネルギー分解能  $\Delta E_{\text{bind}}$  を改善するには、入射電子のエネルギー広がりやエネルギー分析器の両者を改善させなければならない。

入射電子のエネルギー幅をより小さなものとするため、静電型モノクロメーターを新たに導入し、エネルギー選別された電子線を生成しそのエネルギー広がり評価した。

一方、本研究で用いる球型電子エネルギー分析器の分解能  $\Delta E$  は、検出電子の角度広がり、パスエネルギー、入口スリット幅、分析器の平均軌道半径をそれぞれ、 $\Delta\alpha$ ,  $E_{\text{pass}}$  (eV),  $w$  (mm),  $R$  (mm) とすると

$$\Delta E = [w/(2R) + (\Delta\alpha)^2/2] \times E_{\text{pass}} \quad (1)$$

で表される。ここで、 $R$  は装置固有の値 (100 mm) であるため、 $w$  と  $E_{\text{pass}}$  を小さくすることで、 $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  の改善が期待できる。従来の分解能は、 $w = 0.5$  mm,  $E_{\text{pass}} = 600$  eV の条件で 1.7 eV 程度のため、仮に  $\Delta\alpha$  の寄与が無視できるとすれば、例えば  $w = 0.1$  mm,  $E_{\text{pass}} = 300$  eV と小さくすることで、目標とする分解能が達成できる。本研究では、種々の ( $w$ ,  $E_{\text{pass}}$ ) での分解能の評価を試みた。

### 4. 研究成果

(1) 入射エネルギー幅の改善

従来の電子線では、タングステンフィラメントを高温に加熱して放出される熱電子を利用するため、そのエネルギー広がり約 1

eV 程度の幅をもっている。本研究ではそのような熱電子線のエネルギー選別を行うモノクロメーターを新規に製作した。モノクロメーターは熱電子銃部、半球型エネルギー選別部、および加速部の3つからなり、各部の動作に必要な電源の整備等を行った。本モノクロメーターを通過した単色電子線のエネルギー広がり $\Delta E_0$ は、モノクロメーターの入口スリット幅 $w_1$ とエネルギー選別部のパスエネルギー $E_{\text{pass}}^0$ を用いて

$$\Delta E_0 = w_1 \times E_{\text{pass}}^0 / 200 \quad (2)$$

と近似される。したがって、式(1)と同様に $w_1$ と $E_{\text{pass}}^0$ を小さくすることで、エネルギー広がりを抑えることができる。本研究では、 $w_1 = 1 \text{ mm}$ 、 $E_{\text{pass}}^0 = 40 \text{ eV}$ の場合に約 $0.35 \mu\text{A}$ の単色電子線を発生させることに成功した。この強度は従来と比べて二桁ほど強度が低下しているが、高感度EMSが達成した感度向上とほぼキャンセルさせることができる。

そこで、生成した単色電子線のエネルギー幅を見積もるため、弾性散乱実験を行った。弾性散乱実験で測定されるエネルギー幅 $\Delta E_{\text{elastic}}$ は $\Delta E_{\text{elastic}} = [(\Delta E_0)^2 + (\Delta E_1)^2]^{1/2}$ で決まり、電子エネルギー分析器の分解能 $\Delta E_1$ は先に述べた通り $w$ と $E_{\text{pass}}$ で決まるため、 $w$ を $0.5 \text{ mm}$ に固定して $E_{\text{pass}}$ を変化させながら $\Delta E_{\text{elastic}}$ を測定することで、 $\Delta E_0$ を推定することができる。図1に結果を示す。図1のグラフを直線でフィッティングして得られた切片から、 $\Delta E_0 = 0.30 \pm 0.16 \text{ eV}$ が得られる。これは従来の熱電子銃のエネルギー幅( $1.1 \text{ eV}$ )と比べると、約 $1/3$ 以下の値である。

