

1A09

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

(東北大多元研) 山崎優一, 大石慶也, 葛西裕治, 川瀬裕也, 高橋正彦

Development of Time-Resolved Electron Momentum Spectroscopy:

Visualization of Electron Motion in Transient States

(IMRAM, Tohoku Univ.) M. Yamazaki, K. Oishi, Y. Kasai, Y. Kawase, and M. Takahashi

【序】 我々は、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であると定義づけ、反応を駆動する電子運動量の変化そのものをスナップショット観測する次世代の化学反応可視化法の開発を進めている。本手法は、電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道 (MO) ごとの電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗) を観測する電子運動量分光 (EMS) [1]と、超短パルス電子線技術[2]とを高度に組み合わせ、フェムト秒ポンプレーザーによる化学反応開始からの遅延時間の関数として過渡状態の EMS 測定を行う手法であり、我々はこの手法を時間分解 EMS (TREMS) と呼ぶ。

【実験】 EMS 実験は、大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) の運動学的完全実験であり、生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1, E_2 と運動量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ を同時計測法により測定する。よって、既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 \mathbf{p}_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、イオン化エネルギー E_{bind} とイオン化前の標的電子の運動量 \mathbf{p} を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0$$

すなわち、EMS 断面積を E_{bind} と \mathbf{p} の関数として測定する。

TREMS では始めに、(I) フェムト秒レーザーにより標的分子を光励起し、次いで、(II) ある遅延時間 Δt の後に、超短パルス電子線による EMS 実験を行い、過渡状態の MO ごとの空間平均した電子運動量分布を得る。この計測を様々な Δt について行うことで、化学反応を牽引する MO の時間発展を可視化する。

励起分子のパルス電子線による EMS は、従来の EMS と比べて計数率が 7 桁以上低下することが予想される。そこで我々はこの実験的困難を克服するため、TREMS の電子運動量分光部を、究極的高感度 EMS の計測法[3]に基づいて新規に製作した。一方、超短パルス電子線源は、超高速電子線回折の分野で広く用いられているフォトカソード型[2]をベースに、EMS へ適用可能なものを開発した。つまり、超短パルス電子線においては、電子間のクーロン相互作用によって、パルスの時間幅 $\Delta \tau$ およびエネルギー幅 ΔE_0 が、時間と共に急速に広がってしまうことが知られている。そこで本研究では、電子パルスの飛行距離を極限的に短く (10 mm) することで、衝突点において、 $\Delta \tau$ が ps オーダーで、かつ、 ΔE_0 が 5 eV 以下の電子パルスとなるよう電子銃を設計した。

【結果】 弾性散乱実験 ($E_0 = 1.2 \text{ keV}$) から、本電子銃の ΔE_0 は、約 3.1 eV であることが分かった (ビーム径: 2 mm 、繰り返し周波数: 5 kHz 、電子線強度: 30 pA)。一方、 Δt は、レーザーとの同期実験から、その上限を見積もった。励起レーザーパルス (pump) と電子パルス (probe) の同期には、レーザーパルスの照射によって金属表面上に生成する負の空間電荷と電子パルスとのクーロン相互作用[4]を利用した。我々は、銀線 (線径 0.1 mm) 上に生成した負電荷によって、入射電子のエネルギーが高エネルギー側にシフトする現象を見出した。

図 1 は入射電子 ($E_0 = 1.2 \text{ keV}$) のエネルギー分布について、励起レーザーが ON のときと OFF のときとでその変化量 (Summation of the square of the intensity difference; SSD) を見積もり、遅延時間の関数としてプロットしたグラフである。図 1 の立ち上がり時間 ($10\text{--}20 \text{ ps}$) は、二つのパルスの時間幅、二つのパルスの速度不整合に起因した時間幅、および電子パルスから見た過渡電場の実効的な形成時間 τ_E の畳み込みとなる[4]。しかし、 τ_E は 50 ps 程度であることが知られているため[4]、図 1 の立ち上がり時間は実質、 τ_E に支配されていると考えられる。よって、本電子銃の Δt は 20 ps に比べて遙かに短いと考えている。以上の結果から、 ΔE_0 および Δt 共に TREMS に適用可能な超短パルス電子線源の開発に成功したことが分かる。

図 2 は本パルス電子銃を用いて得られた基底状態 Ne の電子運動量分布である。信号強度には改善すべき余地があるものの、現時点でも電子運動量分布そのものは半定量的に得られていることが見て取れる。現在、 C_2H_2 の光解離反応に TREMS を適用すべく、 193 nm の光で励起された C_2H_2 の EMS 実験を進めており、講演ではその結果も含めて報告する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] 例えば、H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Science* **291** (2001) 458.
- [3] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22** (2011) 075602.
- [4] H. Park, Z. Hao, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao, *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 083905.

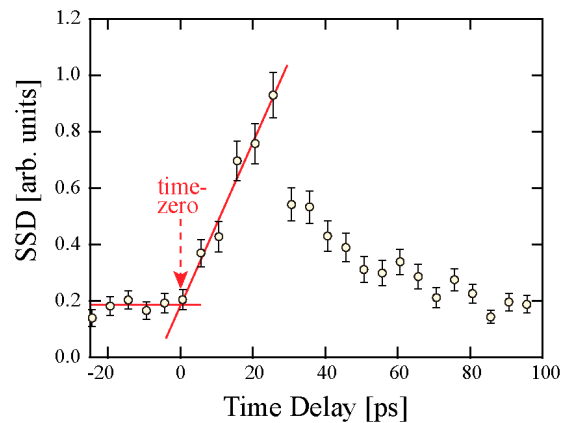


図 1 SSD の時間発展

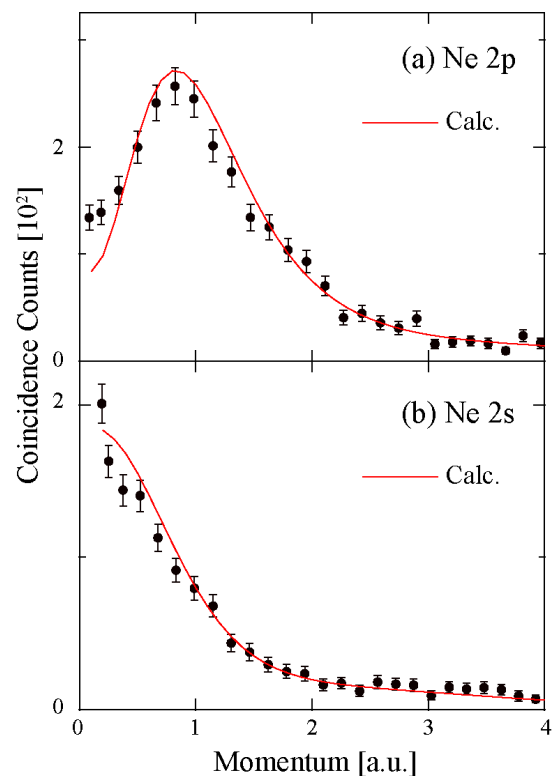


図 2 Ne の電子運動量分布 (基底状態)