

多次元電子分光による分子軌道イメージング

東北大多元研

○山崎優一

Molecular Orbital Imaging by Multi-Dimensional Electron Spectroscopy

○Masakazu Yamazaki

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Electron spectroscopy combined with a scattering experiment offers a powerful means to study spatial characteristics of a one-electron wavefunction in molecules or in continuum states. Here we review recent developments in such multi-dimensional electron spectroscopy studies which utilize atomic, photonic, and electronic collisions. In addition, we also review our recent efforts towards development of time-resolved electron momentum spectroscopy that employs femtosecond laser and picosecond electron pulses in a pump-probe scheme. In spite of the low data statistics as well as of the limited experimental resolutions, it has been clearly demonstrated that measurements of electron momentum profiles of short-lived transient species are feasible, opening the door to time-resolved orbital imaging in momentum space.

【序】 分子軌道の立体的形状は、分子の形、反応機構・選択性、分子間相互作用の異方性などの定性的理解、ひいては反応の予測・設計において中心的役割を果たしてきている[1]。そうした分子軌道の立体特性（空間的広がり、振幅、位相、節構造、対称性など）を実験的に調べる手法の一つに、多次元電子分光がある[2]。ここで多次元電子分光とは、イオン化過程による放出電子に対する通常のエネルギー分析に加えて、波動関数の立体特性を鋭敏に反映する別の実験パラメータ（衝突エネルギー、生成物の角度分布、運動量分布など）をも同時に分析する多重計測法のことを言う。我々は、種々の励起源を用いた多次元電子分光の実験的および理論的手法を開発・発展させ、束縛状態/連続状態および位置空間/運動量空間など、多角的視点から電子軌道形状を明らかにしてきた。本研究では、得られた研究成果のうち、代表的なものを概説するとともに、現在我々が取り組んでいる、化学反応中に分子軌道形状が時間発展する様子をスナップショット的に観察する新手法の開発について、現状と展望を報告する。

【基底状態の分子を対象とした分子軌道イメージング】

本研究では、準安定励起 He 原子との衝突イオン化を利用した二次元ペニングイオン化電子分光、光電子・光イオン同時計測にもとづく分子座標系光電子角度分布測定、および高速電子衝撃イオン化のコンプトン散乱条件下での運動学的完全実験である(e, 2e)電子運動量分光により、各々、基底状態の分子を対象として次の成果を得た。

- (1) 衝突エネルギー/電子エネルギー分解二次元ペニングイオン化電子分光の膨大な実験データから分子軌道の分子表面領域での分布を逆問題として理論抽出する手法を開発し、分子間相互作用の最前線にある分子軌道形状を実験から決定できることを実証した (Fig. 1 (a)) [3]。
- (2) 内殻イオン化で生成する光電子と、複数の解離イオンの運動量ベクトル相関を 3 次元的に調べることで、真空中に配向した H₂O 分子からの内殻光電子角度分布の測定を可能とし、それが孤立系の分子内光電子回折の結果として統一的に理解できることを示した (Fig. 1 (b)) [4]。

