

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25248002

研究課題名(和文) 移行運動量をパラメータとする電子・分子衝突立体ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Stereodynamics of electron-molecule collisions studied by using momentum transfer dependence

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子と分子が衝突するとき、分子の向きが入射電子ビーム軸と垂直か平行か、あるいは遠方衝突か近接衝突かに依存して衝突が起こる確率や衝突の物理的内容が異なるのではないだろうか。本研究の目的は、そうした電子・分子衝突の立体ダイナミクスという新しい研究分野の開拓である。この目的を達成するため、分子の空間的配向と移行運動量の二つをパラメータとする電子散乱同時計測法を開発し、予期していた以上に顕著な立体ダイナミクスの効果を見出すことに初めて成功した。

研究成果の概要(英文)： One might expect that when an electron collides with a molecule, the probability of occurring a collision and the physical content of the collision must be largely dependent upon the angle between the incident electron beam axis and the molecular axis as well as upon the impact parameter. The objective of this project has been to open up a new research area to investigate such stereodynamics of electron-molecule collision. For this purpose, a new experimental technique, which measures the differential cross section of electron scattering as a function of spatial orientation of the target molecule and momentum transfer, has been developed. As a result, this project has successfully and for the first time found effects of stereodynamics on the cross section, which is much more substantial than supposed.

研究分野：物理化学

キーワード：化学物理 原子・分子物理 電子・分子衝突

1. 研究開始当初の背景

孤立した系である気相原子分子の電子衝突イオン化は、最も基本的な反応素過程である。この理由のため、1925年にノーベル物理学賞を受賞した Franck と Hertz のパイオニア的実験以降、様々な電子衝突実験が行われてきた。しかし、立体的構造をもつ分子を標的とした電子衝突実験では、気相分子のランダムな空間的配向により、測定する散乱微分断面積は空間平均したものになってしまう。この空間平均こそが、電子・分子衝突の微視的立体ダイナミクスの解明を半世紀以上にわたって阻んできた最大の実験的困難であった。そうした状況の下、研究代表者らは、生成したイオン分子の axial recoil 解離を利用した(散乱電子・解離イオン)同時計測装置の開発を行い、移行運動量が大きい実験条件のもと H_2 分子を対象として、分子軸方向を基準とする電子散乱微分断面積の測定に世界で初めて成功した [M. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005)]。その後、研究代表者らの研究に触発されたドイツ [A. Senfleben *et al.*, J. Chem. Phys. **133**, 044302 (2010)] およびオーストラリア [S. Bellm *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 023202 (2010)] のグループが H_2 分子を対象として同様の測定を行った。彼らの実験条件は、研究代表者らの実験とは大きく異なり、移行運動量が小さいものであった。

2. 研究の目的

図1のように電子が分子と衝突する時、入射電子ビーム軸と分子軸との角度や衝突径数(衝突時の最近接距離 b)の大きさに依存して、衝突の確率や衝突の内容が異なるのではないだろうか。本研究の目的は、そうした基本的な問いに初めて応える「電子・分子衝突の立体ダイナミクス」という研究分野の開拓である。

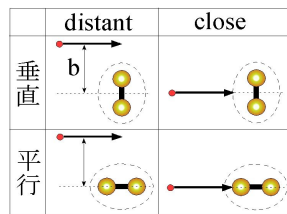


図1: 種々の型の電子・分子衝突

一般に衝突径数 b は、入射電子の散乱前後の運動量の変化である移行運動量 K と $b \approx 1/K$ の関係で結びつく。すなわち観測する非弾性散乱電子の散乱角を変えることにより、衝突径数を制御できる。この性質を踏まえ、上記の研究目的を達成するため、研究代表者らが世界に先駆けて開発した上記の(散乱電子・解離イオン)同時計測法を発展させ、あらゆる分子配向、かつ幅広い衝突径数領域をカバーする。これにより、電子・分子衝突の立体ダイナミクスの俯瞰的描像を得るとともにその微視的理解の深化を図る。

3. 研究の方法

- 本研究で開発すべき同時計測装置は、
- 真空チェンバー
- 真空排気ポンプ
- 標的分子線
- パルス電子銃
- 電子分光器
- 全立体角 4p 型イオン分光器
- 多次元同時計測電子回路

