

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2008～2012

課題番号：20225001

 研究課題名（和文） 電子線コンプトン散乱の時間分解反応顕微鏡の開発による
物質内電子移動の可視化

 研究課題名（英文） Visualization of electron transfer in matter with a time-resolved
Reaction microscope for electron Compton scattering

研究代表者

高橋 正彦（TAKAHASHI MASAHIKO）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80241579

研究成果の概要（和文）：研究代表者らは、標的電子の運動量分布を与える電子コンプトン散乱と超高速ポンプ・プローブ法とを高度に組み合わせることにより、化学反応において原子核位置の変化を先導して起こる物質内電子運動の変化を観測するという全く新しい実験手法の開発を試みた。その結果、実験データに質的改善の余地を大きく残すものの、アセトン分子の3体解離反応など光化学反応における物質内電子運動の変化の観測に世界で初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：The aim of this project is to develop time-resolved electron momentum spectroscopy. It is a unique means that allows one to see the change of electron motion in transient species, which is the driving force behind any chemical reactions. While there remains an ample room for improving experimental qualities, we have successfully made the first observation of the change of electron motion during chemical reactions, such as the three-body photodissociation dynamics of the acetone molecule at 195 nm.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	30,000,000	9,000,000	39,000,000
2009年度	35,900,000	10,770,000	46,670,000
2010年度	29,800,000	8,940,000	38,740,000
2011年度	12,900,000	3,870,000	16,770,000
2012年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
総計	118,400,000	35,520,000	153,920,000

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：励起分子素過程

1. 研究開始当初の背景

(1) 我々の身の回りには物質が光を吸収して起こす反応、光化学反応が多種多様な形で存在している。そうした光化学反応が時々刻々進行する様子を分光学的に調べる時間分解分光研究は1949年のNorrishとPorterによるフラッシュフォトリス法の開発以降、超短パルスレーザー技術の進歩と共に急速な発展を遂げ、官能基の振動数や電子状態の変化など化学反応を実時間で観測したいと

いう化学者全体の夢の一つが現実のものとなりつつある。例えば近年では、1999年ノーベル化学賞受賞者のZewailらが開発した、原子核位置の変化を捉える時間分解電子線回折法を用いて、化学結合の生成や切断の瞬間まで見る事が可能となった。しかし、原子核位置の変化を先導して起こる物質内電子の運動の変化、すなわち化学反応の駆動力そのものを直接的に調べる実験手法は、本研究以前には存在しなかった。

(2) 自然科学における波動関数の重要性を反映して分子軌道の形状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)電子運動量分光がある。本分光は、高速電子を励起源とするコンプトン散乱の動力学的完全実験であり、分子軌道毎の電子運動量分布(運動量空間電子波動関数の二乗振幅)を与える。研究代表者らは、物質科学から生命科学に亘る自然科学の広範な分野への応用を目指して、運動量空間分子軌道の3次元的形状を観測する手法を初めて開発するなど、本分光の先導的・開拓的な経験と実績を積み重ねてきていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、基底電子状態の安定分子を対象としてきた(e, 2e)電子運動量分光を、過渡不安定状態をも対象とする時間分解電子運動量分光へと飛躍的に発展させ、化学反応を先導する形で起こる物質内電子の運動の変化、すなわち過渡系電子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手法として開発・確立することである。これにより、励起エネルギー移動、電子移動、プロトン移動、異性化反応など単分子の動的な高速緩和過程に対して従来とは異なる視点から研究を行う運動量分光学の構築を試みる。

3. 研究の方法

(1) 研究方法の概要

本研究で開発する実験手法は、図1に示すように、超短パルスポンプレーザーを用いた電子励起により単分子光化学反応を開始させ、緩和途中の系の電子運動量分布をポンプパルスからの遅延時間の関数として、超短パルス電子線を励起源とする時間分解電子運動量分光を用いてプローブするものである。

