

時間分解電子運動量分光によるトルエンの S_1 電子状態(東北大多元研¹, 中国科学技術大²) ○山崎優一¹, 唐亜国^{1,2}, 高橋正彦¹The S_1 electronic state of toluene studied by
time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy(IMRAM, Tohoku Univ.¹, USTC²) ○Masakazu Yamazaki¹, Yaguo Tang^{1,2}, and Masahiko
Takahashi¹

【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[3]。現状ではデータの統計に大きな課題を残すものの、アセトン重水素置換体の S_2 ($n, 3s$)状態（寿命 13.5 ps）を対象とした TREMS 実験の成功により、短寿命分子の最外殻分子軌道のイメージングが原理的に可能であることを実証した[4]。本講演では、TREMS の有効性をさらに示すために、より寿命の長い (~80 ns) トルエンの S_1 (π, π^*)状態に対して実験を行い、単一の電子励起状態からのイオン化に関する電子束縛エネルギーおよび電子運動量分布について得られた結果を報告する。

【実験】 実験は、我々が最近開発した TREMS 装置[3]を用いて行った。フェムト秒レーザーの出力（800 nm, 0.8 mJ, 120 fs, 5 kHz）の三倍波（267 nm）を二分し、一方はポンプ光（~16 μ J, 2.5 kHz）としてトルエンの S_1 状態を生成するのに用い、他方はフォトカソード型電子銃に照射して超短パルス電子線の生成に利用した。このとき、時間幅約 1 ps の電子パルスが 4 つないし 8 つ連なったパルス列として電子線を発生させることで、パルス内の空間電荷効果の影響を増大させることなく電子線強度を増加させ、信号強度の向上を図った。なお、パルス列の両端のパルス間の時間間隔は約 2 ns であり、 S_1 状態の寿命と比べて無視できるほど小さい。ポンプ光による光励起から 6 ns の遅延時間の後に、電子パルス列による EMS 実験を行った。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、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、EMS 断面積を標的電子の束縛エネルギー E_{bind} とイオン化前の運動量の大きさ p の関数として測定できる。その際、ポンプ光の繰り返し周波数をプローブ電子パルス列のそれに対して半減させることで、 S_1 状態のトルエンを含む EMS データ（Laser on）と、含まない従来の EMS データ（Laser off）を同じ実験条件で交互に繰り返し積算し、それらデ

ータの差スペクトルとして TREMS データを得た。

【結果】 図1は、TREMS データセットを p 軸に沿って足し合わせて E_{bind} 軸に射影した、電子束縛エネルギースペクトル (BES) の実験結果および SAC/SAC-CI 法による計算結果である。統計やエネルギー分解能 (4.5 eV) には改善の余地を大いに残すものの、俯瞰的な特徴から見てすぐに、 S_1 励起状態トルエンの BES は S_0 基底状態トルエンのそれとは全く異なっている様子がはっきりとわかる。すなわち、 S_0 の BES では、outer valence 軌道からのイオン化バンドのピークが約 14 eV 付近に現れるのに対して、 S_1 の BES では約 17 eV 付近と高エネルギー側にシフトしており、SAC-CI による計算結果もこの実験結果を強く支持している。

以上の実験結果は、 S_1 状態から遷移可能なイオン化終状態を考えることで定性的に理解できる。すなわち、 S_1 状態の $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起配置から 1 電子がイオン化する場合、終状態においてもやはり $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起を伴った

2-hole-one-particle 電子配置 $[(\text{occ.})^{-1}(\pi)^{-1}(\pi^*)^1]$ への遷移が主となる。したがって、 $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起エネルギーが中性状態とイオン化状態とで異なる場合、その差分だけ BES のバンド位置が変化することになる。SAC-CI 計算によると、イオン化状態における $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起エネルギーは約 7.5 eV と中性状態に比べて約 3 eV 大きくなることが示唆され、これにより実験結果を良く説明できる。このような励起エネルギーの変化は、イオン化により原子核電荷の遮蔽効果が弱まり、有効核電荷が増大したことによると推測できる。

以上のように TREMS により、単一の励起状態に対する BES を広範なエネルギー範囲 (0 ~ 30 eV) に亘って測定することに成功し、励起状態の最外殻軌道のみならず、ほかのより強く束縛された軌道をもそのイメージングが可能であることを実証した。講演では S_1 励起状態における電子運動量分布の予備的結果についても報告する。

【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, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 063105.
- [4] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Zhu, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 103005.

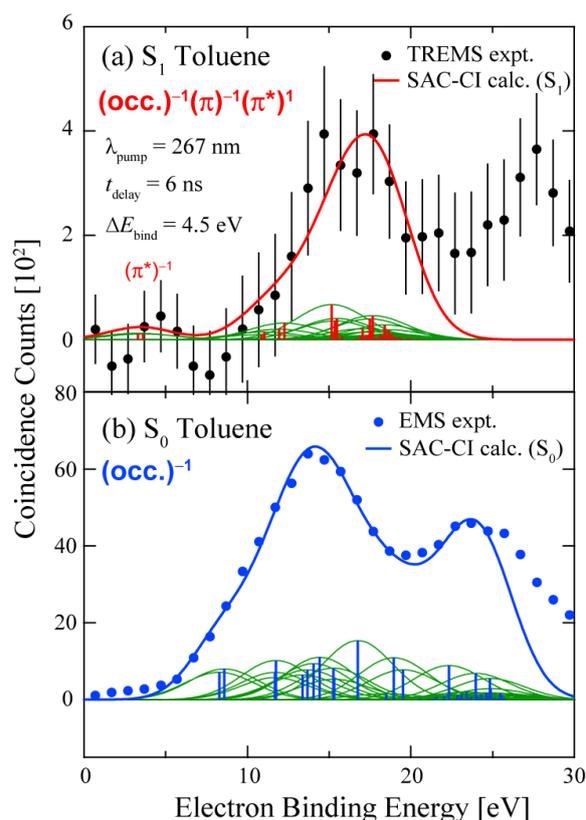


図1. トルエンの(a) S_1 状態および(b) S_0 状態からの TREMS BES と理論計算結果。