

時間分解電子運動量分光と GRRM で挑むフロンティア軌道の可視化

(¹東工大理工・²東北大多元研) ○山崎 優一¹, 黒子 茜¹, 高橋 正彦², 大島 康裕¹
yamazaki@chem.titech.ac.jp

分子間相互作用や化学反応を支配する電子運動の変化を明らかにすることは、化学の核心に迫る課題の一つである。我々は、この課題に対する実験的アプローチの一つとして、高速電子衝撃イオン化の運動学的完全実験により運動量空間において分子軌道ごとの形状を観測する、電子運動量分光 (EMS [1]) を発展させてきている。その結果、フェムト秒パルスレーザーによる反応開始から遅延時間においてピコ秒パルス電子線による EMS 測定を行う、時間分解 EMS (TR-EMS) の開発を行い、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 TR-EMS 実験により、短寿命分子の HOMO のイメージングに成功している [2]。しかしながら、現状では実験分解能を大きく犠牲にして (エネルギー分解能 ~ 5 eV、時間分解能 ~ 70 ps [2]) 信号強度を最優先としているため、分子軌道形状の観測はエネルギー的に分離観測可能な最外殻軌道のみ止まっておき、TR-EMS データは電子励起状態から基底状態への反応ダイナミクスを積算した形となっている [3]。そこで本研究では、TR-EMS データの理論解析に反応経路自動探索法 (GRRM) を組み合わせることで、反応経路を決定づけるフロンティア電子軌道の形状変化を実験と理論の両面から明らかにすることを目指す。

現在、東工大においても TR-EMS 研究をさらに推進するため、フェムト秒～ナノ秒にわたる各種レーザー光源と組み合わせた新規 TR-EMS 装置の開発を進めている。本装置は、原子運動量分光 [4] と共有可能な電子分光器を用いたマルチチャンネル型運動量分光装置として設計した。減速電子レンズ電極の形状や間隔を改良し、荷電粒子光学に基づくシミュレーションを援用してレンズ電圧の最適化を行うことで、従来のマルチチャンネル型 EMS 装置と比べてより高い入射電子エネルギー (> 6 keV) での実験を可能にし、かつ、高いエネルギー分解能 (~ 1 eV) を達成する新規装置の設計に成功した。一方で、 S_2 アセトンの光解離反応を対象とした反応経路探索を開始し、反応経路に沿った分子軌道形状の変化を考慮した理論スペクトルの合成法の開発も試みている。講演では、装置開発の現状と TR-EMS データの理論解析手法の詳細について報告する。

【謝辞】本研究は、量子化学探索研究所、JST 創発的研究支援事業ならびに JSPS からの研究助成を受けて実施いたしました。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [2] M. Yamazaki, C. Zhu, M. Takahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 103005 (2015).
- [3] M. Yamazaki, S. Nakayama, C. Zhu, M. Takahashi, *J. Phys. Conf. Ser.* **875**, 012004 (2017).
- [4] M. Yamazaki, M. Hosono, Y. Tang, M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 063103 (2017).