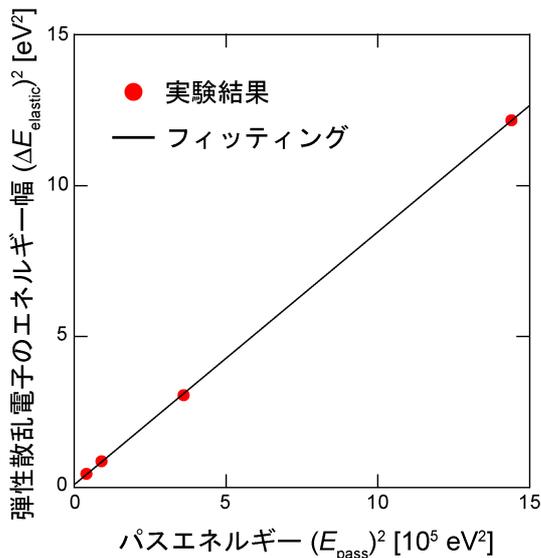


図1 弾性散乱電子のエネルギー幅のパスエネルギー依存性

## (2) アナライザーの分解能の改善

モノクロメーターの導入によって、入射電子線の単色化に成功したことを受け、電子エネルギー分析器(アナライザー)の分解能改善に取り組んだ。先に述べた通り、アナライザーの分解能は、スリット幅 $w$ およびパスエ

ネルギー $E_{\text{pass}}$ を小さくすることで改善できる(式(1))。本研究では、 $w$ は $0.5 \text{ mm}$ と $0.1 \text{ mm}$ のものを用意した。また、 $E_{\text{pass}}$ は散乱電子の速度をアナライザーに入射する前に減速させて小さくすることが出来る。典型的なEMSの実験条件では、入射エネルギーが $1200 \text{ eV}$ で、エネルギーが約 $600 \text{ eV}$ 程度の相等しい散乱二電子を検出する。そこで、入射エネルギーが $600 \text{ eV}$ の弾性散乱実験を行い、減速比を変えることでパスエネルギーを変化させながら弾性散乱電子のエネルギー幅を測定し、 $\Delta E_0 = 0.3 \text{ eV}$ としてアナライザーの分解能を評価した結果を図2に示す。

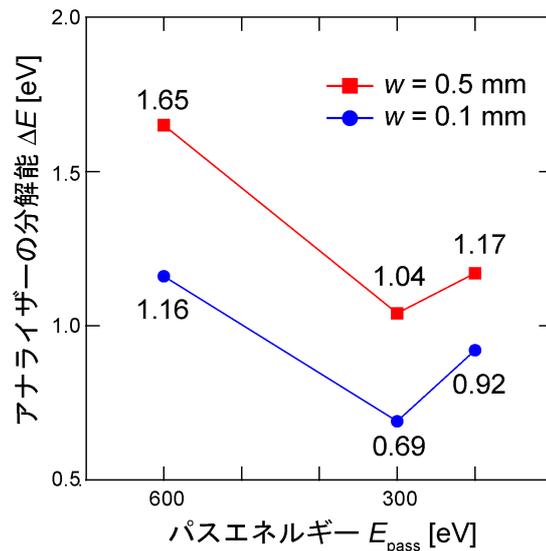


図2 アナライザーのパスエネルギーと分解能の関係

減速比(=  $E_{\text{pass}}/600$ )を1から $1/2$ にすると分解能の向上が認められるが、さらに減速を行って減速比を $1/3$ とすると期待に反して分解能が悪化する結果を得た。また、スリット幅を $1/5$ としても、アナライザーの分解能は $1/5$ にはならないことも分かる。これらのことは、減速比を上げるほど、また、スリット幅を小さくするほど、イオン化位置や角度広がりに関与した $\Delta\alpha$ (式(1))の影響が顕著に表れてしまうことを示唆している。したがって、高分解能化実現のためには、減速レンズ系やアナライザー全体の設計を再検討して、収差の寄与を小さくする工夫が必要であることが分かった。

## (3) 電子運動量分光実験

以上のように現状では、減速によりアナライザーの分解能の改善が見込めるのは、せいぜい減速比が $1/2$ までであることが分かった。当初の目標値である $0.2 \text{ eV}$ の分解能を達成するには、アナライザーの抜本的な改良が必要となるが、現状でのEMSのエネルギー分解能と信号強度を把握するために、Neを対象としたEMS実験を行った。図3が、Ne 2p軌道のイオン化エネルギースペクトルで得た、エ

エネルギー分解能の結果である。本研究で得た最も良い分解能は、信号強度の観点から従来はその適用が不可能とされていた 0.1 mm という極めて小さなスリット幅と減速比 1/2 を組み合わせて得たもので、その結果、EMS のエネルギー分解能を従来 (2.7 eV) と比較して 3 倍近く改善した 1.1 eV の結果を得ることが出来た。