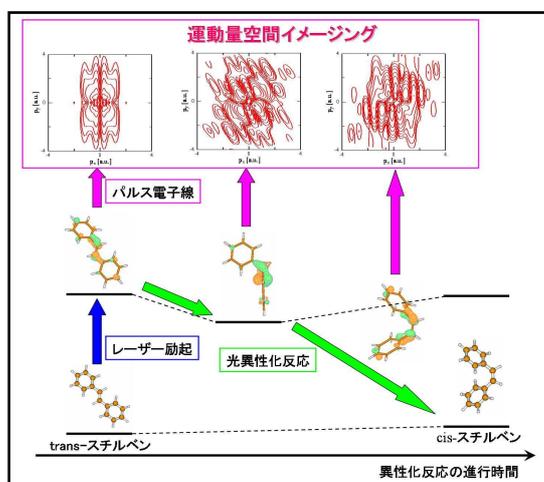


図1：時間分解電子運動量分光実験の概念図

本研究計画で実験の対象として第一に取り上げた系は、気相単純分子である。これは、5年の研究期間内に時間分解電子運動量分光を世界に先駆けて開発し、その有用性を確実に示すためである。具体的には、超高速緩和過程を追跡するためのピコ秒の時間分解能、および分子軌道を選別するための5 eVのエネルギー分解能を目標とした。

(2) 研究計画

本研究で開発した時間分解電子運動量分光装置は、【4. 研究成果】の項で詳述するように、(i)メインチェンバー、(ii)大型排気ポンプ、(iii)標的分子線源、(iv)超短パルスポンプレーザー、(v)超短パルス電子線源、(vi)超高感度型電子運動量分光器、(vii)多次元同時計測電子回路の7つの設備から成る。これらのうち、(iii)は既に製作したものが有ったのでこれを転用することとし、(i)、(v)、(vi)、(vii)を新たに開発した。(ii)と(iv)は市販品を購入した。

研究代表者の高橋正彦、連携研究者の渡辺昇(東北大多元研・准教授)と山崎優一(東北大多元研・助教)、研究協力者のO. Jagutzki(フランクフルト大)、Yu. Popov(モスクワ大)、K. Kouzakov(モスクワ大)からなる研究チームを組織し、東北大多元研機械工場と分子研装置開発室の技術支援を受けながら、本研究計画を推進した。同時計測用二次元検出器技術で世界の第一人者であるJagutzki、電子散乱理論の世界的リーダーであるPopovとKouzakovは、それぞれ、時間分解電子運動量分光装置に特化した大型二次元検出器の開発、時間分解電子運動量分光の散乱理論の構築[雑誌論文#5]に大きく貢献した。

また、本研究は装置開発における一連の新規実験技術開発に大きなウエイトを置くため、5年の研究期間を、上記(i)-(vii)の設備を整備する第I期、設備を組み合わせてシステムとして立ち上げる第II期、実験を行う第III期の3つのフェイズに分けて研究を進めた。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

研究の主な成果を、①時間分解電子運動量分光装置開発の成果と、②時間分解実験の成果に分けて、以下に説明する。

①時間分解電子運動量分光装置

開発した装置の模式図を次項の図2に示す。本装置は、フェムト秒レーザーシステム、真空チェンバー、超短パルス電子銃、標的分子線源、電子運動量分光器、および多次元同時計測電子回路から成る。その概要は以下の通りである。5-kHz チタンサファイアレーザー

(800 nm, 120 フェムト秒幅、0.8 mJ) の出力をポンプ・パス (90%強度) とプローブ・パス (10%強度) の 2 つに分けた。ポンプレーザーは光パラメトリック増幅器を用いて波長可変の真空紫外光に変換し、さらにオプティカルチョッパーにより周波数を 2.5 kHz に減じたものを時間分解実験のポンプパルス光とした。一方、プローブレーザーは 3 倍波 (267 nm) に変換した後、サファイア基板に 40 nm 厚の銀薄膜を蒸着した形のフォトカソードに背後から入射させ、瞬時的に生成する光電子を加速してプローブパルス電子線とした。ここでは、コンピュータ制御の光学移動ステージを用いて、ポンプパルスとプローブパルス間の時間遅延を設定した。超短パルス電子線と標的分子との衝突により生成した非弾性散乱電子と電離電子のうち、電子運動量分光データを与える散乱角が共に 45° でエネルギーが相等しいもののみを電子運動量分光器で測定した。生ずる合計 23 個の高速 NIM 信号は、多次元同時計測電子回路で並列処理し、コンピュータにリストモード形式で保存した。

真空チェンバーは、内寸法が 1250 mm (W)、1450 mm (D)、900 mm (H) のアルミニウム製で、これを 2 台の分子ターボポンプ (3400 、 $2300 \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$) を用いて排気した。真空チェンバー内の残留磁場は、透磁率の高い μ メタルを用いて 10 mG 以下になるように施した。一方、超短パルス電子銃は、比較的小型ポンプ ($370 \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$) で差動排気を図った。他方、二次元検出器を収めるメインチェンバー内の高い真空度を保持するため、 $2300 \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ のポンプで排気するビームキャッチャーチェンバーを分子線下流部に設けた。

