

令和元年9月7日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03762

研究課題名(和文) 時間分解原子運動量分光の開発による化学反応ダイナミクスの可視化

研究課題名(英文) Development of time resolved atomic momentum spectroscopy for visualization of chemical reaction dynamics

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) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、化学反応中の分子内原子運動の可視化法の開発を目指し、高速電子の準弾性後方散乱を利用して分子内原子の運動量分布を調べる原子運動量分光の飛躍的發展を図った。その結果、従前と比べて約3桁近くも信号計数率を向上させた高感度装置の開発、実験データから標的の並進運動の影響を取り除き分子内運動の寄与のみを抽出する方法の開発、および時間分解計測が可能な短パルス電子線を用いた原子運動量分光を実現し、時間分解原子運動量分光の実現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

本研究の意義は、分子内原子運動を調べるためにこれまでもっぱら研究されてきた分子系のエネルギー的側面ではなく、原子運動量の変化に最大限に焦点をあて、従来とは異なる新しい視点から化学反応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、化学反応中に各原子に働く力を可視化するために不可欠な、技術的・原理的基礎を確立し、今後、本手法を反応中の分子系に応用することにより化学反応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 visualizing intramolecular atomic motion during a chemical reaction, we have enhanced the potential ability of atomic momentum spectroscopy (AMS) that enables us to investigate momentum distribution of atoms in a molecule by using high-energy electron quasielastic backscattering. As a result, we have successfully developed (1) a highly-sensitive multi-channel apparatus which has increased the signal count rate by nearly three orders of magnitude compared to existing setups, (2) a protocol to extract information about atomic motion due to molecular internal motion from AMS experimental data, (3) an AMS apparatus using an ultrashort pulsed electron gun whose temporal width is short enough to conduct time-resolved spectroscopy. These achievements form the basis for realizing time-resolved version of AMS.

研究分野：物理化学

キーワード：コンプトン散乱 波動関数 核波束 反応動力学 電子分光 時間分解分光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

最近の超短パルス電子線 / X 線発生技術の発達により、時間分解構造解析法の開発が活発に行われ、反応中の分子構造の変化を追跡することが可能となってきた。しかしながら、そうした分子構造の変化や結合の組み替いを支配しているメカニズムにまで立ち入るには、さらに進んだ実験が必要となる。理論的には、多次元ポテンシャル面の勾配が、分子を構成する各原子核に加速度を与えて反応を進行させると考えられている。したがって、反応中の原子核がどのような方向にどのくらいの速度で運動しているかを追跡できれば、反応動力学の本質を直接捉えた化学反応の新しい可視化が可能になると期待される。

こうした状況のなか研究代表者らは、化学反応とは電子運動の変化が先導して起こる原子核配置の変化であるという観点に立ち、反応途中の分子軌道形状をスナップショット観測する新規時間分解分光法の開発を進めている。その結果、分子軌道毎の電子運動量分布を実験的に与える(e, 2e)電子運動量分光を発展させ、励起状態をも対象とする時間分解(e,2e)電子運動量分光法の具現化に世界に先駆けて成功した。これにより、アセトン重水素置換体の第2電子励起状態に対してフロンティア電子運動の可視化に成功するなどの成果を得てきている。

一方で、原子核運動に対しては古くから、中性子非弾性散乱が安定基底状態にある原子核の運動量分布の測定に利用されてきた。しかしながら、中性子線の強度は極めて微弱で、反応の実時間追跡のための中性子線の超短パルス化は現状では不可能である。こうした背景の中、近年の電子分光技術の発達に伴い、電子線準弾性散乱を利用することによっても、中性子非弾性散乱と同様に原子の運動量分布を測定することが可能になりつつある。したがって、電子散乱実験によって原子の運動量分布を直接観測することができるのであれば、この手法と時間分解(e,2e)電子運動量分光の技術要素を高度に融合させることで、反応過渡状態における原子核運動の時間分解測定が可能であると強く期待される。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、光化学反応途中における孤立分子内原子の運動量分布の変化、すなわち過渡状態振動波動関数が運動量空間において時間発展する様をスナップショット的に観察する新規分光手法を開発・確立することである。この目的のために、次に挙げる3つの研究課題を設定した。

- (1) 電子準弾性後方散乱を利用して分子内の原子運動量分布を測定する目的のために、高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置を開発する。
- (2) 開発した高感度装置の特徴を最大限に活用して、分子内原子運動のみに起因した原子運動量分布の抽出を試み、「原子運動量分光」を手法として確立する。
- (3) 基底状態を対象とする「原子運動量分光」を、過渡不安定状態をも対象とする形へと展開を図り、化学反応を追跡するのに必要な時間分解能(1 ps)ならびに原子運動量分光に必要なエネルギー分解能(0.5 eV)の両者の要件を満たす「時間分解原子運動量分光」装置を試作する。