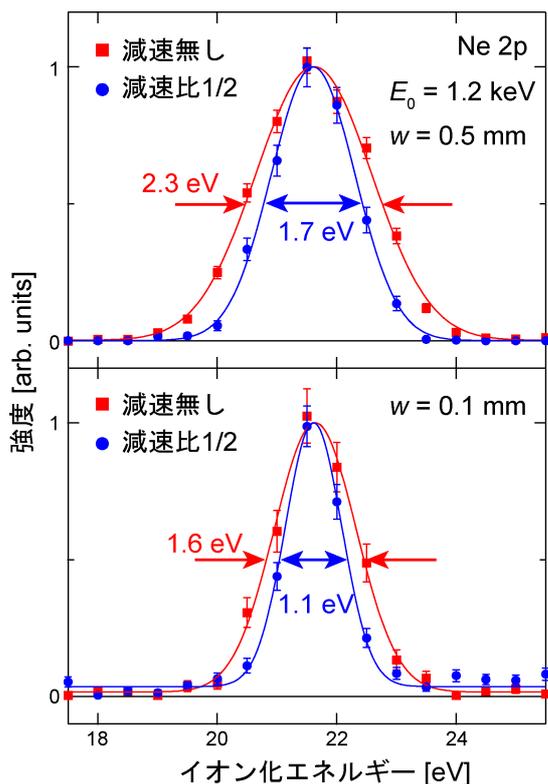


図3 EMS 実験のエネルギー分解能

他方、信号強度に関して言えば、スリット幅やパスエネルギーを小さくすると強度が桁違いに減少するため、図3の最も良いエネルギー分解能の条件下では、統計の良いデータを得るには半年近くの積算が必要となることが明らかとなった。したがって、EMS のイオン化エネルギーに関する更なる高分解能化には、信号強度の向上も併せて必要となる。現在、大強度 (10  $\mu$ A) かつエネルギー広がりの小さな (< 0.1 eV) 電界放出型電子銃の開発を進めており、これにより信号強度は大幅に向上すると期待される。

#### (4) 分解能悪化の外的要因

EMS の分解能を 0.1 eV のオーダーまで改善しようとする場合には、アナライザや電子銃自身の性能に加えて、それらに電圧を供給する電源の安定性も検討しなくてはならない。そこで、球型アナライザの内球および外球に印加する電圧を 1 日間測定し続けたところ、最大で 0.05 V の変化があることが分かった。この電圧変動が分解能に及ぼす影響を定量化するために、イオン光学設計ソフト SIMION8.0 によるシミュレーションを行った。シミュレーションでは、電子がアナライザ

の平均軌道半径を通るように内球と外球の電圧を設定し、その電圧値から僅かにずらした場合に、電子の軌道がどの程度ずれるかを求めた。その軌道のずれをエネルギーに変換して、内球あるいは外球の電圧変化に対してプロットした結果が図4である。

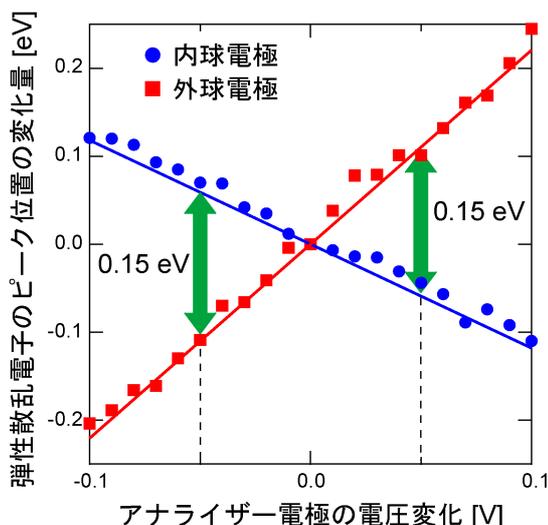


図4 アナライザの電圧変動が分解能に及ぼす影響のシミュレーション結果

縦軸は弾性散乱電子のエネルギー分布のピーク位置のシフト量に相当する。この量がアナライザの分解能に直接反映されるとすると、観測された 0.05 V の電圧変化は最大 0.15 eV の分解能の悪化をもたらす。これは、目標とする 0.2 eV の分解能と同程度の大きさとなってしまった。したがって、初期の分解能を達成するためには、高性能安定化電源を使用し分光器の各種電極および外部ラインとの接続方法を改善して電源のふらつきによる影響を取り除く必要があることが分かった。