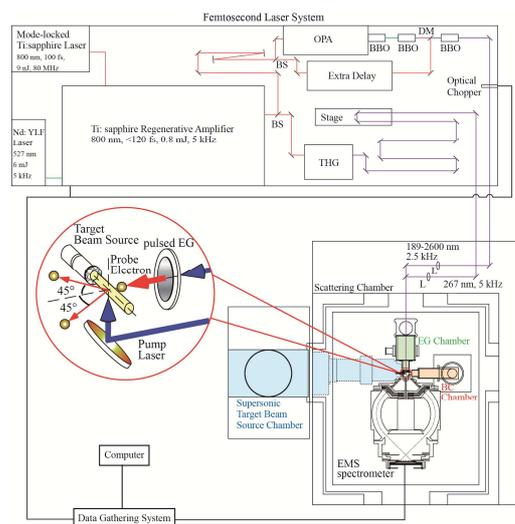


図 2: 時間分解電子運動量分光装置の模式図

本装置に必要な一連の新規実験技術開発のうち、[1: 超高感度型電子運動量分光器]、[2: 超短パルス電子銃]、[3: time-zero 測定法]の 3 つを以下に説明する。

[1: 超高感度型電子運動量分光器]

物質内電子運動量分布を分子軌道毎に分けて与えるというユニークな性質を持つ電子運動量分光の応用を阻んできた最大の実験的困難は、月単位の積算を重ねてもなお劣悪な統計とエネルギー分解能をもたらす、極端に弱い信号強度にあった。さらに従来用いていた cw 型電子線を、例えば 1 ピコ秒幅の 1-kHz 超短パルス電子線に置き換えれば、単純計算では 1×10^9 分の 1 へと信号強度は劇的に減少する。この実験的困難を緩和するため、電子運動量分光で測定する散乱角が共に 45° でエネルギーが相等しい非弾性散乱電子と電離電子が一つの大型二次元検出器に全く同時に到着した際の各々の検出位置を同定する新規計測技術の開発を行った。これにより、シングルチャンネル検出と比較して 50 万倍という理論的に予想される究極的検出効率の具現化に初めて成功した[雑誌論文 #7]。さらに、信号強度のさらなる改善とエネルギー分解能保持の双方を同時に図るため、平均軌道半径 220 mm の球型電子エネルギー分析器を新規製作し、世界最大サイズかつ世界最高感度の電子運動量分光器として整備した (図 2 参照)。

[2: 非弾性散乱用超短パルス電子銃]

これまで、種々の超短パルス電子銃が提案されてきた。しかし、それらはいずれも入射電子のエネルギー変化を観測しない電子線回折 (電子弾性散乱) 用のもので、そのままでは本研究に利用することはできない。その理由は、電子パルス内の空間電荷効果 (電子間のクーロン反発効果) により、パルス幅のみならずエネルギー幅も広がってしまうからである。そこで、平均場モデルを用いて自作したパルス電子線シミュレーションプログラムの計算結果と対照しつつ試作を重ねて、時間分解電子運動量分光実験に最適の超短パルス電子銃の開発を行った。

その結果、1 ピコ秒幅以下の 5-kHz 超短パルス電子線の開発に成功した一方で、空間電荷効果を緩和するために電子ビーム径を 2 mm へと通常の電子線回折実験のおよそ 10 倍に大きくしても、電子軌道を選別するために必要なエネルギー幅 5 eV 以下を得るにはビーム強度を 50 pA 以下に制限しなくてはならないことが分かった。これが、上記の超大型電子エネルギー分析器を新規製作し直した理由である。また、50 pA のビーム強度は、従来の電子運動量分光実験で用いる cw 型電子線の数十 μ A と比べると、6 桁小さい。

[3: time-zero 測定法]

時間分解測定を行うためには、ポンプパルスとプローブパルスが分子線を同時に横切る参照時間点、time-zero を知る必要がある。

この目的には特殊なセットアップを一般には必要とするが、ここでは開発した時間分解電子運動量分光装置そのものを用いて time-zero を決められるような種々の実験を試みた。その結果、以下に記す、本研究に最適の新規 time-zero 測定法を開発した。

