

化学反応中の原子の運動状態を可視化する新規時間分解分光法の開発

Development of a time-resolved spectroscopy for visualizing atomic motions during chemical reactions

(原子衝突学会推薦)

代表研究者	東北大学	山崎 優一	Tohoku University	Masakazu YAMAZAKI
協同研究者	東北大学	細野 雅貴	Tohoku University	Masaki HOSONO
	東北大学	高橋 正彦	Tohoku University	Masahiko TAKAHASHI

One of the greatest dreams of physical chemists is to visualize chemical reactions on the time-scale they really occur (10^{-12} seconds). With the development of ultrashort pulsed laser technology, it has even become possible to observe structural changes of reacting molecules in which chemical bonds are broken and new ones created. To understand the underlying mechanisms why such atomic rearrangements should take place, however, one must also elucidate the relationship between the change of atomic motions in the molecules and the forces acting on them. In this study, we have developed a highly-sensitive atomic momentum spectroscopy, which utilizes keV electron scattering at high momentum transfer for the direct observation of the momentum distribution of the scattering atoms in molecules. It was found that the signal count rate has been improved by a factor of 2,000 or more, compared with that of the previous study. This high-sensitivity can compensate for an expected drastic decrease in signal intensity due to the use of an ultrashort pulsed electron gun, which is the primary requirement for the time-resolved measurement. Therefore, the present achievement has marked a significant progress towards time-resolved imaging of atomic momentum distributions during a chemical reaction.

研究目的

我々の身の回りに多種多様な形で存在する化学反応は、微視的な原子・分子レベルでは、ピコ秒 (10^{-12} 秒) という極めて短い時間スケールで進行している。そうした超高速化学反応が進む様子を実時間で観測することは、物理化学者全体が抱く大きな夢の一つであり、その目的のために今日まで、フェムト秒 (10^{-15} 秒) パルスレーザーの発達と相まって種々の時間分解分光法がめざましい発展を遂げてきた。近年では、時間分解電子線回折などの構造解析手法の進歩により、化学結合の生成・切断の瞬間における分子構造さえも観測することが可能となってきた。一方で、そうした構造変化がなぜ生じるのかを理解するためには、分子を構成する各原子に働く力と原子運動の相関を調べ、化学反応を支配する基本

法則を明らかにする必要がある。

こうした背景の中我々は、化学反応とは分子中の電子運動の変化が先導して起こる原子核運動の変化であるという根本的な観点に立ち、両者の運動の変化そのものを直接観測する、新しい化学反応可視化法の開発を進めている。これまで、化学変化の駆動力である電子運動の変化を捉えて反応の起源に直接的に迫る、時間分解電子運動量分光を世界に先駆けて開発し[1]、ピコ秒オーダーの短寿命励起分子の分子軌道イメージングが可能であることを実証してきた[2]。

一方で、化学反応中に変化する原子核運動を直接観測する手法は現在のところ存在しない。これは、安定基底状態に対しては物質中の原子の運動量分布を与える中性子コンプトン散乱などの優れた手法が

知られているものの、反応の実時間追跡が可能なほど短い時間幅のパルス中性子線を得ることが現状では不可能であることによる。そうした状況の中、近年、大きな移行運動量を伴う電子線散乱を利用することによっても、原子核の運動量分布および運動エネルギーの直接的観測が可能であることが分かってきた[3]。そこで本研究では、この電子線散乱による原子運動量分布測定と超短パルス電子線を用いた時間分解計測技術[1]とを高度に融合させることにより、物質内原子核の運動量分布の変化、すなわち過渡系原子核波動関数が運動量空間において時間発展する様をスナップショット的に観察する手法として開発・確立することを目指している。この手法を我々は、時間分解「原子」運動量分光と呼ぶ。

本分光法の実現には、克服すべき多くの実験的困難が伴うが、そのうち最たるものは、電子線の超短パルス化に伴う4桁にも及ぶ信号強度の激減である。そこで本研究では、検出感度を従前と比べて桁違いに向上させた、超高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置の開発を行った。

研究経過

運動量 \mathbf{k}_0 を持った高速電子が孤立分子中の特定の原子に衝突して、入射電子の運動量の一部がその原子へ移行して運動量が \mathbf{k}_1 へ変化すると、標的原子は反跳エネルギーを獲得する。原子がはじめ静止した自由粒子であるとする、反跳エネルギーは $q^2/2M$ である。ここで、 M は原子の質量であり、 q は移行運動量($q = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$)の大きさである。もし衝突前に標的原子が運動量 \mathbf{p} を持っていたとすると、運動エネルギーは $p^2/2M$ から $(\mathbf{p} + \mathbf{q})^2/2M$ へ変化するため、反跳エネルギーは

$$E_{\text{recoil}} = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{q})^2}{2M} - \frac{p^2}{2M} = \frac{q^2}{2M} + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{M}$$

となる。したがって、反跳エネルギーの分布は、 $q^2/2M$ (Doppler シフト) を中心として Doppler 広がりを示すようになる。この Doppler 広がりこそが原子運動量分布のコンプトンプロファイルに相当し、運動量空間における原子核波動関数形状を直接反映したものとなる。