以上のように、本研究では高感度 EMS 装置のエネルギー分解能を大きく改善することができたものの、所期の目標値を達成するには、電子レンズ系の改良や収差の影響の軽減、入射電子線強度の向上、および電源電圧の安定化も不可欠であることが明らかとなった。今後、これらの課題に対する措置を施すことで、原子核位置に依存した電子波動関数形状の精密観測を可能とする高分解能 EMS が実現すると期待される。

#### 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8件)

山崎優一、電子のオービタルパターンを見る、パリテイ、査読無、29巻、2014年、13-15  
[http://pub.maruzen.co.jp/book\\_magazine/magazine/parity-back/parity2014/2014\\_01/1401\\_cont.html](http://pub.maruzen.co.jp/book_magazine/magazine/parity-back/parity2014/2014_01/1401_cont.html)

M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi, Development of an (e,2e) electron momentum spectroscopy apparatus using an ultrashort pulsed electron gun, Rev. Sci. Instrum., 査読有, Vol. 84, 2013, pp. 063105-1-10  
DOI: 10.1063/1.4809792

M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, Interatomic resonant Auger effects in core-level photoemission from NO and CS<sub>2</sub> molecules, J. Phys. B, 査読有, Vol. 46, 2013, pp. 115101-1-10  
DOI: 10.1088/0953-4075/46/11/115101

D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, Molecular-frame (e,2e) experiment for N<sub>2</sub> at large momentum transfer, Phys. Rev. A, 査読有, Vol. 87, 2013, pp. 022714-1-5  
DOI: 10.1103/PhysRevA.87.022714

D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, Electron-impact ionization of N<sub>2</sub> at large momentum transfer above the double-ionization threshold, Phys. Rev. A, 査読有, Vol. 86, 2012, pp. 062707-1-7  
DOI: 10.1103/PhysRevA.86.062707

N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, Vibrational effects on valence electron momentum distributions of ethylene, J. Chem. Phys., 査読有, Vol. 137, 2012, pp. 114301-1-8  
DOI: 10.1063/1.4752653

〔学会発表〕(計35件)

山崎優一、高橋正彦、時間分解(e,2e)電子運動量分光の開発による化学反応におけるフロンティア電子運動の可視化、原子衝突学会第38回年会、2013年11月16日、埼玉

山崎優一、大石慶也、中澤博之、葛西裕治、高橋正彦、時間分解電子運動量分光によるアセトンの光解離ダイナミクス、第7回分子科学討論会、2013年9月26日、京都

M. Yamazaki, M. Takahashi, Development of time-resolved electron momentum spectroscopy: Preliminary results for the photodissociation dynamics of several molecules, International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization and Related Topics & 17th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, 2013年8月1日、中国・合肥市

M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi, Development of time-resolved electron momentum spectroscopy: a tool for visualizing the motion of electrons during a chemical reaction, XXVIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2013年7月25日、中国・蘭州市

M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi, Development of time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy: Preliminary results for the photodissociation dynamics of several molecules, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2013年6月6日、仙台

山崎優一、多次元電子分光による電子波動関数の立体特性に関する研究、日本物理学会第68回年次大会、2013年3月27日、東広島

山崎優一、大石慶也、葛西裕治、川瀬裕也、高橋正彦、時間分解電子運動量分光の開発：過渡状態電子運動の可視化へ向けて、第6回分子科学討論会、2012年9月18日、東京

M. Yamazaki, M. Takahashi, Progress towards development of time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy, International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces, 2012年8月29日、ドイツ・ベルリン

M. Yamazaki, K. Oishi, Y. Kasai, Y. Kawase, M. Takahashi, Progress towards development of time-resolved electron momentum spectroscopy, 2nd International Symposium on Electron Momentum Spectroscopy, 2012年8月23日、ベルギー・ブリュッセル

山崎優一、大石慶也、葛西裕治、川瀬裕也、高橋正彦、時間分解(e,2e)電子運動量分光の開発、原子衝突学会第37回年会、2012年7月29日、東京

〔図書〕(計1件)

J. Lower, M. Yamazaki, M. Takahashi, Cambridge University Press, (e,2e) spectroscopy using fragmentation processes in "Fragmentation Processes (Topics in Atomic and Molecular Physics)", 2013, pp. 137-154

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/modules/laboratory/index.php?laboid=42>

## 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：