

電子散乱分光で探る分子内電子挙動

(東北大学 多元物質科学研究所) 渡邊 昇

分子の性質は、分子内を運動する電子の挙動に強く支配されている。電子分光は、微視的な電子運動を窺い知るための目として分子科学をその基盤から支えており、現在でも新たな手法の開発に精力が注がれている。中でも我々は、電子線非弾性散乱の利用がもたらす高い可能性に着目し、その特色を活かした分光計測法を駆使することで、分子内電子運動の観点から分子の反応性・機能性の起源を解き明かしてゆくことを目指してきた。

標的試料により散乱された高速電子を測定する電子散乱分光は、二つの大きな利点をもつ。第一に、数 keV のエネルギーをもつ電子線から標的へのエネルギー移行を計測するため、価電子励起から内殻イオン化にわたる多様な遷移過程を対象にできる。これは可視から軟 X 線領域に及ぶ多種の吸収分光がカバーする波長領域全体を、一つの手法で鳥瞰的にとらえ得ることを意味している。第二の利点は、励起エネルギーのみならず運動量をも測定パラメータとしていることにある。電子散乱過程では標的へのエネルギー移行に加えて運動量移行も生じるが、その移行運動量依存性には電子運動に関する情報が刻み込まれている。我々は、これら利点を併せ持つ電子散乱分光に、荷電粒子の画像観測法や高速電場パルス制御技術などを導入することで、新たな研究手法を探索してきた。本日は、1) 電子線コンプトン散乱過程を利用して分子軌道形状を可視化する電子運動量分光 (EMS) と、2) 電子散乱断面積の運動量依存性から電子励起をキャラクター化・電子エネルギー損失分光 (EELS) の二つを技術基盤とした研究を紹介する。

高速電子衝撃イオン化過程で放出される非弾性散乱電子と電離電子とを同時計測する EMS によれば、位置空間とはフーリエ変換で関係づけられる運動量空間において分子軌道を観測できる。化学反応では、反応に関与する分子軌道の位相がしばしば重要な役割を果たすが、我々は、運動量空間波動関数の二乗振幅に特有な干渉現象を利用することで、電子波動関数の位相情報を抽出できることを示した[1]。また、分子振動に伴う分子軌道形状の歪みを電子運動量分布の精密測定により観測し[2]、構成原子を平衡位置に固定した ball-and-stick モデルの描像を超えて、核運動と電子運動との協奏へと研究対象を広げている。加えて、EELS を用いることで、分子振動と電子運動との相関に起因した電子励起状態間の結合を視覚的にとらえる手法を考案し[3]、電子励起に及ぼす分子振動効果を明らかにしてきた。

更に最近では、電子衝突時における標的分子の配向方向を特定して EELS 実験を行う新規手法の開発を進めている。これにより、標的気相分子のランダム配向によって分子方向に関し平均化された測定値しか得られない従来研究の制限を打破し、分子配向に依存した電子散乱の異方性をとらえることを可能にした。図 1 は、移行運動量 K に応じて変化する散乱断面積の分子軸方向依存性である[4]。本手法の分子分光への適用は、電子波動関数の立体形状イメージング法への展開[5]などの新たな可能性を秘めており、更なる研究を続けている。

参考文献

- [1] N. Watanabe, X. J. Chen, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201 (2012).
- [2] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **137**, 114301 (2012).
- [3] N. Watanabe, T. Hirayama, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **138**, 184311 (2013).
- [4] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1063 (2018).
- [5] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **99**, 022704 (2019).

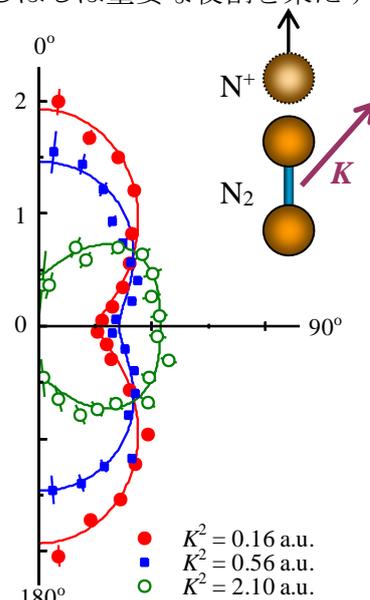


図 1 : N₂ の電子散乱断面積が示す分子軸方向依存性[4].