以上により、内部変換や非断熱遷移などの電子状態変化に伴う原子核運動の変化や、プロトン移動、異性化、および解離などの反応ポテンシャル面上の核波束運動の変化を可視化し、単分子光化学反応の動的過程の解明に対して従来とは異なる視点から研究を行う新規運動量分光学の構築を目指す。

### 3. 研究の方法

平面波撃力近似によれば、高速電子(～keV)の準弾性後方散乱過程は、入射電子と分子内のある一つの原子との二体衝突として記述される。よって、質量 $m$ 、運動量 $p$ で分子内を運動する標的原子は、 $E_{\text{rec}} = q^2/2m + q \cdot p/m$ で表される反跳エネルギーを得る。ここで $q$ は、入射電子および散乱電子の運動量ベクトルの差として定義される移行運動量である。第一項は、衝突前に静止していた原子が受ける平均反跳エネルギーに相当し、第二項は標的原子の運動量分布に起因したドップラー広がりに対応する。この反跳エネルギーを、入射電子のエネルギー損失として測定する手法を、「原子運動量分光」と呼ぶ。

#### (1) 高感度マルチチャンネル型原子運動量分光の開発

本研究では、時間分解原子運動量分光へと展開可能な高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置を試作し、その性能評価、および実験条件の最適化などを行った。装置の試作には、研究代表者らが開発した超高感度(e, 2e)電子運動量分光装置のアナライザー部を開発ベースとした。高速電子線(～keV)と漏れ出し分子線(原子線)との衝突により、散乱角 $135^\circ$ に準弾性後方散乱した電子をほぼ全方位角にわたって捕集する、高感度装置を開発した。

#### (2) 希ガス及び二原子分子の原子運動量分光

(1)で開発した高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置を用いて、安定状態における原子運動の研究を系統的に行った。具体的には基底状態の希ガス(He, Ne, Ar, Kr, Xe)および二原子分子( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ など)を対象とした原子運動量分光実験を行い、スペクトル形状に対する分子の重心運動(並進運動)と内部運動(回転および振動運動)の寄与をそれぞれ明らかにすることを試みた。

### (3) 超短パルス電子銃を用いた原子運動量分光の開発

高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置の時間分解計測化を試みた。具体的には、フェムト秒レーザーの三倍波を励起源とするフォトカソード型パルス電子銃を、本分光装置に特化した形に開発した。一方で、フェムト秒レーザー用の光学系を整備し、パルス電子銃を装置に実装、実験条件の最適化等を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置の開発

図1は開発した高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置の概略図である。アナライザー内部に設置した熱電子銃からエネルギー2 keVの入射電子線を発生し（強度は数100 nA）、ガスノズルから漏れ出し分子線（原子線）として導入した標的ガスと衝突させる。散乱電子のうち、散乱角 $\theta = 135^\circ \pm 0.4^\circ$ 、方位角 $\phi = 0^\circ \sim 72.5^\circ, 107.5^\circ \sim 252.5^\circ, 287.5^\circ \sim 360^\circ$ 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ようになっている。散乱電子はその後、エネルギー分散され、マイクロチャンネルプレートとディレイラインアノードからなる位置敏感型二次元検出器により検出する。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。本装置を用いて基底状態のXe原子を対象とした実験を行い、2 keVの散乱電子を1/20に減速することで、初期の目標をほぼ達成するエネルギー分解能（0.6 eV）を得た。

