電子コンプトン散乱を用いた時間分解分子軌道イメージング

高橋 正彦, 山崎 優一

東北大学 多元物質科学研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

Time-Resolved Molecular Orbital Imaging Using Electron Compton Scattering

Masahiko TAKAHASHI and Masakazu YAMAZAKI

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received November 21, 2014)

Over the last four decades an experimental method has been developed that looks at molecular orbitals in momentum space. The method, called electron momentum spectroscopy (EMS), is based on electron-induced Compton scattering at incident electron energies of the order of 1 keV or higher. This account reviews the most advanced form of EMS, which is called time-resolved EMS (TR-EMS) and employs ultrashort laser and electron pulses in a pump/probe scheme. To illustrate the current status of TR-EMS, we present an experiment on the three-body photodissociation dynamics of the deuterated acetone molecule at 195 nm. Although there is ample room for improvement such as in data statistics, our experiment demonstrates that molecular orbital imaging of short-lived transient species is feasible, opening the door to exploiting a new area of studies on ultrafast molecular dynamics as well as the nature of molecular excited states.

Key Words: Electron Compton scattering, Molecular orbital, Momentum space science, Chemical reaction dynamics

1. はじめに

反応性など分子の物理化学的性質の多くは、外側に大きく広がった、ある特定の価電子分子軌道の形で決まる¹⁾。こうした分子軌道の形そのものを観測しようとする試みは古くからなされてきており、その一つにコンプトン散乱実験^{2,3)}を発展させた形の電子運動量分光法 (Electron Momentum Spectroscopy: EMS)^{4,5)}がある。コンプトン散乱といえば、物質内の全電子の運動量分布ないしは運動量空間全電子波動関数の二乗振幅強度分布を直接的に与えることを示したX線非弾性散乱実験が歴史的に有名であるが、コンプトン散乱はX線の代わりに高速電子を励起源としても起こる。そうした電子コンプトン散乱で生成する非弾性散乱電子と物質から飛び出した電離電子の双方を同時計測し、異なるイオン化エネルギーを持つ物質内電子毎に分けて運動量分布を測定することが、EMSの実験原理である。運動量空間で波動関数形の観測を行うことの利点は、フーリエ変換の性質に由来する。すなわち、物質の物理化学的性質の多くを支配する位置空間波動関数の原子核から遠く離れた部分の鋭敏な観測が期待できるのである。

しかしながら、本手法は1960年前後に核物理反応の理論家から提案され^{6,7)}、長い歴史をもつにも拘わらず、研究の対象の多くが単純原子分子に限定されていた。そ

の最大の理由が、低速電子の前方散乱と比較して桁違いに小さな信号強度であった。そうした状況のもと、筆者らは1990年代前半にEMS研究分野に参画し、信号強度の桁違いの改善を図る一連のマルチチャンネルEMS装置開発を行い^{8,9)}、従前と比較して約50万倍の検出効率の向上を果たした⁹⁾。その成果を順次踏まえて、二電子励起過程の電子衝突ダイナミクスを明らかにし¹⁰⁻¹²⁾、また分子軌道の運動量空間における3次元観測^{13,14)}等にも成功した。近年では、分子振動によるC₂H₄分子の電子波動関数の歪み¹⁵⁾やCF₄およびH₂分子の電子運動量分布における原子軌道間の干渉効果の研究^{16,17)}等、分子軌道形状の精密観測を行った。

以上の背景と経験を踏まえ、筆者らは現在、分子軌道の運動量空間観測というユニークな特徴を自然科学の広範な分野で発揮することを目指して、EMSの飛躍的展開を図るための挑戦的課題に取り組んでいる。その一つが、本稿で紹介する時間分解電子運動量分光法 (Time-Resolved EMS: TR-EMS) である。これは、分子内で原子核に働く力は電子雲と他の原子核からの静電力の和として理解できるとの観点¹⁸⁾に立って化学反応とは物質内電子の運動の変化が先導して起こる原子核配置の変化と定義し、反応を根源的に司る電子運動のスナップショット的観察、すなわち化学反応の“Molecular orbital movie”を実時間撮影しようとするものである。ここでは、開発し

