

電子衝突で挑む分子科学

(東北大・多元研) ○高橋正彦

Molecular Science with Electron Collisions

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○Masahiko Takahashi

十分に大きなエネルギーをもつ電子を原子分子に衝突させると励起やイオン化が起こり、非弾性散乱電子が生成する。こうした電子衝突の物理的内容は一般に、移行運動量 K (入射電子の散乱前後の運動量ベクトルの変化) の大きさに依存して著しく異なる。このことを鳥瞰的に表す例として、He 原子の Bethe 面[1]を図 1 に示す。移行運動量 K がゼロの極限では、電子衝突の相互作用を表す行列要素が双極子遷移のそれと等価になり、電子エネルギー損失スペクトルは光学的吸収スペクトルを与える。 K が大きくなると、束縛励起状態への遷移を表す鋭敏なピークの強度が減少する一方で、イオン化遷移を表すスペクトルの連続部分は高エネルギー損失側にシフトすると共にブロードになり、その高エネルギー極限では X 線コンプトン・プロファイルを与える。このように、高速電子の衝突イオン化を支配する相互作用は移行運動量 K が大きくなるにつれ、光電効果からコンプトン効果へと次第に移り変わっていく[1]。これら二つの効果の物理的性質は互いに大きく異なるので、原子分子の電子構造の違う側面を見せてくれるはずである。我々は、そうした電子衝突の物理的性質を活かした電子エネルギー損失分光と電子運動量分光の 2 つの手法、あるいはそれらの発展形を用いて、分子科学の研究を進めてきている。

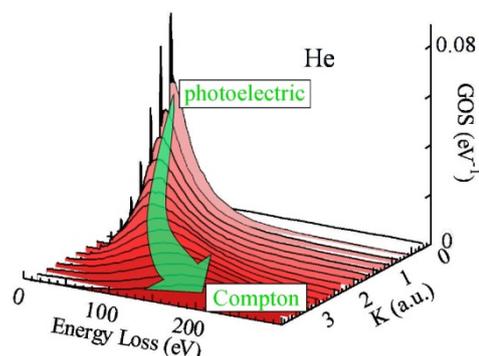


図 1: He 原子の Bethe 面。これは、電子エネルギー損失と移行運動量 K の双方をパラメータとする一般化振動子強度(GOS)の 3 次元プロットである。

電子エネルギー損失分光は、非弾性散乱電子のエネルギー分布を散乱角度の関数として測定する手法で、様々な K での一般化振動子強度分布を絶対値で与えることが最大の特徴である。水分子の Bethe 面の測定[2]に始まり、近年では共同研究者の渡邊昇博士が中心になって、振電相互作用の研究[3]、更には(非弾性散乱電子・解離イオン)同時計測による分子座標系での電子エネルギー損失分光の開発[4]を進めている。

一方、電子運動量分光はコンプトン散乱条件下での電子衝突イオン化の運動学的完全実験であり、(非弾性散乱電子・電離電子)同時計測により異なるイオン化エネルギー準位毎の電子に分けてコンプトン・プロファイルを測定、ないしは運動量空間波動関数の二乗振幅として分子軌道一つ一つの形状を観測することがユニークな特徴である。しかし、我々が本研究分野に参画した 1990 年代初頭当時は、一か月の積算を重ねてもなお測定データの統計は極めて劣悪に止まる等の実験的困難があった。

そこで、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装置の開発[5, 6]を行い、最終的には従前と比較して約 50 万倍の検出効率の向上[6]を果たした。その成果を順次踏まえて、スルースペース・スルーボンド相互作用[7]、電子構造と電子相関[8]、二電子励起過程の電子衝突立体ダイナミクス[9, 10]、(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン) 三重同時計測による分子軌道の運動量空間 3 次元観測[11]、電子散乱理論の実験的検証[12]、内殻電子イオン化[13]、分子振動による電子波動関数の歪み[14]、運動量空間波動関数における原子軌道間の干渉効果[15]などの研究を行ってきた。

現在挑んでいる開拓的試みの一つが、共同研究者の山崎優一博士らと共に進める、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の開発[16]である。これにより、(1)回転コヒーレンスを利用した分子軌道の自由自在な運動量空間 3 次元観測、(2)レーザー電場下の原子分子の電子運動量分光[17]、(3)化学反応の進行につれ時々刻々変わっていく分子軌道の形状のスナップショット的撮影を目指している。開発した装置の性能は現時点では甚だ満足すべきものではないが、アセトン分子の光誘起三体解離反応を対象とした時間分解実験[18]では化学反応におけるフロンティア電子の運動の可視化という目的に対して幸いにも一定の成果を世界に先駆けて得た。

講演では、電子運動量分光の有する特質のうちイオン化遷移強度を支配する物理量の pole strength (spectroscopic factor)を絶対値で与える性質に焦点を当て、電子運動量分光と高エネルギー光電子分光のイオン化エネルギースペクトルの比較[10]やトルエン分子の S_1 電子励起状態からの電子運動量分光[19]などの研究成果を例にとって、我々の電子衝突を用いた分子科学研究の来し方行く末を概説する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [2] M. Takahashi et al., *J. Electron Spectrosc.* **112**, 107 (2000).
- [3] N. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011); *ibid.* **137**, 114310 (2012); *ibid.* **138**, 184311 (2013).
- [4] 渡邊昇ら、第 8 回分子科学討論会、1A16 (2014).
- [5] M. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 528 (1997); *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2242 (2002); *J. Electron Spectrosc.* **141**, 83 (2004).
- [6] M. Yamazaki et al., *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).
- [7] M. Takahashi et al., *Chem. Phys. Lett.* **288**, 714 (1998); *ibid.* **308**, 195 (1999); *J. Phys. B* **36**, 2539 (2003).
- [8] M. Takahashi et al., *Chem. Phys. Lett.* **227**, 375 (1998); *Chem. Phys. Lett.* **288**, 821 (1998); Y. Khajuria et al., *J. Electron Spectrosc.* **133**, 113 (2003); N. Watanabe et al., *J. Electron Spectrosc.* **142**, 325 (2005); M. Ehara et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 234319 (2005); N. Watanabe et al., *Phys. Rev. A* **72**, 32705 (2005); D. B. Jones et al., *Phys. Rev. A* **83**, 012704 (2011); D. B. Jones et al., *Phys. Rev. A* **86**, 062707 (2012).
- [9] M. Takahashi et al., *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (2003); N. Watanabe et al., *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007); N. Watanabe et al., *Phys. Rev. A* **77**, 032705 (2008).
- [10] M. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 013201 (2007).
- [11] M. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 213202 (2005); D. B. Jones et al., *Phys. Rev. A* **87**, 022714 (2013).
- [12] Y. Miyake et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3022 (2006).
- [13] N. Watanabe and M. Takahashi, *J. Phys. B* **44**, 105201 (2011); M. Yamazaki et al., in preparation.
- [14] N. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 184311 (2013); F. Morini et al., in preparation.
- [15] N. Watanabe et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201 (2012); M. Yamazaki et al., in preparation; 中島功雄ら、第 8 回分子科学討論会、2P022 (2014).
- [16] M. Yamazaki et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [17] K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **82**, 023410 (2010).
- [18] 山崎優一ら、第 8 回分子科学討論会、4A12 (2014); M. Yamazaki et al., in preparation.
- [19] Y. Tang, M. Yamazaki, and M. Takahashi, 原子衝突学会第 39 回年会 (2014).