



東北大学

2015年 3月 31日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

短寿命分子の電子雲の撮影に世界で初めて成功
— 化学反応を司る電子運動の動画撮影に向けて —

<概要>

東北大学多元物質科学研究所の高橋正彦教授、山崎優一助教らの研究グループは、時間分解電子運動量分光と呼ぶ独自の新規手法を用いて、測定データの精度に課題を残すものの、超高速化学反応で起点となる短寿命分子のフロンティア電子軌道の形状を観測することに世界で初めて成功しました。この成果を踏まえて今後、手法の質的向上を図ることにより、光化学反応において原子核配置の変化を先導する形で起こる電子運動の変化の動画撮影、いわば「Molecular Orbital Movie」の撮影が可能になると期待されます。

本研究成果は、2015年3月13日付で米国科学誌「Physical Review Letters」のオンライン速報版で公開され、「Featured in Physics」に選ばれました。また、本成果は、同年3月13日に米国物理学会のジャーナル「Physics」の「Focus」欄で、3月26日には英国科学誌「Nature」の「Research Highlights」欄で先んじて報道されました。

(お問い合わせ先)

東北大学多元物質科学研究所

教授 高橋正彦 (TEL/FAX : 022-217-5386/5337)

(Email : masahiko@tagen.tohoku.ac.jp)

助教 山崎優一 (TEL/FAX : 022-217-5385/5337)

(Email : masakazu@tagen.tohoku.ac.jp)

【背景】

私たちの身の回りには、化学反応を利用して作られる化粧品、ペットボトルといった製品や、化学反応が協奏的に組み合わさって起こる大気現象、生命現象などが多種多様な形で存在しています。そうした化学反応が時々刻々進行する様子を分光学的に調べる時間分解分光研究〔用語解説#1〕は1949年のフラッシュ・フォトリシス法の開発以降、超短パルスレーザー技術の進歩と歩調を合わせてポンプ・プローブ法〔#2〕の時間分解能も向上し、化学反応を実時間で追跡したいという物理化学者全体の夢が電子状態や分子構造などの変化の観測を通して現実のものとなりつつあります。今では、「フェムト・ケミストリー」〔#3〕という驚愕の言葉すら定着するに至っています。

一方、ミクロの世界を支配する量子力学と呼ばれる法則によれば、あらゆる物質は正の電荷をもつ重い原子核と負の電荷をもつ軽い電子から成っており、物質内で原子核に働く力は電子雲（電子が雲のように広がった連続的分布）と他の原子核からの静電力の和として表せることが分かっています。したがって、化学反応とは物質内の電子雲ないしは分子軌道の形状の変化が先導して起こる原子核配置の変化であるとも云えます。物質の反応性を根源的に司る分子軌道形状のそうした重要性をいち早く予言したものが、我が国初のノーベル化学賞受賞者となった故福井謙一京都大学名誉教授のフロンティア軌道理論〔#4〕でした。

上記のような自然科学における分子軌道の普遍的重要性を反映して、分子軌道の形状そのものを観測しようとする試みは古くからなされてきています。しかし、いずれの手法も観測の対象は安定な分子に限定されています。その理由は、それら手法の各々がそれぞれ高度な実験プロトコルを駆使するため、時間分解測定という新機軸の導入が技術的に極めて困難なことにあります。化学反応の起点となる反応物ですら、多くの場合はピコ秒の時間スケール（1秒間に地球の7周半分の距離を進むことのできる光さえ、わずか0.3mmしか進むことの許されないごく短い時間）で変化してしまうなど瞬時的にしか存在できず、極めて不安定な性質をもっています。ましてや、反応物から反応生成物にいたるまで化学反応全体を分子軌道形状の観測を通して実時間追跡することは夢物語にすぎませんでした。