散乱電子のエネルギー分析によって、この Doppler シフトおよび Doppler 広がりを得る実験手法をここでは原子運動量分光と呼ぶ。本分光は、高速電子の後方散乱により大きな移行運動量を得るため、その

信号強度は弱く、例えば Vos らのメタン分子の実験では、入射電子線強度 600 nA の条件でスペクトルを得るのに1週間以上の積算を要している[4]。そこで本研究では、時間分解電子運動量分光[1]の実績を踏まえ、散乱角 $\theta = 135^\circ$ の散乱電子のうち限定された方位角(ϕ)方向のみの電子を検出する従来の手法に対して、ほぼ全方位角範囲にわたって一度に電子を検出する、超高感度マルチチャンネル型原子運動量分光装置を製作した。

Figure 1 に開発した装置の概略図を示す。装置は真空槽内に設置されており、バックグラウンド圧力は 1.5×10^{-5} Pa 程度である。タングステンフィラメントからの熱電子を2 keVまで加速して連続型入射電子線とし、ガスノズルから噴射した標的分子線と衝突させた。散乱電子のうち、 $\theta = 135^\circ \pm 1^\circ$ 、および $\phi = 12.5^\circ \sim 167.5^\circ, 192.5^\circ \sim 347.5^\circ$ の範囲に散乱されたもののみをスリットで選別し、球型電子エネルギー分析器へと導いた。エネルギー分析器の分解能は、原子質量の違いによる反跳エネルギーの差(～数 eV)や Doppler 広がりを分解して測定するために、1 eV を切る高いものでなくてはならない。本研究では、球型電子エネルギー分析器の手前に減速レンズ系を設置して、分析器を通過する電子のエネルギーを十分に下げること、0.6 eV の分解能を達成している。電子エネルギー分析器内で電子は、エネルギーに応じて分散され、その後、マイクロチャンネルプレートとディレイラインアノードからなる2次元検出器により検出される。すなわち、2次元検出器中心からの距離と電子のエネルギーが1対1に対応することを利用して、散乱電子のエネルギー分析を行った。

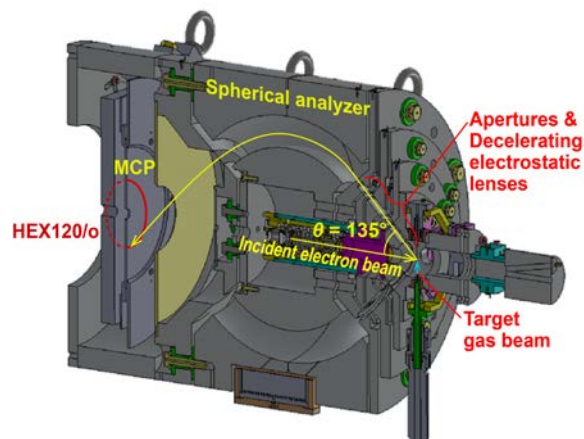


Fig. 1. Schematic of a highly-sensitive atomic momentum spectrometer.

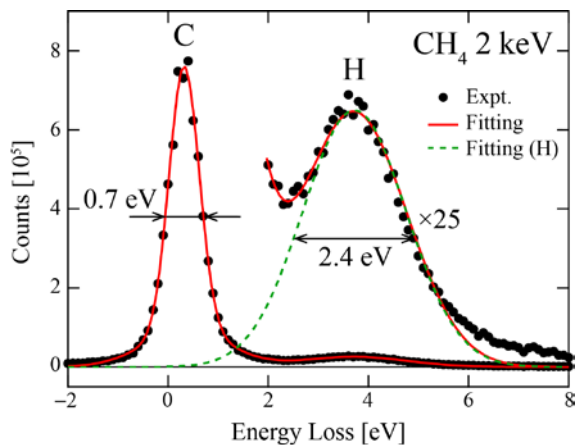


Fig. 2. Energy spectrum of scattered electrons over 135° from CH₄ at incident energy of 2 keV.

装置の性能評価のために、メタン (CH₄) を対象とした実験を行った。入射電子線強度 150 nA で 3 時間の積算により得られた電子スペクトルの予備の結果を Fig. 2 に示す。横軸は入射電子エネルギー $E_0 = 2$ keV に対するエネルギー損失で、縦軸は信号数を表す。Fig. 2 から見て取れるように、スペクトルには、2つのバンドが確認できる。本実験の移行運動量 $q = 22.4$ atomic units を考慮すると、これら2つのバンド位置はそれぞれ、炭素原子 ($q^2/2M_C = 0.3$ eV) および水素原子 ($q^2/2M_H = 3.7$ eV) の平均反跳エネルギーと一致している。つまり、メタン分子を構成する炭素原子および水素原子による散乱過程をそれぞれ分離して観測できていることが分かる。さらに各バンドの半値全幅は、炭素バンドでは 0.7 eV と装置のエネルギー分解能 0.6 eV に近い値であるのに対し、水素バンドのそれは 2.4 eV と大きい。このことは、炭素および水素原子の運動量分布、あるいは平均運動エネルギーの違いを反映している。これらの結果は、本装置が原子運動量分光に必要な所期の性能を示すことを実証する。