の7つの設備から成る。こうした設備を兼ね備えた装置を2種類、本研究で開発した。

一つは、図2に示す(非弾性散乱電子・解離イオン)同時計測装置である。これは、既存の電子損失エネルギー分光装置 [M. Takahashi *et al.*, J. Electron Spectrosc. **112**, 107(2000)] に、新規開発した3つの設備、すなわちエネルギー分散型半球型電子分析器、50~100 kHz のパルス電子銃、およびイオン分光器を設置したものである。本装置では電子衝撃イオン化で生成する荷電粒子のうち、物質から飛び出た電離電子を観測しないが、解離イオンの運動エネルギーからイオン化終状態を特定できる性質を利用する。

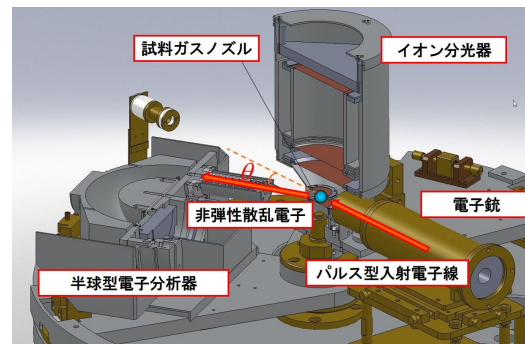


図2:(非弾性散乱電子・解離イオン)同時計測装置

本研究で開発したもう一つの装置が、図3に示す(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン)三重同時計測装置である。これは、研究代表者らが開発したマルチチャンネル(e, 2e)電子運動量分光器 [M. Yamazaki *et al.*, Meas. Sci. Tech. **22**, 075602 (2011)] を技術的基盤として、球型電子分光器の主軸に対して斜め 45 度方向から電子線を入射する。一方、上記のイオン分光器を球型電子分光器の主軸上に配置する。これにより、幅広い移行運動量をカバーしながら、あらゆる分子配向での分子軸を基準とした三重微分散乱断面積の測定が原理的に可能となった。

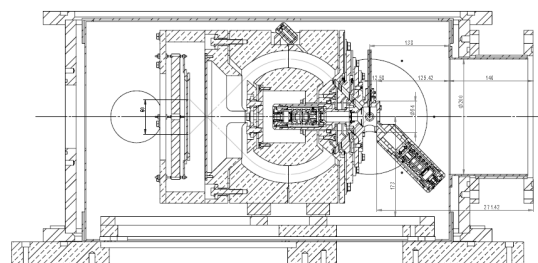


図3:(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン)三重同時計測装置

4. 研究成果

入射電子エネルギーが 1.4 keV の実験条件下で N_2 分子を標的として得た実験結果(1)-(4)を例にとって、本研究の成果を以下に示す。

(1) 解離イオンの画像観測

電子衝突時の分子の空間的配向を知るための解離イオン検出の結果を示す。本イオン分光器は、入射電子ビーム軸と垂直な方向にイオンを飛行させて、二次元検出器で検出する。ここで、飛行軸に垂直なイオンの運動エネルギー成分、すなわち x 成分と y 成分は二次元検出器上での検出位置から得られ、一方、 z 成分はイオンの飛行時間から得られる。

図4は、二次元検出器上での検出位置を示すイオンの画像分布である。図から、二次元検出器の感度の位置むらがほぼ無く、イオンの x 成分と y 成分を精度よく決定できることが見て取れる。

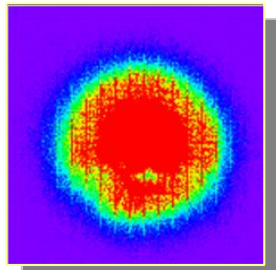


図4：イオンの画像分布

一方、図5は、イオンの飛行時間 (TOF) を横軸に計測数を縦軸にとってプロットした、イオンの飛行時間スペクトルである。スペクトルには、電子衝撃イオン化で生成した N_2^+ イオンの他に、解離イオン N^+ 、および二重イオン化した N_2^{2+} および N^{++} が検出されていることが見て取れる。一方、 H_2O^+ は真空装置内に残留している水分子の電子衝撃イオン化によるものである。