【研究の経緯】

本研究で基盤とした実験技術は、分子軌道形状を観測する手法の一つである電子運動量分光 [#5] です。本分光は、連続高速電子線を励起源とするコンプトン散乱 [#6] の運動学的完全実験であり、分子軌道の形状を運動量空間で観測します。運動量空間といういわば逆転した空間で観測することの利点は、反応性など物質の性質の多くを支配する、位置空間分子軌道の原子核から遠く離れた部分を鋭敏に観測できることにあります。こうしたユニークな特質と長い歴史にも拘わらず、電子運動量分光は月単位の積算を重ねてもなお統計とエネルギー分解能が劣悪に留まるという実験的困難を抱えていたため、その研究対象は多くの場合、エネルギー的に安定で、かつ単純な原子分子に限定されていました。

上記の背景のもと、研究代表者の高橋正彦は、1992年の東北大学への着任を機に、本邦初となる電子運動量分光研究に着手しました。一連のコンプトン散乱条件下の電子衝突ダイナミクス研究 (*Phys. Rev. Lett.* 2007) により分子軌道を観測するための実験条件を精査し、分子軌道の運動量空間における3次元観測 (*Phys. Rev. Lett.* 2005)、原子核運動による分子軌道の歪み (*J. Chem. Phys.* 2012)、分子軌道を構成する原子軌道の間干渉効果 (*Phys. Rev. Lett.* 2012) 等の分子軌道形状の精密計測を共同研究者と行ってきました。また並行して、物質科学から生命科学にわたる自然科学の広範な分野への電子運動量分光の展開を目指して、信号強度の桁違いの改善を図る一連の多次元同時計測技術の開発を進めました。2008年に本プロジェクトに参画した山崎優一はその開発の歩みを飛躍的に加速し、最終的には従前と比較して装置感度を約50万倍向上させることに成功しました (*Meas. Sci. Technol.* 2011)。

さらに、高橋と山崎は、上述の究極的ともいえる高感度電子運動量分光技術と超高速ポンプ・プローブ技術を高度に組み合わせた形の、時間分解電子運動量分光法の開発に取り組みました。これは従来の連続高速電子線を超短パルス電子線に置き換えるものですが、超短パルス化による6桁にも及ぶ信号強度の著しい低下や、本分光法に特化したパルス電子線生成技術およびポンプ光パルスとプローブ電子線パルスの時間的マッチングを取る技術などの新規開発要素もあり、電子運動量分光研究に着手した1992年以降20年余の歳月を経た2013年に、時間分解測定に挑むことができるようになりました (*Rev. Sci. Instrum.* 2013)。

【研究の手法と成果】

時間分解電子運動量分光実験の概略（参考図 1）を説明します。用いたポンプ光パルスは周波数 2.5 kHz、時間幅 < 120 ピコ秒、波長 195 nm の真空紫外レーザー光で、プローブ電子線パルスは周波数 5.0 kHz、時間幅 1 ピコ秒、エネルギー 1.2 keV です。まず、ポンプ光パルスを標的ガスビーム中の気相分子に照射して、光化学反応を開始させます。一方、プローブ電子線パルスは、ポンプ光パルスとの間に任意の遅延時間を設定したうえで、これを標的ガスビーム中の気相分子に入射して電子運動量分光測定を行います。反応過渡種のデータは、ポンプ光パルスを照射した場合と照射していない場合の差スペクトルとして得ます。

本研究で対象とした系は、重水素化アセトン分子（アセトン-*d*6、 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ）の超高速光誘起三体解離反応の起点となる一重項第二励起 S_2 ($3s$ Rydberg $\leftarrow n$) 状態です。アセトン-*d*6 分子に 195 nm の真空紫外光を照射すると S_2 状態に電子励起しますが、寿命わずか 13.5 ピコ秒で一重項第一励起 S_1 ($\pi^* \leftarrow n$) 状態へ失活した後およそ 20 ピコ秒で CO 分子と 2 つのメチルラジカル (CD_3) へと逐次的に分解することが知られています。