たTR-EMS装置¹⁹⁾の実験原理とセットアップを概説した後、アセトン重水素置換体の光誘起三体解離反応に関する結果を例にとって、TR-EMS研究の現状と将来展望を紹介する。

2. 電子運動量分光： 電子コンプトン散乱の運動学的完全実験

一般に、気体分子Mの電子衝突イオン化過程は次式で表せる。

$$e_0(p_0, E_0) + M \rightarrow e_1(p_1, E_1) + e_2(p_2, E_2) + M^+(q, E_{\text{recoil}}) \quad (1)$$

ここで、 p_j , E_j ($j=0, 1, 2$) はそれぞれ、入射電子、非弾性散乱電子、電離電子の運動量とエネルギーで、 q と E_{recoil} は生成イオンM⁺が持つ反跳運動量と反跳エネルギーである。EMSで取り扱う自由電子はすべて高いエネルギー(> 500 eV)を持つので対象分子Mは静止しているとみなせ、また E_{recoil} も無視できる。したがって、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、標的電子のイオン化エネルギー E_{bind} と q に関する次の二つの式を得る。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2 \quad (2)$$

$$q = p_0 - p_1 - p_2 \quad (3)$$

さらに、コンプトン散乱は一般に入射電子と標的電子との二体衝突で記述され、イオンコアM⁺は反応には関与しない。この性質を利用すると、標的電子が衝突前に分子内で持っていた運動量 p は、 q と大きさが等しく逆符号の関係になる。

$$p = -q = p_1 + p_2 - p_0 \quad (4)$$

したがって、 p_0 と E_0 が既知である実験条件を考え併せると、非弾性散乱電子と電離電子双方の同時計測を行いそれらの運動量とエネルギーを知ること、EMSの三重微分断面積を p と E_{bind} の関数として測定できることが分かる。

EMSの三重微分断面積は一般に、平面波撃力近似を用いて、次式で表される^{6,7)}。

$$\frac{d\sigma_{\text{EMS}}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} \propto \frac{1}{4\pi} \int |\psi_{\alpha}(p)|^2 d\Omega_p \quad (5)$$

ここで、 $\psi_{\alpha}(p)$ はDyson軌道(標的分子の中性始状態とイオン終状態電子波動関数の重なり積分によって定義できる一電子軌道関数)の運動量空間表示で、 $(4\pi)^{-1} \int d\Omega_p$ は標的気体分子のランダムな空間的配向による空間平均を意味する。

実験では、電子コンプトン散乱を選択観測するため、Fig. 1に示すsymmetric noncoplanar配置を用いる。すなわち、散乱角が共に45°でエネルギーが相等しい散乱二電子($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$, $E_1 = E_2$)を検出する。この配置では、標的電子の運動量の大きさ p は検出二電子間の方位角差 $\Delta\phi$

Fig. 1 Symmetric noncoplanar geometry for the study of EMS reactions.

の関数となる。

$$p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2))^2} \quad (6)$$

以上のように、気体分子の大角散乱での高速電子衝突イオン化で生成する二電子をある特定の立体角の組($d\Omega_1$, $d\Omega_2$)で検出する確率分布、すなわちEMSの三重微分断面積は、異なるイオン化エネルギーを持った分子軌道の運動量分布に直接結びつく。詳細は、文献^{6,7)}を参照されたい。

3. 時間分解電子運動量分光装置

筆者らが開発したTR-EMS装置¹⁹⁾の概念図をFig. 2に示す。5 kHzチタンサファイアレーザー(800 nm, <120 fs幅, 0.8 mJ)の出力を90%強度のポンプパスと10%強度のプロブパスに分岐する。ポンプパス光は光パラメトリック増幅器を用いて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する。これを標的ガスビーム中の分子に照射し、光化学反応を起こさせる。一方、プロブパス光は三倍波(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面から照射し、光電効果で生成する電子パッケージを加速してプロブパルス電子線($E_0 = 1.2$ keV)とする。これを標的ガスビーム中の分子に照射し、EMS過程を起こさせる。そして、生成する

Fig. 2 Schematic of a TR-EMS apparatus, consisting of a femtosecond laser system and an EMS spectrometer.