また、解離を起こしていない親分子イオンの N_2^+ や N_2^{2+} に対するバンドは極めてシャープであることから、 z 成分を精度よく決定できることが図から見て取れる。さらに、解離イオンのバンドの幅はブロードに現れていることも見て取れる。これが、親分子イオンが解離することによって得た、解離イオンの運動エネルギーの z 成分の分布を示している。

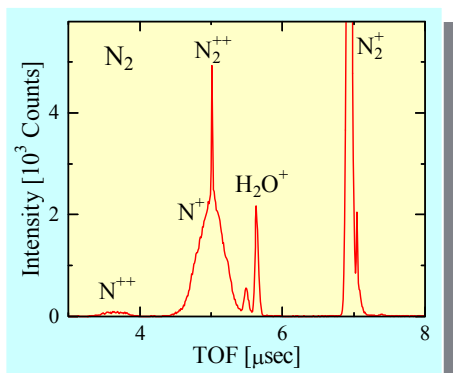


図5：イオンの飛行時間スペクトル

(2) イオンエネルギー選別吸収スペクトル

親分子イオンが解離を起こす際、初期の親分子イオンの内部エネルギーから解離物の内部エネルギーの和のエネルギー差が、質量比に応じて運動エネルギーとして解離物に分配される。したがって、解離イオンの運動エネルギーの測定により、解離前の親分子イオンの内部エネルギー、すなわち電子衝撃イオン化で生成したイオン状態を特定できる場合がある。

N_2 分子の場合、吸収エネルギー 25 ~ 45 eV の領域には、 $C^2\Sigma_u^+$ [$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^1$]、 $F^2\Sigma_g^+$ [$(2\sigma_u)^{-1}(1\pi_u)^{-1}(1\pi_g)^1$]、 $E^2\Sigma_u^+$ [$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^1$] および $2\sigma_g^{-1}$ [$(2\sigma_g)^{-1}$] の4つのイオン励起状態の存在がある。これらのうち、C状態、F状態、および $2\sigma_g^{-1}$ 状態はそれぞれ、0 ~ 0.5 eV、0.75 ~ 1.25 eV、3.5 eV ~ 5 eV の運動エネルギーをもつ N^+ 解離イオンを生成することが知られている [A. Trabattani et al, Phys. Rev. X 5, 041053 (2015)]。そこで、散乱角 2° (移行運動量 $K^2=0.16$ a.u.) で得た、各エネルギー領域の解離イオンと非弾性散乱電子との同時計測数を入射電子の損失エネルギー (標的の吸収エネルギー) の関数としてプロットしたものが、図6である。図から、C状態、F状態、および $2\sigma_g^{-1}$ 状態が分離観測できていることが見て取れる。

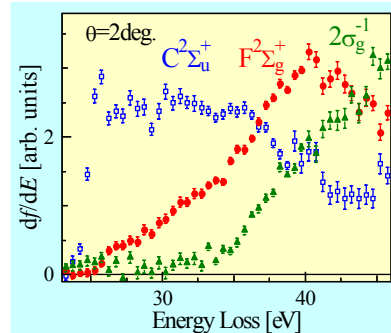


図6：解離イオンの運動エネルギーで状態選別した散乱角 2° のエネルギー吸収スペクトル

一方、図7は散乱角 8° (移行運動量 $K^2=2.1$ a.u.) で得た、運動エネルギーが 0.75 ~ 1.25 eV の N^+ イオンと非弾性散乱電子との同時計測数をプロットしたものである。光学禁制遷移 [$2\sigma_g$ $1\pi_g$] が 30 ~ 33 eV の領域に明確に表れていることが見て取れる。