本実験装置のイオン化点に in situ で導入した線径 100 μm の銀線に高強度のポンプパルスレーザー光を照射する。これにより銀線上に生成する過渡的かつ局所的な高密度電子雲（強電場）が弾性散乱電子に及ぼす影響の度合いを定量的に図る。図 3(a) は、エネルギー 1200 eV の電子の弾性散乱エネルギースペクトルである。レーザー光がない場合（Laser-Off）の参照スペクトルと比較すると、Laser-On スペクトルは高エネルギー側にシフトしていることが見て取れる。ポンプパルスレーザーとプローブパルス電子線との遅延時間 Δt を変えて同様の測定を行い、それら二つの差スペクトルの二乗強度の和（SSD）をプロットしたものが図 3(b) である。Time-zero は、バックグラウンドと SSD カーブの立ち上がりに対する線形フィッティングの交差点で決まる。

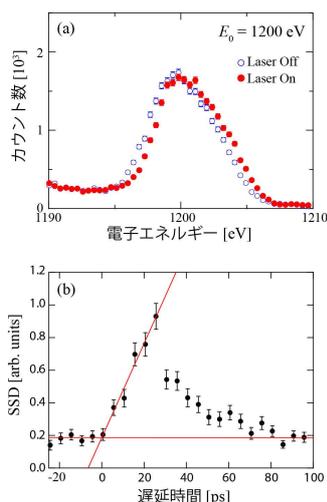


図 3: Time-zero 測定例。(a) 弾性散乱電子のエネルギースペクトル、(b) 差スペクトルの二乗強度和の遅延時間依存性

②時間分解電子運動量分光実験

本研究実験における時間分解能は、得られた超短パルス電子線のパルス幅 1 ピコ秒ではなく、主として電子線が標的分子線を通すに必要な時間で決まる。これは、ポンプ光とプローブ電子線の速さが異なること（velocity mismatch）に起因する。この問題の対策としては、より高い入射電子エネルギーを用いる、あるいは標的分子線の入射電子ビーム軸方向の厚みを薄くすることが考えられるが、前者はエネルギー分解能の悪化、後者は信号強度の減少をそれぞれもたらす。そこで、velocity mismatch の問題は今後の

課題とし、本研究では信号強度を最優先することとした。すなわち、1.2 keV の入射電子エネルギー、6 eV のエネルギー分解能、40 ピコ秒の時間分解能の条件下で、アセチレン、アセトン、アセトン重水素置換体、*o*-クロロトルエンの光誘起解離反応の時間分解実験を行った。アセトン重水素置換体の結果を例にとって、進捗状況を以下に説明する。

アセトン重水素置換体に 195 nm の深紫外光を照射することにより生成する $S_2(n, 3s)$ リドベルグ状態は、 S_1 状態への電子緩和を経て、図 4 に示すノリッシュ I 型の 3 体解離反応が起こることが知られている。

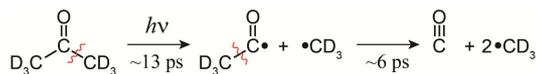


図 4: アセトン分子の光誘起ノリッシュ I 型反応

時間分解電子運動量分光実験で得たアセトン重水素置換体分子のイオン化エネルギースペクトルを図 5 に示す。実線は、Outer Valence グリーン関数法を用いて得た、アセトン S_2 状態、中間状態の S_1 状態とアセチルラジカル、および終生成物の CO ラジカルとメチルラジカルの平衡核配置での理論的イオン化エネルギースペクトルである。時間分解スペクトルは、Laser-On および Laser-Off スペクトルの差スペクトルとして得た。

$\Delta t=0$ ピコ秒で測定した時間分解スペクトル（図 5(a)）から、HOMO 軌道のイオン化エネルギー 9.7 eV のさらに低エネルギー側の約 4 eV の領域に、バンドの存在を見て取れる。

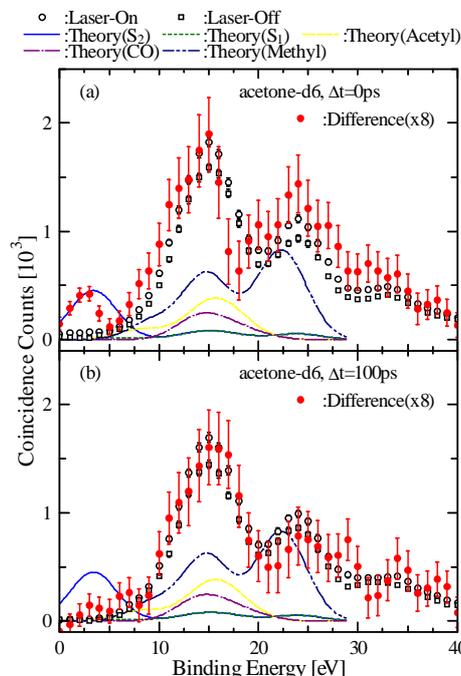


図 5: 時間分解電子運動量分光によるアセトン重水素置換体分子の 195 nm 光誘起 3 体解離反応のイオン化エネルギースペクトル。(a) $\Delta t=0$ 、(b) $\Delta t=100$ ピコ秒