散乱二電子を、平均軌道半径220 nmというこれまでに類を見ない超大型の球型アナライザーを有する超高感度EMS分光器を用いて検出する。反応過渡種のTR-EMSデータは、ポンプパルス光を照射した場合(Laser-ON)のデータセットと照射していない場合(Laser-OFF)のデータセットの差スペクトルとして得る。

TR-EMSの開発には、入射電子ビームの超短パルス化に起因する以下の3つの技術的困難を伴う。1つめは、単位時間あたりに生じるEMS過程のイベント数の桁違いの激減である。例えば、5 kHzの繰り返し周波数で1 psのパルス幅を持つ電子線による信号数は、CW型と比較して、およそ8桁近く数少なくなることが予想される。2つめは、空間電荷効果による単パルス内の電子数の制限である。上記の信号数の激減を改善しようと単パルス内の電子数をある程度以上増加させると途端に空間電荷効果が目に見える形で現れ始め、超短パルス電子線のエネルギー広がりや時間幅を大幅に劣化させてしまう。結果的に、TR-EMS実験で使用できるようエネルギー広がりや時間幅を3 eV (FWHM)、< 1 psとした条件での電子線強度は、通常のEMS実験と比較して、およそ6~7桁小さいものであった。

残る1つの技術的困難は、ポンプパルス光とプローブパルス電子線を同期させて、ポンプ・プローブの遅延時間軸の原点(time-zero)を如何にして決定するかという問題である。これまで、パルス電子と光あるいは荷電粒子との相互作用を利用した手法が提案されているものの²⁰⁻²²⁾、それらの多くは強いレーザー強度を必要とするなど特殊な実験のセットアップを必要とする。そこで筆者らはParkらの研究成果²²⁾から着想を得て、TR-EMS装置をそのまま利用できるtime-zero決定法を開発した。すなわち、その先端をイオン化点に配置した銀線(線径100 μm)にポンプレーザー光を照射して生成する低速光電子により高密度の過渡的な局所電場を作り、その電場による散乱電子のエネルギー分布の変化をポンプ・プローブの遅延時間の関数として測定する。

そうしたtime-zero決定に関する結果の例をFig. 3 (a)に示す。これは、Laser-ONとLaser-OFFの場合、銀線に散乱されたプローブパルス電子の電子エネルギー分布を比較している。図から、Laser-OFFと比較して、Laser-ONでは分布が高エネルギー側にシフトしていることが見て取れる。このスペクトル変化を表す指標として、両者の差スペクトル強度の二乗和(Sum of Square of intensity Difference: SSD)を遅延時間の関数としてプロットした結果がFig. 3 (b)である。SSDはある点から急峻に立ち上がるが、この立ち上がりの傾斜線とバックグラウンドの交差点から、time-zeroを高精度に決定することができる²²⁾。なお、このスペクトルの20~30 ps程度の立ち上がり時間は一般に、ポンプレーザーパルスの時間幅 τ_{pump} 、プローブ電子パルスの時間幅 τ_{probe} 、過渡電場の形成時間 τ_E 、および有限の相互作用領域を通過する光と電子の速度差により生じる時間分解能の劣化 τ_{mismatch} ²³⁾によって決まる²²⁾。このうち、 τ_{mismatch} は、相互作用領域を銀線の線径程度と仮定すると5 ps程度である。また τ_E は、

Fig. 3 (a) Energy distribution of scattered electrons from a silver wire measured with and without the pump laser and (b) Time delay dependence of the sum of the square of their intensity differences.