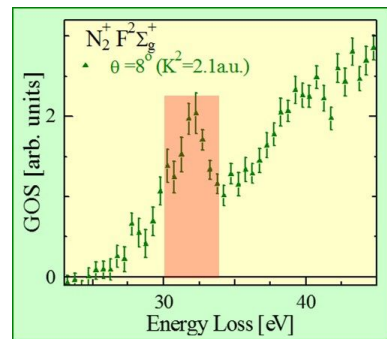


図7：解離イオンの運動エネルギーで状態選別した散乱角 8° のエネルギー吸収スペクトル

(3) 光学禁制遷移 [$2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$] に対する結果

一般に高速電子線の前方散乱は、双極子遷移ないしは光電効果によるイオン化と類似のスペクトルを与える。これは、次のように理解できる。前方散乱は移行運動量 K が小さい場合の散乱に対応しており、したがって衝突径数 b の値の大きい、すなわち分子から遠く離れて電子が瞬時に通り過ぎる散乱ということになる。そして、電子という荷電粒子が遠く離れて瞬時に通り過ぎる際に分子が感じる電場の変化が光の電場と同じ働きをするのである。事実、散乱角 2° (移行運動量 $K^2=0.16$ a.u.) でのスペクトル (図6) には見られなかったシャープなバンドが散乱角 8° (移行運動量 $K^2=2.1$ a.u.) のスペクトルの $30\text{-}33$ eV 領域に現れた。このバンドは光学禁制遷移 [$2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$] と帰属できる。

散乱角 8° での光学禁制遷移バンドをつくる同時計測数を移行運動量ベクトルと分子軸のなす角 ϕ_K の関数としてプロットしたものが、図8の上図である。参照用として $35\text{-}38$ eV 領域の同時計測数のプロットも併せて示している。一方、図8の下図は、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を用いて得た光学禁制遷移 [$2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$] と [$2\sigma_g \rightarrow 4\sigma_g$] に対する理論的分布である。

図から、 $30\text{-}33$ eV 領域の光学禁制遷移 [$2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$] および $35\text{-}38$ eV 領域に対する実験的分布は、 ϕ_K に依存して鋭敏に変化すること、またそれら二つの分布は互いに大きく異なることが見て取れる。さらに、光学禁制遷移に対する実験結果の形状を理論計算は再現していることも分かる。また、 $[2\sigma_g \rightarrow 4\sigma_g]$ に対する理論的分布との比較から、励起電子軌道の性質にも鋭敏であることも分かる。すなわち、電子・分子衝突の微視的立体ダイナミクスの観測に成功したわけである。

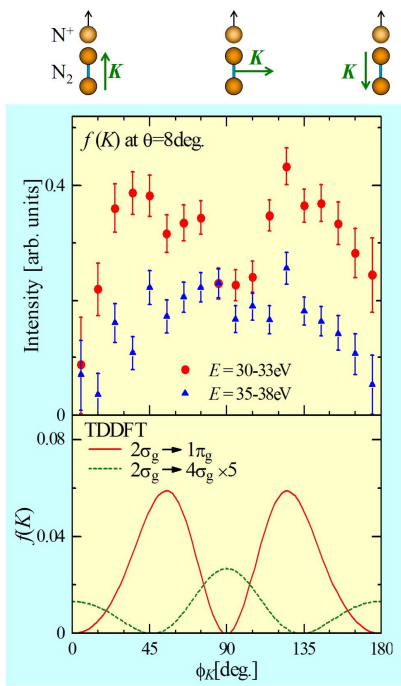


図8: $30\text{-}33$ eV バンドと $35\text{-}38$ eV バンドに対する分子座標系の微分散乱断面積

(4) 形状共鳴に対する結果

分子の吸収スペクトルを測定すると、電離しきい値よりも上の数 eV から 20 eV 程度までの間の領域に幅の広い (数 eV 以上) 吸収の増大が現れることがある。このような構造は、形状共鳴と呼ばれている。これは、散乱理論の観点では、分子のポテンシャルを 1 中心展開に基づく部分波への有効ポテンシャルとして表現するときに遠心力障壁が現れ、電離電子部分波がその障壁により一時的に捕獲された状態である。そうした形状共鳴が、図6 ($F^2\Sigma_g^+$) および図7の $38\text{-}40$ eV バンドとして観測されている。