考察

Vos らの実験では週単位の積算を必要としていたのに対し[4]、我々の実験ではわずか3時間の積算で彼らよりも桁違いに多い信号強度を得ていることは、本装置の最大の特徴である。入射電子線強度およびエネルギー分解能の違いを考慮して、時間あたりの信号数を比較すると、本装置は既存の装置[4]と比べて少なくとも 2,000 倍の信号数を捕集できることが分かった。一般に、単位時間あたりの信号数 N は、標的に固有の散乱断面積 σ 、標的分子数 n 、入射電子

線強度 I 、取り込み立体角 $\Delta\Omega$ 、エネルギー分解能 ΔE 、および装置の検出効率 ε の積で与えられる ($N = \sigma n I \Delta\Omega \Delta E \varepsilon$)。本装置は前述したとおり、方位角方向の取り込み角が 310° と、ほぼ全方位角に近い範囲の電子を捕集する。一方、Vos らの装置の取り込み角は、二次元検出器上の信号強度分布[5]から読み取って、約 18° 程度であると推定した。つまり、取り込み角から予想される信号強度の増大は 17 倍程度である。このことから、本装置の分子線強度あるいは検出効率、あるいはそれら両者が既存の装置よりも改善された形となっており、その結果として、期待以上の信号強度の向上を達成したと考えられる。

以上、本研究では超高感度原子運動量分光装置を開発し、3 桁以上におよぶ信号強度の改善に成功した。これにより、電子線の超短パルス化に伴う信号強度の激減を補うことが可能であり、時間分解測定の実現へ向けて大きく前進した。本装置と、時間分解電子運動量分光の開発で培った時間分解計測技術[1]とを組み合わせることで、フェムト秒ポンプレーザーで誘起した光化学反応開始後の任意のタイミングにおいて、分子中の各元素がどのような速さで運動しているかを直接動画撮影することが可能になる。これにより、プロトン移動、異性化、解離など多岐にわたる化学反応のポテンシャル面や電子状態の変化を、原子核運動の変化として敏感に可視化し、物質内電子運動と原子核運動との因果関係を明らかにすることで、物質の機能発現や反応性の起源へと直接的に迫ることが可能になると期待される。

参考文献

1. M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 063105.
2. M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Zhu, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 103005.
3. M. Vos, G. Cooper, and C. Chatzidimitriou-Dreisemann, in *Electron and Photon Impact Ionization and Related Topics*, Institute of Physics Conference Series Vol. 183, edited by B. Piraux (Institute of Physics Publishing, Bristol, 2005), pp. 81–91.
4. M. Vos, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 074306.
5. M. Vos, M. R. Went, and E. Weigold, *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 063302.

研究の発表

口頭発表

1. 山崎優一、Yaguo Tang、高橋正彦、「トルエンの S_1 電子励起状態の時間分解電子運動量分光」、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21–24 日、早稲田大学（新宿）
2. （招待講演）Masakazu Yamazaki and Masahiko Takahashi, “Towards making the molecular orbital movies by time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy”, International Symposium on (e, 2e), Double Photo-ionization, and Related Topics 2015, July 30 – August 1, 2015, San Sebastian (Spain).
3. 山崎優一、Yaguo Tang、高橋正彦、「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」、第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16–19 日、東京工業大学（目黒）
4. （招待講演）Masakazu Yamazaki, “Towards making the molecular orbital movies of a chemical reaction”, 19th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, October 4–7, 2015, Gold Coast (Australia).
5. Masakazu Yamazaki, Isao Nakajima, Hironori Satoh, Noboru Watanabe, Darryl Jones, and Masahiko Takahashi, “Two-center interference effects in (e, 2e)

ionization of H_2 and CO_2 at large momentum transfer”, 68th Gaseous Electronics Conference, October 12–16, 2015, Honolulu (USA).

誌上発表

1. 高橋正彦、山崎優一、「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」、レーザー学会誌 レーザー研究 第 43 巻、154 (2015)
2. 山崎優一、「(e, 2e)分光」、原子衝突学会誌 しょうとつ 第 12 巻第 5 号、147 (2015).
3. M. Yamazaki, H. Nakazawa, C. Y. Zhu, and M. Takahashi, “An attempt at a product vibrational analysis of a photo-induced chemical reaction by means of time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy”, *Journal of Physics: Conference Series* **635**, 012010 (2015).
4. Masakazu Yamazaki, Yaguo Tang, and Masahiko Takahashi, “Time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy on the toluene S_1 excited state”, *Journal of Physics: Conference Series* **635**, 72021 (2015).
5. 高橋正彦、山崎優一、「励起状態の時間分解分子軌道イメージング」、パリティ 第 31 巻、52 (2016 年 4 月 1 日発刊).