数十ps程度であることが実験的に知られている²²⁾ので、Fig. 3 (b)の立ち上がり時間は τ_E が支配的であることが分かる。したがって、 τ_{probe} は τ_E よりも遙かに短いことが推察され、事実、mean-field-model²⁴⁾による筆者らの計算は $\tau_{\text{probe}} < 1$ psの値を与える。

以上のようにtime-zeroを高精度で決定する手法を確立したが、空間電荷効果により入射電子ビームの単位断面積当りの強度に制限があるため装置立ち上げ初期の現在は信号強度を最優先して、大口径(直径2~3 mm)の標的分子ビームを用いることにより1.2 keVの入射電子のビーム強度50 pAを得る一方で、 τ_{mismatch} が増加するためその劣化した時間分解能 ± 35 ps (FWHM)の条件で研究を進めている。

4. アセトン重水素置換体の光解離ダイナミクス

4.1 TR-EMS実験結果

得られた実験データの例として、アセトン重水素置換体(アセトン-d6: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)に対する結果²⁵⁾を紹介する。アセトン-d6分子に195 nmの深紫外光を照射すると $\text{S}_2(3s \text{ Rydberg} \leftarrow n)$ 電子状態に励起し、その後、 $\text{S}_1(\pi^* \leftarrow n)$ 電子状態への内部転換を経て逐次的に解離を起こし、最終的にはCO分子と二つのメチルラジカルを生成する²⁶⁾。Fig. 4 (a)は、ポンプ・プローブの遅延時間 $\Delta t = 0 \pm 35$ psの条件下で得たTR-EMSイオン化エネルギースペクトルである。通常のパルスレーザーをプローブとする分光法と比較して、格段に広いイオン化エネルギー領域をカバーしていることにご注目頂きたい。図か

ら、データの統計は劣悪であるものの、基底状態にあるアセトン-d6の最高被占分子軌道(HOMO)のイオン化エネルギー($E_{\text{bind}}=9.7$ eV)よりも低エネルギー側、約3.5 eV付近にLaser-OFFスペクトルには決して現れ得ない新しいバンドの存在を見て取ることができる。これは、エネルギー保存則から、 S_2 状態にあるフロンティア軌道(3s Rydberg軌道)からのイオン化遷移に容易に帰属できる。さらに、本稿ではデータを示さないが、 $\Delta t = 100 \pm 35$ psの条件下ではこのバンドは消失し、 S_2 状態の寿命が約13 ps²⁶⁾であることも矛盾がない。

さらに、上記の3s Rydberg軌道の電子運動量分布(式(5)で示す空間平均した電子運動量密度分布)の実験結果をFig. 4 (b)に示す。軌道の対称性を反映して運動量原点で最大値を取るs型軌道特有の形を示すこと、フーリエ変換の性質を反映して位置空間で大きく広がったRydberg軌道が運動量空間では収縮し、狭幅の運動量分布を示すことの2点が見て取れる。またこれらの観測結果を、密度汎関数法を用いて得た理論的分布が強く支持する。

以上のように、データの統計は劣悪ではあるが、短寿命種の運動量空間における分子軌道イメージングに初めて成功した。

Fig. 4 (a) TR-EMS ionization energy spectrum for the photodissociation of acetone-d6 and (b) Momentum profile of the 3s Rydberg orbital.

4.2 反応ダイナミクスを取り入れた散乱理論解析

本実験で用いた時間分解能 ± 35 psでは、残念ながら、対象としたアセトン-d6分子の光解離反応の“Molecular orbital movie”の観測には到底至らない。しかし、実験データには、反応が進行するにつれ時々刻々変化した分子軌道の形状の情報が軌跡的に蓄積されているはずである。事実、 S_2 および S_1 状態の $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 、 CD_3CO 、 CO 、 CD_3 の計5つの始状態、中間状態、終状態の分子各々に対して平衡核配置で理論計算して得たEMSイオン化エネルギースペクトルを各分子の寿命^{26,27)}を考慮して足し合わせて得た理論スペクトル(Fig. 4 (a)の実線)は、 $E_{\text{bind}} = 8 \sim 13$ eVおよび $20 \sim 30$ eVの領域で実験結果との有意な差異を示す。この差異は、上記理論計算が取り込んでいない、 S_1 状態のアセトン-d6分子と CD_3CO 分子の解離反応経路での電子ダイナミクスを反映したものと考えられる。