図9は、上記の $38\text{-}40$ eV (形状共鳴) バンドをつくる同時計測数を移行運動量ベクトルと分子軸のなす角 ϕ_K の関数としてプロットしたものである。図には、散乱角 2° (移行運動量 $K^2=0.16$ a.u.) と散乱角 8° (移行運動量 $K^2=2.1$ a.u.) での結果に加え、散乱角 4° (移行運動量 $K^2=0.56$ a.u.) での結果も併せて示している。図から、移行運動量 $K^2=0.16$ a.u. での形状共鳴微分散乱断面積は移行運動量ベクトル (双極子遷移における光の偏光ベクトル) が分子軸と並行であるときに最も強いが、移行運動量が大きくなるにつれ (衝突径数 b が小さくなるにつれ) 分布形状は急激に変化し、移行運動量 $K^2=2.1$ a.u. では移行運動量ベクトルが分子軸と垂直であるときに最大値をとる。すなわち、電子・分子衝突の、光学禁制遷移 [$2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$] に対するものとは異なる、微視的立体ダイナミクスの観測に成功したわけである。

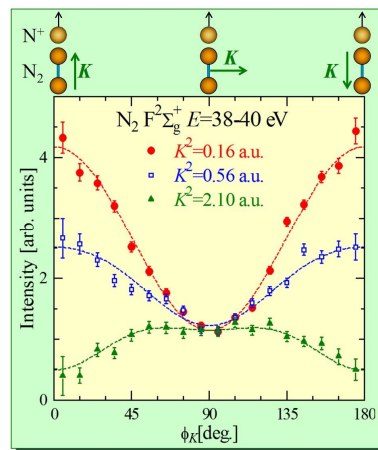


図9: $38\text{-}40$ eV バンド (形状共鳴) に対する分子座標系の微分散乱断面積

(5) 本研究のまとめ

実験対象が N_2 分子や O_2 分子等の単純分子に限定はされているが、入射電子ビーム軸と分子軸との角度や衝突径数 (衝突時の最近接距離 b) の大きさに依存して衝突の確率や衝突の内容が異なる様の観測に初めて成功した。さらに、その依存性は従前に予期していた以上に大きいことも分かった。

以上により、本研究は一定の成果を得て、所期の目標を達成したと判断できる。

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 26 件)

N. Watanabe, S. Yamada, M. Takahashi
“Molecular frame electron scattering experiment on the dipole-forbidden $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ transition of N_2 ”
Physical Review A, accepted (2017), 査読有
F. Morini, N. Watanabe, M. Kojima, M. S. Deleuze, M. Takahashi
“Influence of molecular vibrations on the valence electron momentum distributions of adamantane”
Journal of Chemical Physics, **146**, 094307-1-10 (2017), 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4977060>
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 ”
The European Physical Journal D, **70**, 268-274 (2016), 査読有
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”
Physical Review A, **94**, 052509-1-5 (2016), 査読有
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_6 ”
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **209**, 78-86(2016), 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2016.04.004>
H. Teramoto, M. Toda, M. Takahashi, H. Kono, T. Komatsuzaki
“Mechanism and Experimental Observability of Global Switching Between Reactive and Nonreactive Coordinates at High Total Energies”
Physical Review Letters, **115**, 093003-1-5 (2015), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.093003
F. Morini, N. Watanabe, M. Kojima, M. S. Deleuze, M. Takahashi
“Electron momentum spectroscopy of dimethyl ether taking account of nuclear dynamics in the electronic ground state”
Journal of Chemical Physics, **143**, 134309-1-11 (2015), 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4931918>
M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Zhu, M. Takahashi

“Molecular Orbital Imaging of the Acetone S_2 Excited State Using Time-Resolved (e, 2e) Electron Momentum Spectroscopy”
Physical Review Letters, **114**, 103005-1-5 (2015), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.103005
F. Morini, M. S. Deleuze, N. Watanabe, M. Takahashi
“Theoretical study of molecular vibrations in electron momentum spectroscopy experiments on furan: An analytical versus a molecular dynamical approach”
Journal of Chemical Physics, **142**, 094307-1-10 (2015), 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4913642>
N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi
“Vibrational effects on valence electron momentum distributions of CH_2F_2 ”
Journal of Chemical Physics, **141**, 244314-1-8 (2014), 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4904705>
M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, M. Takahashi
“Oscillation of the electron-density distribution in momentum space: An (e, 2e) study of H_2 at large momentum transfer”
Physical Review A, **90**, 052711-1-5 (2014), 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevA.90.052711
N. Watanabe, M. Takahashi
“Vibronic effects on the low-lying electronic excitations in N_2O induced by electron impact”
Journal of Physics B, **47**, 155203-1-7 (2014), 査読有
doi:10.1088/0953-4075/47/15/155203
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”
Review of Scientific Instruments, **84**, 063105-1-10 (2013), 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4809792>