本研究の主たる成果は、アセトン-*d*6 分子の $3s$ Rydberg 軌道を例にとり、反応性に富む短寿命励起種の分子軌道形状の実験観察ができることを実証したことです。その確証として、以下の 3 点を行いました。

- (1) アセトン-*d*6 分子の $3s$ Rydberg 軌道のエネルギー的深さに合致するバンドが束縛エネルギースペクトル上に現れることを確認したこと（参考図 2 (a)）。
- (2) 観測した電子運動量分布（運動量空間分子軌道の二乗振幅確率分布）が、位置空間で大きく広がった $3s$ Rydberg 軌道特有の形状を示すことを確認したこと（参考図 2 (b)）。
- (3) 観測した電子運動量分布の形状が最先端の分子軌道理論が予言するものと矛盾ないことを確認したこと（参考図 2 (b)）。

以上により、エネルギー分解能や時間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、超高速化学反応の起点となる短寿命分子のフロンティア電子軌道の形状を観測することに世界で初めて成功しました。

【研究の特色と意義】

本研究の特色は、以下の3点です。

- (1) 当研究グループの独自の手法である「時間分解電子運動量分光」を用いることにより、これまで困難とされてきた、反応性に富んだ短寿命励起分子軌道の形状の実験観測を世界に先駆けて成功したこと。
- (2) 本研究成果を踏まえて今後、手法の質的向上を図ることにより、励起分子軌道のみならず、光化学反応において原子核配置の変化を先導する形で起こる電子運動の変化の動画撮影、いわば「Molecular Orbital Movie」の撮影も期待できること（参考図3）。
- (3) 「時間分解電子運動量分光」という手法は当研究グループの長年にわたる新規計測技術開発の積み重ねによって初めて可能となったものであり、このことを反映して類似の計画は現時点においては国内外で皆無で、その独創性・新規性は極めて高いこと。

本研究の意義は、以下の3点です。

- (1) これまで自然科学の分野で取り上げられることの極めて少なかった物質内電子の運動に最大限に焦点を当て、従来とは異なる新しい視点から動的過程の基礎的理解を得ようとする。
- (2) 理論計算を通じてさえ動的過程における分子軌道の形状変化を窺い知ることが困難な現状を考えあわせれば、本研究および今後の展開の重要性と波及効果は現段階では計り知れないほど大きいこと。
- (3) 本研究は、基礎科学と応用研究の欧米追随型でない新しい水平線を切り開き、これまでの区分には収まらない新しい学際領域の創生に向けて世界のリーダーシップを握るための貴重な一歩になりうる。

最後に、本研究成果は、文部科学省科研費基盤研究（S）、同若手研究（B）、住友財団基礎科学研究助成、およびナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンスの支援のもとに得られたことを付記します。