解離反応経路の分子からの寄与を明らかにするため、 CD_3CO の解離ダイナミクスを一部取り込んだ予備的計算を行った。すなわち、 CD_3CO が遷移状態を通して CD_3 と CO に解離する際の最低エネルギー位置の軌跡で定義される固有反応座標を求め、固有反応座標の各点におけるEMSイオン化エネルギースペクトルを計算して、反応が等速で進行するという仮定の下、それらスペクトルを等分の重みで足し合わせた。その結果得られたスペクトルと上記の平衡核配置での CD_3CO のスペクトルを比較したものがFig. 5 (a)である。前者が $E_{\text{bind}} = 10 \sim 15$ eV

Fig. 5 (a) Comparison of theoretical TR-EMS ionization energy spectra of CD_3CO obtained with and without contributions from the dissociating CD_3CO molecule and (b) Momentum profiles of the next-HOMO of CD_3CO calculated at the equilibrium geometry and the transition state geometry along the intrinsic reaction coordinate.

および20~25 eVの領域で、実験結果を定性的に再現すべく、大きな強度を与えることが見て取れる。これは次のように理解できる。Fig. 5 (b)はCD₃COの平衡核配置および遷移状態でのnext-HOMOの理論的運動量分布である。遷移状態のnext-HOMOは、平衡構造のそれと比較して運動量分布の面積が遙かに大きく、より大きなスペクトル強度を与える。(ここで、面積を求める際の積分素片が、波動関数の規格化に用いる $p^2 dp$ ではなく、 dp である事に留意頂きたい。)この傾向は固有反応座標のいずれの点においても観測される共通のもので、これがFig. 5(a)で観測された $E_{\text{bind}} = 10 \sim 15$ eVの領域の解離ダイナミクスの顕著な寄与の主たる起源である。一方、 $E_{\text{bind}} = 20 \sim 25$ eVでの強度増大は、CD₃COのメチル基の炭素2s軌道のイオン化エネルギーが、反応の進行とともに~25 eVから~23 eVへとシフトすることに起因する。

以上の予備的結果は、時間分解能が劣悪な現状でも、反応ダイナミクスの寄与を高度に取り込んだ理論計算とTR-EMS実験との比較から、S₂状態にあったフロンティア電子が親分子内さらには各フラグメントに分配移動していく際の軌道形状とエネルギーの変化を探索可能であることを強く示唆する。

5. おわりに

本稿では、光吸収や光電効果とは異なる物理的性質をもつコンプトン効果を基礎とするEMSの最前線の一つであるTR-EMSを紹介し、これを用いた化学反応ダイナミクス研究の現状を報告した。アセトン-d₆三体光解離反応の実験結果を通じて、化学反応における電子運動の変化を実時間で追跡・可視化が原理的には可能であることの確証を得た。しかし、所期の目的とする“Molecular orbital movie”の撮影を具現化するには、データの統計やエネルギーおよび時間分解能の大幅な改善が必須である。そこで現在、信号強度の桁違いの向上を図るため、大強度パルス分子線の導入やポンプレーザーの高強度化を進めている。これら技術改良が首尾よく進めば、強光子場中の分子軌道形状の測定²⁸⁾、配向分子のアンサンブルを対象とした分子軌道の三次元観測などの新しい展開も可能になると期待している。