[学会発表](計 93 件)

Masahiko Takahashi
(招待講演) “Towards time-resolved imaging of electron and nuclear motions in momentum space”
Stereodynamics (Stereodynamics 2016), 2016.11.6-11, Taiwan (Taipei)
Masakazu Yamazaki, Masahiko Takahashi
(招待講演) “Recent progress towards time-resolved imaging of molecular orbitals in momentum space”
12th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP12), 2016.9.6-10, Changchun (China)

Masahiko Takahashi
(招待講演) “Progress towards time-resolved imaging of molecular orbitals and nuclear motions in momentum space”
International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS 2016), 2016.8.23-26, Moscow (Russia)

Masahiko Takahashi
(招待講演) “Towards time-resolved imaging of electron and nuclear motions in momentum space”
The 6th China-Japan-Korea Joint Seminar on Atomic and Molecular Processes in Plasma (AMPP2016), 2016.7.26-29, Chengdu (China)

Masahiko Takahashi
(招待講演) “Towards time-resolved imaging of electron and nuclear motions in momentum space”
6th International Workshop on the Physics at EBITs and Advanced Research Light Sources (PEARL 2016), 2016.6.10-13, Shanghai (China)

Masahiko Takahashi
(招待講演) “Progress in (e, 2e) electron momentum spectroscopy: From the static to the time-resolved regime”
68th Annual Gaseous Electronics Conference, 2015.10.12-16, Honolulu (USA)

Masakazu Yamazaki, Masahiko Takahashi
(招待講演) “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, 2015.7.30-8.1, San Sebastian (Spain)

Masahiko Takahashi
(招待講演) “Progress in (e, 2e) electron momentum spectroscopy: From the static to the time-resolved regime”
XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (XXIX ICPEAC), 2015.7.22-28, Toledo (Spain)

N. Watanabe, M. Takahashi
(招待講演) “Vibrational effects on electronic transitions in molecules studied by high-energy electron scattering experiments”
18th Malaysian International Chemical Congress, 2014.11.3-5, Kuala Lumpur (Malaysia)

高橋正彦
(招待講演) 「電子衝突で挑む分子科学」
第8回分子科学討論会, 2014.9.21-24
広島大学東広島キャンパス (広島県東広島市)

Masahiko Takahashi
(基調講演) “Development of time-resolved electron momentum spectroscopy: towards real-time imaging of frontier electron during chemical reaction”
The Atomic and Molecular Physics division of the Korean Physics Society, Atomic, Molecular, and Optical Physics (AMO) workshop, 2014.6.19-21, Muju (Korea)

〔図書〕(計 0件)
該当なし

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)
該当なし

取得状況(計 0件)
該当なし

〔その他〕
ホームページ等
<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/takahashi-m/>

報道
“Imaging of excited electron orbitals”
Research Highlights, Nature, **519**, 392 (2015).
“Catching a Molecule in an Excited State”
Focus, Physics, **8**, 23 (2015).
「短寿命分子の電子雲の撮影に成功
化学反応を司る電子運動の動画撮影に向けて」
OPTRONICS ONLINE
<http://www.optronics-media.com/news/20150401/30894/>
日本の研究.com
<https://research-er.jp/articles/view/33415>

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
渡邊 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
Chaoyuan Zhu (CHAOYUAN, ZHU)
台湾国立交通大学 (台湾)・教授

Michael Deleuze (MICHAEL DELEUZE)
ハッセルト大学 (ベルギー)・教授

Konstantin Kouzakov (KONSTANTIN KOUZAKOV)
モスクワ大学 (ロシア)・准教授

Darryl Jones (DARRYL JONES)
フリンダース大学 (オーストラリア)・研究員