このバンドのエネルギー位置は寿命 13 ピコ秒の S_2 状態からのイオン化遷移に矛盾のないものであり、事実、このバンドは $\Delta t=100$ ピコ秒でのスペクトル (図 5 (b)) では消失する。Laser-Off スペクトルには現れ得ないスペクトル強度は、図 5(a)の時間分解スペクトルのイオン化エネルギー5-15 eV の領域にも存在する。これは、 S_2 、 S_1 状態、アセチルラジカル、CO ラジカル、メチルラジカルの理論的スペクトルの重ね合わせでは再現できないものであり、反応が進むにつれ S_2 状態のフロンティア電子がアセチルラジカルとメチルラジカルに、さらにアセチルラジカルの電子がメチルラジカルと CO ラジカルに分配移動していく様をまとめて捉えたものと考えて、現在、詳細なデータ解析を進めている。

本実験で得られた電子運動量分布の例を図 6 に示す。これらは $\Delta t=0$ ピコ秒の時間分解イオン化エネルギースペクトル上の各バンドに対応する分子軌道の束縛電子の運動量分布である。実線は、電子状態理論が予測する分子軌道の波動関数をフーリエ変換して得た理論的電子運動量分布である。

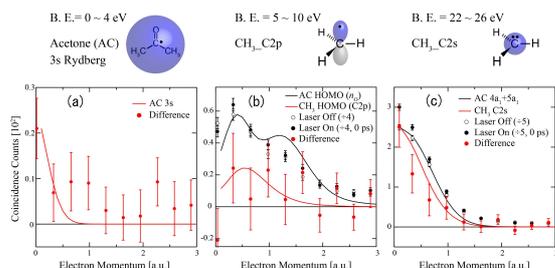


図 6 : 時間分解電子運動量分光によるアセトン重置換体分子の 195 nm 光誘起 3 体解離反応の電子運動量分布。イオン化エネルギー領域 (a) 0-4, (b) 5-10, (c) 22-26 eV

実験の劣悪な統計にも拘わらず、各電子運動量分布は軌道の性質を反映した特徴的な形状を示し、また理論的分布は実験を定性的に再現することが見て取れる。例えば、図 6(a) と (c) は運動量原点で最大値をもつ s 型分布を、図 6(b) は運動量原点で強度を持たず、ある運動量で最大値を取る p 型分布を示す。さらにフーリエ変換の性質を反映して、位置空間で外側により大きく広がったアセトン S_2 状態の $3s$ リドベルグ軌道 (図 6(a)) は、メチルラジカルの炭素 $2s$ 軌道 (図 6(c)) と比較して、運動量空間では収縮している様子も分かる。また、図 5(b)の $\Delta t=100$ ピコ秒でのスペクトルが終生成物の CO ラジカルとメチルラジカルの理論的イオン化エネルギースペクトルの重ね合わせでは再現できないことも関連して、観測した電子運動量分布に対して分子振動や振動分布の影響を理論的に検討する必要がある。研究代表者らは、ゼロ点分子振動による電子波動関数の歪みが

電子運動量分布に極めて大きな影響を与え得ることを見出している [雑誌論文 #3]。

以上の結果は、実験データおよびデータ解析の質は満足すべきものではないものの、本研究が時間分解電子運動量分光実験を世界に先駆けて具現化したことを明確に示すものである。

(2) 得られた成果の位置づけとインパクト

化学反応における電子、とりわけフロンティア電子の運動の可視化を目指す時間分解電子運動量分光の開発に取り組み、一定の成果を得ることができた。本研究に類似の計画は国内外で皆無であり、こうした研究代表者らの先導的・開拓的な試みとその成果は、早くも国際会議の招待講演 5 件 (内、基調講演 1 件) を依頼される、あるいは来夏のフランス開催で第 3 回を迎える電子運動量分光国際会議の発足を促されるなど、国内外の関連分野から極めて高い注目を集めている。

(3) 今後の展望

上記のように、本研究課題で目的とした時間分解電子運動量分光の具現化には成功したものの、その質的改善を強く志している。その鍵は、時間分解データの信号強度の桁違いの向上である。実際、統計の劣悪な図 5、図 6 のデータを得るためにすら、述べ 1 か月の積算を必要とした。時間分解能とエネルギー分解能の改善およびイオン検出による電子運動量分布の 3 次元観測は、信号強度向上との trade-off であると考えている。