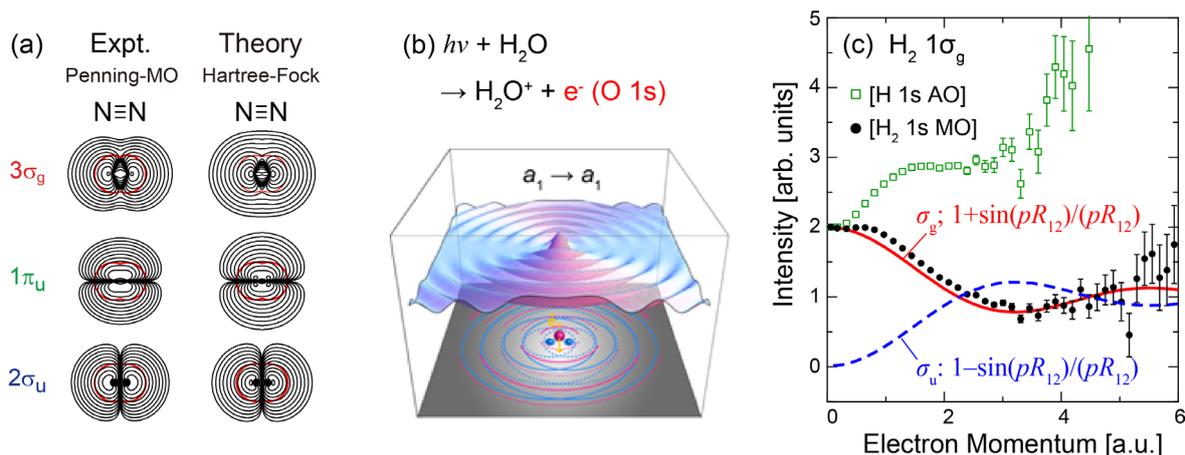


Fig. 1. (a) Electron density contour maps of the N₂ MOs. Experimentally optimized MOs (PI-MOs) and theoretical Hartree-Fock orbitals are shown. (b) Bird's eye view of the total wavefield of the core-level photoelectron emitted from an oriented H₂O molecule. The red and blue curves are experimentally-determined wave fronts of the primary O 1s and scattered photoelectron waves, respectively. (c) Comparison of experimental and analytical interference factors for momentum density oscillation of H₂ 1σ_g orbital.

(3) 分子軌道形状を運動量空間で観測する電子運動量分光の感度を、従来のシングルチャンネル方式と比較して、50万倍も改善し、また、観測可能な運動量範囲を3倍に拡大させ、電子運動量分光を分子科学の広範な分野で活用するための基盤技術を確立した。本装置により例えば、H₂ 1σ_g 軌道の電子運動量分布に現れる干渉効果を視覚化し、軌道の対称性および1s原子軌道との広がりの違いを明らかにした (Fig. 1(c)) [5]。

【時間分解分子軌道イメージングへの挑戦】

以上の成果を受けて最近、その研究対象を安定基底状態から不安定過渡状態へと質的展開を図るべく、電子運動量分光を最先端フェムト秒レーザー技術と高度に融合させた、時間分解電子運動量分光装置を世界で初めて開発した[6]。Figure 2は、寿命がわずか13.5ピコ秒のアセトンの第二電子励起状態に対して得た、3s Rydberg 軌道の電子運動量分布の実験結果である。現状では分解能および統計など測定データの各種精度に課題を残すものの、光誘起化学反応の起点となる短寿命励起状態の分子軌道形状を初めて可視化することに成功した[7]。今後のさらなる技術的改良により十分な時間分解能が得られれば、反応物の分子軌道形状が生成物のそれへと変化するさまを、まるで動画を見るかのように実時間観察できるようになると期待される。

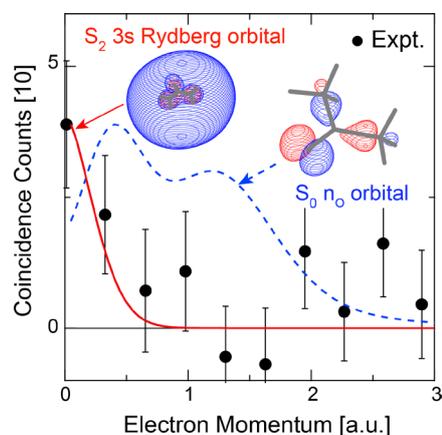


Fig. 2. Comparison of spherically averaged electron momentum distributions between experiment and theory for the 3s Rydberg orbital of the deuterated acetone S₂ state.

【参考文献】

- [1] K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).
- [2] 山崎優一、*パリティ* **29**, 13 (2014).
- [3] M. Yamazaki, T. Horio, N. Kishimoto, K. Ohno, *Phys. Rev. A* **75**, 032721 (2007).
- [4] M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, M. Stener, P. Decleva, *J. Phys. B* **42**, 051001 (2009).
- [5] M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **90**, 052711 (2014).
- [6] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [7] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C.-Y. Zhu, M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 103005 (2015).