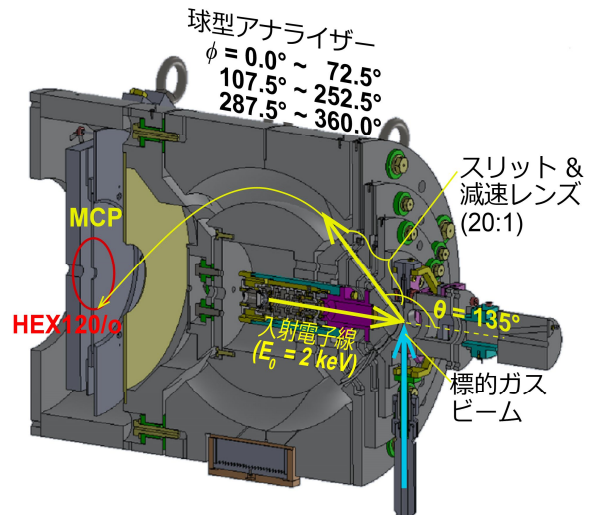


図1. 高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置の概略図

装置の性能を定量的に評価するため、基底状態のメタン分子を対象とした実験を行い、得られたデータを報告されているもの[M. Vos, J. Chem. Phys. 132, 074306 (2010).]と比較したのが、図2である。スペクトルにはメタンを構成する水素原子および炭素原子の反跳エネルギーならびにドブラー広がりを反映した2つのバンドが明瞭に現れ、開発した装置が原子運動量分光に必要な所期の性能を示すことを実証している。また、エネルギー分解能（0.6 eV）については既存装置（0.4 eV）にやや劣るものの、エネルギー分解能、入射電子線強度、および積算時間で規格化した信号計数率は約850倍にまで大幅に向上していることが分かった。これは、既存装置と比べて方位角範囲を広げた効果（29倍）に加えて、大型の排気ポンプを利用したこと（7倍）や、イオン化領域を大きくしたこと（4倍）が功を奏したためと考えられる。この値は入射電子線の超短パルス化に伴う大幅な強度低下を補うことが十分に可能な値であり、本分光の時間分解能化へ向けた大きな成果を得た。

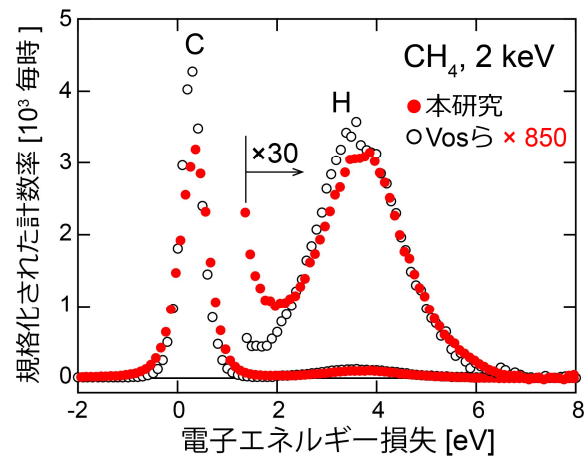


図2. CH<sub>4</sub>の原子運動量分光スペクトル

### (2) 並進運動の寄与の解明および分子内部運動の寄与の抽出

4-(1)の成果により、時間分解原子運動量分光を実現するための信号強度に関する課題を克服することができた。もう一つの課題は、原子運動量分光で得られる実験データから分子の並進運動の寄与を取り除き、分子内運動の寄与のみを抽出する方法を開発することである。そこで本研究ではまず、希ガス原子を対象とした実験を系統的に行い、原子の並進運動が実験データにどのように表れるかを明らかにした。

図3は希ガスに対して得られた電子エネルギー損失スペクトルのバンドのピーク位置を方位角に対してプロットした結果である。図中の「前方」および「後方」は、標的原子線の進行方向に対して前方散乱および後方散乱に対応する。この結果から、Heについては明瞭な方位角依

存性があることが分かった。これは、方位角によって  $q \cdot p/m$  の寄与が大きく変化するためである。しかしながら、その寄与は原子質量が大きくなるとともに急激に小さくなり、He 以外の希ガス原子については、並進運動のバンド位置に対する影響は、現状のエネルギー分解能と比べて無視できるほど小さい事が分かった。さらに、ここでは示さないが、バンド形状は希ガスの種類に依らず、希ガスの速度分布の広がりによる影響も無視できることが分かった。したがって、He に対してはバンドのピーク位置の方位角依存性を考慮しさえすれば、並進運動の実測スペクトルへの影響は無視でき、よって例えば、キセノン原子のスペクトル形状を装置関数として利用できることが分かった。

こうした成果をうけて本研究では、二原子分子の実測データから分子内部運動の寄与のみを抽出する手法の開発を試みた。図 4 は、 $H_2$  および  $D_2$  の方位角分解電子エネルギー損失スペクトルのバンド位置を原点にシフトさせ、方位角に対して全て足し合わせた結果であり、よって、スペクトルに対する並進運動の寄与が取り除かれたものである。これら実験結果と比較しうる理論的スペクトルを求めるため、量子論的調和振動子近似での原子運動量分布を求め、それを移行運動量ベクトル方向に射影したもの(コンプトンプロファイル)を空間平均し、キセノン原子の実験で得た装置関数で畳み込んだ。なお、振動波動関数に現れる振動数は実験値を用いている。そうして得た理論的スペクトル(図 4 の実線)は、二原子分子のスペクトル形状を统一的に再現し、原子運動量分光の実験結果と量子力学の予言が一致することを強く示唆している。