信号強度 I_{sig} は一般に、ポンプレーザー光強度 I_{photon} 、標的分子数 N 、(e, 2e) 断面積 $\sigma_{(e, 2e)}$ 、検出効率 f の積で与えられる。これらのうち、 $\sigma_{(e, 2e)}$ は各衝突遷移に固有の定数であり、 f はすでに究極の値を達成した。従って、信号強度の向上を図る手段は、より大強度のポンプレーザーの使用と標的分子密度の向上の 2 点となる。幸いにも、本研究計画前半期には予期していなかった、大強度レーザー (約 7 倍の強度) や 5-kHz 周波数で動作するパルスノズル (現状の cw 分子線と比べて、約 250 倍の強度) が市販品として利用可能となった。前者が大型の財政的支援を必要とするのに対し、後者は本研究で使用した超音速分子線源システムを転用可能であり、最先端パルスノズルを本分光用にテラーメイドしたものを 2013 年度夏に導入予定である。

2011 年 3 月に起こった東日本大震災により、多元研機械工場や当研究室の多少の被害に止まらず、本実験装置設備部品を分担製作完了間近であった福島県下の工場が甚大な被害を被ったなど、失われた半年-1 年近くの時を切実に惜しむ。一方で、天災により余儀

なくされた研究の遅延をリカバーするために創意工夫を重ねたことは貴重な経験となり、また多くの方々から予期せぬご支援を頂戴したことは望外の喜びであった。

最後に、本研究課題に挑戦する機会をご高配下さった関係者の皆様に心より感謝する。

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 25 件)

- ① D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, Molecular-frame (e, 2e) experiment for N₂ at large momentum transfer, *Physical Review A* **87**, 022714-1-5 (2013), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevA.87.022714
- ② N. Watanabe, X. J. Chen, M. Takahashi, Interference effects on (e, 2e) electron momentum profiles of CF₄, *Physical Review Letters*, **108**, 173201-1-5 (2012), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.173201
- ③ N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, Vibrational effects on valence electron momentum distributions of ethylene, *Journal of Chemical Physics* **137**, 114301-1-8 (2012), 査読有
DOI: 10.1063/1.4752653
- ④ M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, M. Takahashi, A highly sensitive electron momentum spectrometer incorporating a multiparticle imaging detector, *Measurement Science and Technology* **22**, 075602-1-13 (2011), 査読有
DOI: 10.1088/0957-0233/22/7/075602
- ⑤ K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, M. Takahashi, Laser-assisted electron momentum spectroscopy, *Physical Review A* **82**, 023410-1-14 (2010), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevA.82.023410

[学会発表] (計 119 件)

- ① M. Takahashi, Development of time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy: the present status of experimental and theoretical progress, *10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (招待講演)*, 2012年10月26日, Taipei, Taiwan
- ② 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 (招待*

講演), 2012年8月29日, Berlin, Germany

- ③ M. Takahashi, Towards next-generation electron momentum spectroscopy experiments, *2nd International Symposium on Electron Momentum Spectroscopy (招待基調講演)*, 2012年8月23日, Brussels, Belgium
- ④ 高橋正彦, 電子コンプトン散乱を用いた原子分子物理, *第9回原子・分子・光科学 (AMO) 討論会 (招待講演)*, 2012年06月16日, 理化学研究所 (埼玉県)
- ⑤ M. Takahashi, Towards understanding of molecular effect in (e, 2e) cross sections at large momentum transfer, *International Symposium on (e, 2e), Double Photoionization and Related Topics (招待講演)*, 2011年8月4日, Dublin, Ireland

[図書] (計 1 件)

- ① J. Lower, M. Yamazaki, M. Takahashi, (e, 2e) spectroscopy using fragmentation processes, in *Fragmentation Processes*, Cambridge University Press 158-177 (2012)

[産業財産権]

出願、取得ともに該当なし

[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

高橋 正彦 (TAKAHASHI MASAHIKO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 80241579

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

渡辺 昇 (WATANABE NOBORU)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 90312660
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

(4) 研究協力者

YURI POPOV
モスクワ大学・核物理研究所・教授
KONSTANTION KOUZAKOV
モスクワ大学・核物理研究所・准教授
OTTMAR JAGUTZKI
フランクフルト大学・核物理研究所・助教