謝 辞

装置開発でそれぞれ、ご指導、ご協力下さいました阪

大産研の谷村 克己教授、並びに東北大多元研機械工場と分子研装置開発室の皆様にご感謝致します。

参考文献

- 1) K. Fukui: Science **218** (1982) 747.
- 2) B. Williams (ed.): *Compton Scattering* (McGraw-Hill, New York, 1977).
- 3) A. L. Hughes and M. M. Mann, Jr.: Phys. Rev. **53** (1938) 50.
- 4) E. Weigold and I. E. McCarthy: *Electron Momentum Spectroscopy* (Kluwer/Plenum, New York, 1999).
- 5) M. Takahashi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **82** (2009) 751.
- 6) I. E. McCarthy, E. V. Jezak, and A. J. Kromminga: Nucl. Phys. **12** (1959) 274.
- 7) Yu. F. Smirnov and V. G. Neudatchin: JETP Lett. **3** (1966) 192.
- 8) M. Takahashi, T. Saito, M. Matsuo, and Y. Udagawa: Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 2242.
- 9) M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czausch, O. Jagutzki, and M. Takahashi: Meas. Sci. Technol. **22** (2011) 075602.
- 10) M. Takahashi, Y. Khajuria, and Y. Udagawa: Phys. Rev. A **68** (2003) 042710.
- 11) N. Watanabe, M. Takahashi, Y. Udagawa, K. A. Kouzakov, and Yu. V. Popov: Phys. Rev. A **75** (2007) 052701.
- 12) M. Takahashi, Y. Miyake, N. Watanabe, Y. Udagawa, Y. Sakai, and T. Mukoyama: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 013201.
- 13) M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa, and J. H. D. Eland: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 213202.
- 14) 高橋 正彦: 日本物理学会誌 **61** (2006) 90.
- 15) N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi: J. Chem. Phys. **137** (2012) 114301.
- 16) N. Watanabe, X. J. Chen, and M. Takahashi: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 173201.
- 17) M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, and M. Takahashi: Phys. Rev. A **90** (2014) 052711.
- 18) R. P. Feynmann: Phys. Rev. **56** (1939) 340.
- 19) M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi: Rev. Sci. Instrum. **84** (2013) 063105.
- 20) A. H. Zewail: Annu. Rev. Phys. Chem. **57** (2006) 65.
- 21) R. J. D. Miller, R. Ernstorfer, M. Harb, M. Gao, C. T. Hebeisen, H. Jean-Ruel, C. Lu, G. Moriena, and G. Sciaini: Acta Cryst. A **66** (2010) 137.
- 22) H. Park, Z. Hao, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao: Rev. Sci. Instrum. **76** (2005) 083905.
- 23) J. C. Williamson and A. H. Zewail: Chem. Phys. Lett. **209** (1993) 10.
- 24) B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller: J. Appl. Phys. **92** (2002) 1643.
- 25) M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi: *Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions XXVIII*, Lanzhou, China, Abstracts of Contributed Papers (2013).
- 26) 例えば、J. C. Owrutsky and A. P. Baronavski: J. Chem. Phys. **110** (1999) 11206.
- 27) W.-K. Chen, Jr.-W. Ho, and P.-Y. Cheng: Chem. Phys. Lett. **380** (2003) 411.
- 28) K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, and M. Takahashi: Phys. Rev. A **82** (2010) 02341.

レーザーワード

時間分解電子運動量分光(time-resolved electron momentum spectroscopy)

超短パルス高エネルギー電子線を励起源とするコンプトン散乱の運動学的完全実験。最外殻電子から内殻電子まで束縛電子毎に分けて分子軌道一つ一つの空間的形状を運動量空間で時間分解イメージングすることが特徴。この分光技術は、これまで実現が困難であった新規研究の開拓と展開を可能とする。例えば、超短パルスレー

ザー誘起の光化学反応を対象とできれば反応の根源を司る“Molecular orbital movie”の撮影が、各種気相分子配向技術と組み合わせることができれば分子軌道の自由自在な3次元マッピングがそれぞれ行えることになる。

(高橋 正彦・山崎 優一)