そこで逆問題として、原子運動量分布の形状を実験データに対して最適化した結果、分子振動に対する原子運動量分布を空間平均した理論計算結果と非常に良く一致する結果を得た。このことは、運動量空間において分子振動による分子

内原子運動を実験的に抽出できることを示しており、本分光の時間分解計測化により、化学反応中の分子内原子運動の可視化が実現可能であることを強く示唆する、大きな成果である。

### (3) 超短パルス電子銃を用いた原子運動量分光の開発

時間分解原子運動量分光の実現のため、フェムト秒レーザーを励起源とするフォトカソード型パルス電子銃を開発し、高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置へ実装し、予備実験を開始した。しかし、フェムト秒レーザーを二次元検出器側から電子エネルギー分析器の中を通してフォトカソードに照射するという、本分光特有の実験配置のため、レーザーによる予期せぬ大量のノイズが発生してしまい、装置の電圧条件を再び最適化せざるを得なくなった。図 5 にエネルギー分解能の評価のために行った、Xe の実験結果を示す。電子検出のタイミングやアナライザーのスリット幅の調整、および減速レンズ電圧の最適化など試行錯誤を経て、予備実験開始当初は約 11 eV という劣悪なエネルギー分解能を、1.4 eV にまで大幅に改善することができ、目標とする 0.5 eV まであと一歩のところまで到達した。他方、装置の高感度化の効果は絶大であり、電子線強度を CW 型熱電子銃の場合と比べて 5 桁も下げた条件でもなお、原子運動量分光実験が可能であることを実証した。