【参考図】

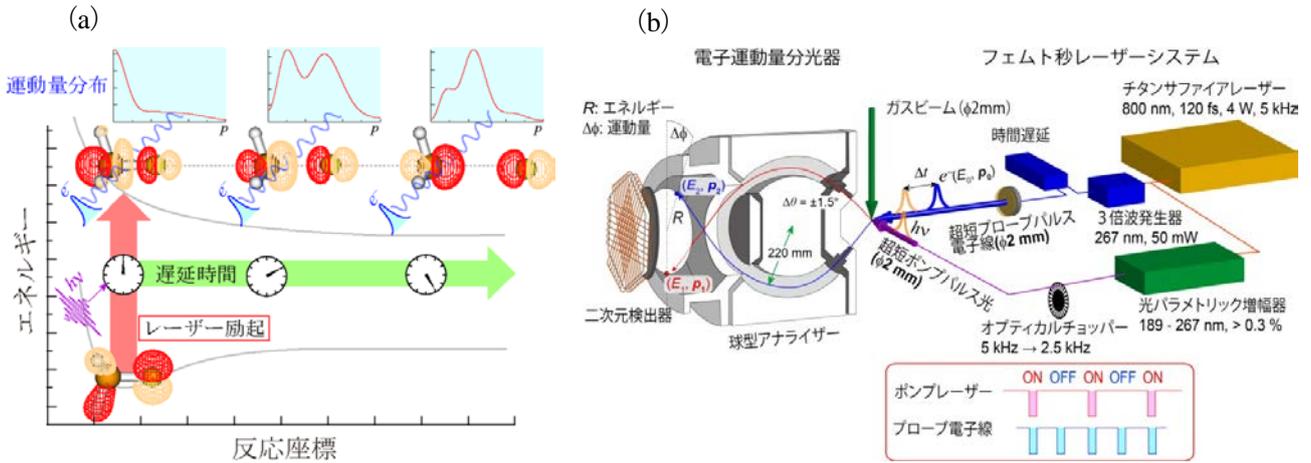


図 1 : 時間分解電子運動量分光の概念図 (a) と実験のセットアップ (b)

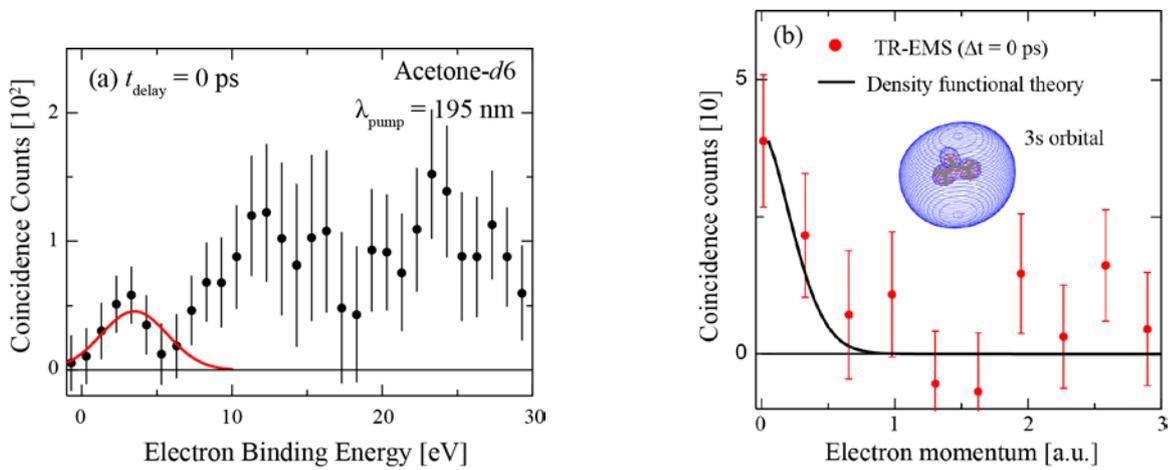


図 2 : 時間分解電子運動量分光による重水素化アセトン分子の励起電子軌道の束縛エネルギー スペクトル (a) と電子運動量分布 (b)

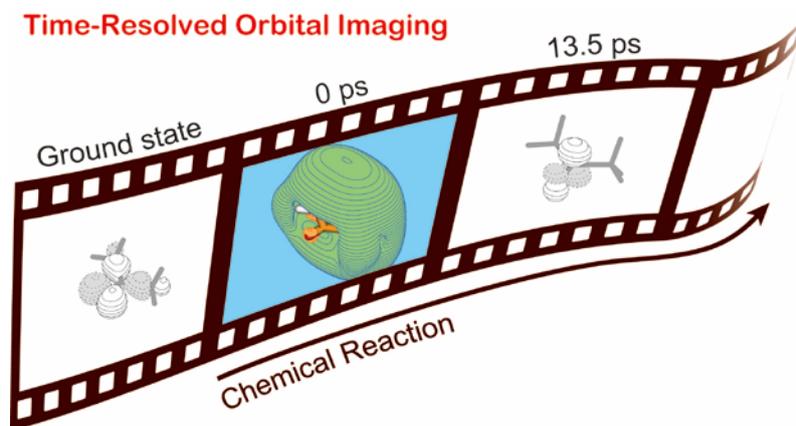


図 3 : 本研究成果のイメージ図。

【用語解説】

(#1) 時間分解分光研究：

化学反応、分子内エネルギー移動、電子移動などの動的過程において、対象とする系が時々刻々変化する様子を分光学的に調べる手法。ロナルド・ノーリッシュとジョージ・ポーターが1949年に開発したフラッシュ・フォトリシス法を嚆矢とする。ノーリッシュとポーターはこの分野における先駆的な研究で、1967年にノーベル化学賞を受賞した。

(#2) ポンプ・プローブ法：

時間分解分光研究で広く使われている実験技術。この方法は、短いパルス幅を持つ一対の、例えばレーザー光を用いる。一方を対象分子の励起により光化学反応を開始させるためのポンプパルス光として、他方を反応により生成する過渡状態の分子構造や電子状態の情報を与える振動や電子吸収等のスペクトルを測定するためのプローブパルス光として用いる。化学反応が進行するにつれて、プローブ光に対する反応系の応答が変化するので、ポンプ光とプローブ光の間の遅延時間を連続的に変化させることで、反応系の時間発展を追跡することが可能となる。

(#3) フェムト・ケミストリー：

フェムト秒（1フェムト秒は 10^{-15} 秒）オーダーの時間刻みで超高速化学反応を追跡しようとする研究分野。アハメッド・ズウェイルはこの分野における先駆的な研究で1999年にノーベル化学賞を受賞した。

(#4) フロンティア軌道理論：

化学反応の方向性が特定の分子軌道の形によって決まるとする理論。福井謙一らが1952年に提案した。全電子波動関数を独立粒子モデルに基づいて電子毎に分割した分子軌道のうち、最高被占分子軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）を合わせてフロンティア軌道という。この理論は、反応する化合物のHOMOとLUMOの対称性と位相が合致するように反応は進むというHOMO-LUMO相互作用の理論へと発展した。福井謙一は、この分野における先駆的な研究で1981年に我が国初となるノーベル化学賞を受賞した。

(#5)：電子運動量分光：

大きな運動量移行および大きなエネルギー損失を伴う標的分子の高速電子衝撃イオン化で

生成した非弾性散乱電子と電離電子双方のエネルギーと運動量を計測する手法。これにより、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則を利用して、分子軌道毎の電子運動量分布（運動量空間における電子波動関数の二乗振幅確率分布）を得る。

(#6) コンプトン散乱：

物質によって散乱された X 線のなかに、その波長が入射 X 線より長い方にずれたものが含まれる現象。アーサー・コンプトンが 1923 年に発見した。光は波動性のみならず粒子性をもつことを示したこの業績により、コンプトンは 1927 年にノーベル物理学賞を受賞した。

【論文名および著者名】

“Molecular Orbital Imaging of the Acetone S_2 Excited State Using Time-Resolved (e, 2e) Electron Momentum Spectroscopy”

(時間分解(e,2e)電子運動量分光によるアセトンの S_2 励起電子状態の分子軌道イメージング)

Masakazu Yamazaki, Keiya Oishi, Hiroyuki Nakazawa, Chaoyuan Zhu, and Masahiko Takahashi

【発表雑誌】

Physical Review Letters, 114, 103005 (2015)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.103005

<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.114.103005>

【お問い合わせ先】

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学多元物質科学研究所 量子電子科学研究室

教授 高橋正彦 (TEL/FAX : 022-217-5386/5337、Email : masahiko@tagen.tohoku.ac.jp)

助教 山崎優一 (TEL/FAX : 022-217-5385/5337、Email : masakazu@tagen.tohoku.ac.jp)