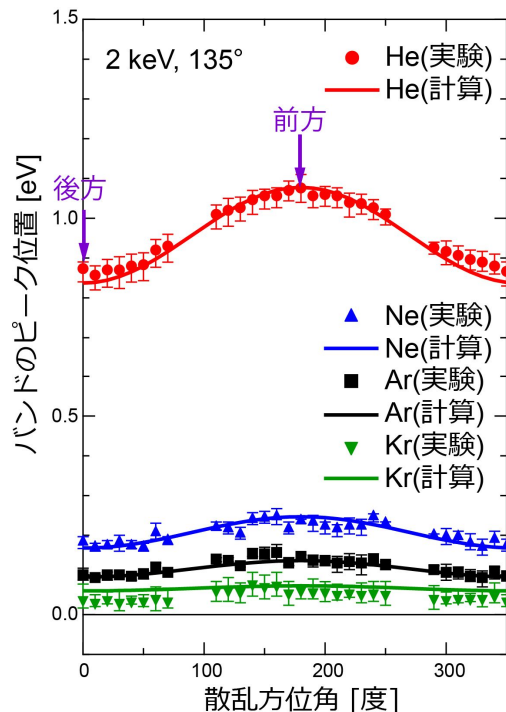


図 3. 希ガス原子のバンドのピーク位置の方位角依存性

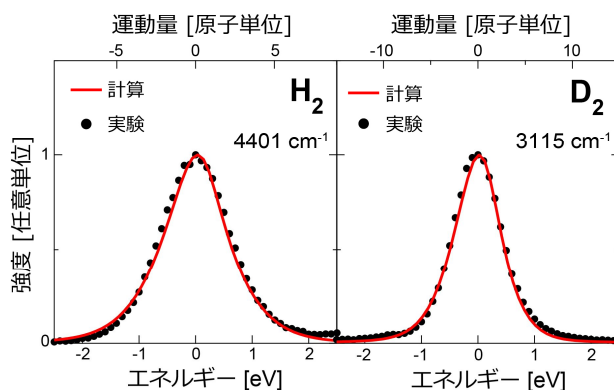


図 4.  $H_2$  および  $D_2$  の原子運動量分光スペクトルの実験および計算結果

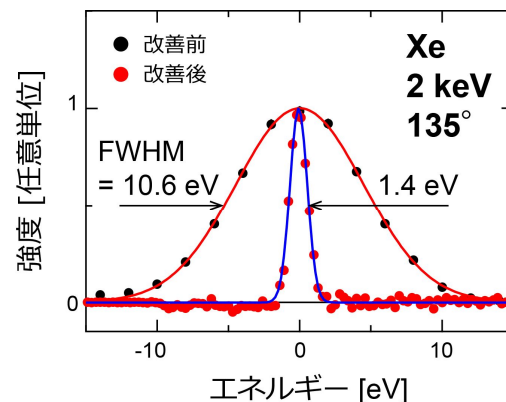


図 5. フォトカソード型パルス電子銃による Xe の原子運動量分光スペクトル

以上のように本研究では、球型アナライザーと大型二次元検出器の特徴を最大限に活用した高感度原子運動量分光装置を開発し、従前と比べて約3桁近くもの信号計数率の向上に成功した。同時に、方位角分解原子運動量分光実験を可能とし、その結果、標的の並進運動が原子運動量分光の実験データにどのような形で現れるかを明らかにした。これにより、並進運動に起因したバンド位置の散乱方位角依存性および装置関数を考慮することで、分子内原子運動のコンプトンプロファイルを空間平均したものを実験的に決定できることを実証した。さらに、フェムト秒レーザーを励起源とするフォトカソード型パルス電子銃による原子運動量分光装置を開発し、これにより今後、フェムト秒ポンプレーザーと組み合わせることで、化学反応中の分子内原子運動をスナップショット観察する、時間分解原子運動量分光として展開できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計16件)

I. Nakajima, M. Yamazaki, M. Takahashi, A comparative study of interference effects in (e, 2e) electron momentum profiles of CO<sub>2</sub>, ethylene, and 1,3-butadiene, J. Phys. B, 査読有, Vol. 52, 2019, pp. 114001-1-8

DOI: 10.1088/1361-6455/ab19f3

M. Yamazaki, Y. Tachibana, M. Takahashi, Influence of translational motion of rare gas atoms on electron-atom Compton scattering, J. Phys. B, 査読有, Vol. 52, 2019, pp. 065205-1-6

DOI: 10.1088/1361-6455/aafdc1

M. Yamazaki, S. Nakayama, C.-Y. Zhu, M. Takahashi, Theoretical analysis of the time-resolved binary (e, 2e) binding energy spectra on three-body photodissociation of acetone at 195 nm, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, Vol. 875, 2017, pp. 012004-1-6

DOI: 10.1088/1742-6596/875/2/012004

山崎優一、多次元電子分光による分子軌道イメージング、Molecular Science、査読有、11巻、2017年、pp. A0093-1-11

DOI: 10.3175/molsci.11.A0093

M. Yamazaki, M. Hosono, Y. Tang, M. Takahashi, Development of multi-channel apparatus for electron-atom Compton scattering to study the momentum distribution of atoms in a molecule, Rev. Sci. Instrum., 査読有, Vol. 88, 2017, pp. 063103-1-7

DOI: 10.1063/1.4986459

M. Yamazaki, Y. Tang, M. Takahashi, Ionization propensity and electron momentum distribution of the toluene S<sub>1</sub> 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

N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, Relationship between interference pattern and molecular orbital shape in (e, 2e) electron momentum profiles of SF<sub>6</sub>, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 査読有, Vol. 209, 2016, pp. 78-86

DOI: 10.1016/j.elspec.2016.04.004

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

山崎優一、(e, 2e)分光、しょうとつ、査読有、12巻、2015年、p. 147

[http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/15\\_1205s.pdf](http://www.atomiccollision.jp/collision/syoutotsu/15_1205s.pdf)

高橋正彦、山崎優一、励起状態の時間分解分子軌道イメージング、パリティ、査読無、31巻、2016年、pp. 52-56

[http://pub.maruzen.co.jp/book\\_magazine/magazine/parity-back/parity2016/2016\\_04/1604\\_cont.html](http://pub.maruzen.co.jp/book_magazine/magazine/parity-back/parity2016/2016_04/1604_cont.html)

### [学会発表](計65件)

M. Yamazaki, M. Takahashi, Imaging of atomic motions in a molecule using high-energy electron quasi-elastic backscattering, 13th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, 2018年、ムンバイ(インド)

M. Yamazaki, M. Takahashi, Towards momentum-space imaging of nuclear dynamics by time-resolved electron scattering spectroscopy, Mini-Symposium on "Electronic and Structural Dynamics", 2018年、仙台

山崎優一、高橋正彦、レーザー駆動型パルス電子線を用いた時間分解分子軌道イメージングへの挑戦、レーザー学会学術講演会第38回年次大会、2018年、京都

M. Yamazaki, M. Takahashi, Towards momentum-space imaging of electronic and nuclear

dynamics, Physical Chemistry Colloquium 2017, 2017年、仙台  
山崎優一、多次元電子分光による分子軌道イメージング、第11回分子科学討論会、2017年、仙台

M. Yamazaki, M. Takahashi, Molecular orbital and atomic motion imaging using time-resolved electron scattering, XXX International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2017年、ケアンズ(オーストラリア)

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、長春(中国)

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、シドニー(オーストラリア)

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, 2015年、サンセバスチャン(スペイン)

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

[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) 研究協力者

研究協力者氏名：高橋 正彦

ローマ字氏名：(TAKAHASHI, masahiko)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。