

氏名	なかじま いさお 中島 功雄
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	令和3年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	分子軌道の精密観測へ向けた超高分解能電子運動量分光の理論的開発
論文審査委員	主査 東北大学教授 高橋 正彦 東北大学教授 藤原 巧 東北大学教授 岡本 聡 東北大学准教授 鳥谷部 祥一 東北大学助教 鬼塚 侑樹

## 論文内容要旨

### 【背景と目的】

分子の物理化学的性質の多くは、ある特定の分子軌道の形で決まる。その端的な例は、福井謙一先生のフロンティア軌道理論である。そうした分子軌道の形そのものを観測する手法の一つが、電子運動量分光(Electron Momentum Spectroscopy; EMS)である。EMSは、電子線コンプトン散乱条件下で起こる電子衝撃イオン化の運動学的完全実験であり、分子軌道一つ一つの形を運動量空間で観測する。運動量空間で分子軌道を観測することの利点はフーリエ変換の性質に由来し、反応性や分子認識等を支配する、波動関数形の原子核から遠く離れた部分を鋭敏に計測することができる。しかし、そのユニークな特徴にも拘らず、また半世紀にも及ぶ長い装置開発の歴史にも拘らず、EMSが対象とできるものは未だ、単純分子系の約1.5 a.u.程度以下の運動量領域に限定される。この研究現状の背後にある理由は、eVオーダーに止まる劣悪なエネルギー分解能である。そこで本研究では、EMSのエネルギー分解能を桁違いに向上させる新規計測法の理論的開発を目的とした。一般に分解能と検出効率はトレードオフの関係にあるため目標値として、従来と同等の条件において同等の検出効率で、アナライザーエネルギー分解能を従来の1.7 eVから1桁改善した0.1 eVを目指した。さらに、EMSの分子軌道形状観測の解像度と直接的に関係する方位角分解能に関しても、同時に従来の2~3°から1桁の改善を試みた。

### 【研究方法・結果】

#### ～多重周回飛行時間法によるエネルギー分析理論の構築～

電子ビームの代表的なエネルギー分析手法は3つある。(1)速度差による飛行時間(Time of Flight; TOF)を利用する方法、(2)阻止電場を利用する方法、そして(3)電界による偏向作用の大きさの違いを利用する方法である。(1)は多くの場合、EMSの要求する電子のエネルギーの1/10以下である10 eV未満のエネルギーを持つ電子の分析に利用される。その理由は、現実的な装置サイズの場合、高いエネルギーを持つ電子の分析に対して、十分なTOFを得ることが難しいためである。(2)は簡易的で実現が容易である一方で、エネルギー分解能に劣る。したがって、

数 keV 程度の電子のエネルギー分析には通常、(3)の静電偏向型の分析方法が利用されてきた。これまで EMS で利用されてきた球型アナライザーも、そのような静電偏向型電子エネルギーアナライザーの 1 つである。

しかしながら、静電球型アナライザーを従来と同様に偏向型の方法で利用する限り、分解能の大幅な改善には検出効率の著しい低下が伴うことが知られている。そこで、本研究では球型アナライザーをこれまでとは異なる方法で利用した全く新しい分析原理を考案した。すなわち、ある特定のエネルギーを持つ電子がその内部で周回運動を続けるという球型アナライザーの性質に着目し、10 eV 程度以下の電子エネルギー分析にしか使われてこなかった TOF 法を電子運動量分光が対象とする keV オーダーの高エネルギー電子へ応用した。具体的には、従来エネルギー分散が最も大きくなるように選択されてきたアナライザー偏向角 $\Phi$ を  $360^\circ$  に拡張し、その閉じた軌道を周回させることでマルチターン TOF 型エネルギー分析器として利用することを考えた。その結果、ケプラーの惑星運動と同様の振る舞いを示す球型アナライザー電場中の電子のトラジェクトリーや周期から、本手法を利用すれば小型でありながら理論上無限大のエネルギー分解能を得られることを世界で初めて見出した。

#### ～超高分解能電子運動量分光の理論的開発～

上記の新しいエネルギー分析手法を組み込んだ超高分解能電子運動量分光アナライザーの理論的設計を行った。設計した新型アナライザーは、3 つの入口アパーチャー(EA)と減速静電レンズ(DEL)、4 つの球型アナライザー(SA1, SA2, SA3, SA4)、2 つの静電レンズ(EL1, EL2)、そしてマルチヒットに対応した位置敏感型検出器(PSD)から構成される。入射電子パルス電子と標的分子ガスの衝突により散乱角  $45^\circ$  方向に生成した散乱電子バンチは、EA(および DEL)を通過し、偏向角  $45^\circ$  の球型アナライザーSA1 に取り込まれる。SA1 によって、電子バンチの飛行方向はアナライザー中心軸と平行な方向へと曲げられ、5 電極静電レンズ EL1 に入る。EL1 の第 2 電極で電子バンチはビーム収束を制御されながら、偏向角  $360^\circ$  の球型アナライザーSA2 へ入射する。そして、SA2 内を任意の回数周回した後に出射し、3 電極静電レンズ EL2 および偏向角  $35^\circ$  球型アナライザーSA3, SA4 によって検出器に到達する。この時に、検出器に垂直に電子を入射するようにした。これは、従来型でも検出器に利用されているマイクロチャンネルプレート(Micro Channel Plate; MCP)への垂直入射は、従来型における  $45^\circ$  入射と比べて検出感度の向上が見込めるためである。

SA2 に電子を取り入れる、あるいは取り出すために、時間変化する電圧を利用した。そのために、SA2 は偏向角  $360^\circ$  の完全な球型アナライザーをいくつかの部分に分割している。各部分が、電子を取り入れる場合、周回させる場合、取り出す場合の 3 パターンにおいて、それぞれ適切な電圧となるようなパルス電圧を印可することで、電子の大仕入れを制御する。それを入射電子パルスの各ショットに対して行うことにより、マルチターン TOF 型のエネルギー分析を実現する。

以上のような新型アナライザーの各電極の配置や形状は、TOF 型のエネルギー分析において超高分解能化を实

現するために問題となる次の 2 点を解決するように設計した。1 点目は、イオン化領域の大きさによる TOF 広がり増大である。気体分子をターゲットとする EMS において現実的な検出感度を得るために、有限のイオン化領域を設ける必要がある。したがって、散乱電子は初期生成位置や初期生成角度によりアナライザー内の異なるトラジェクトリーを描き、検出器までの TOF にばらつきが生じてしまう。そこで、途中に設けた静電レンズ EL1, EL2 によりトラジェクトリーを制御して、TOF の広がりを小さくすることを試みた。その結果、EL1 と EL2 の第 2 電極にそれぞれ -350 V, -160 V の電圧を印可した場合に、1 点目の問題を解決できることが分かった。2 点目は、入射電子パルスの時間幅による TOF 広がり増大である。TOF 広がりにはほとんど影響を与えない数 ps の入射電子パルスでは、空間電荷効果により非常に低いビーム強度にもかかわらず eV オーダーのエネルギー広がりを持つことが知られている。したがって、空間効果電荷効果を受けずにかつ十分なビーム強度を得るためには ns オーダー幅の入射電子パルスが必要となる。しかしそのようなパルス幅では散乱電子の TOF 広がりを生み、分解能悪化の原因になってしまう。そこで本研究では、加速器などに利用されている速度変調バンチ圧縮法に着目し、散乱電子の電子バンチ圧縮を試みた。その結果、適切なタイミングで EL1 の第 4 電極に最大振幅が  $\pm 99$  V、周波数 10 MHz の sin 波形電圧を印可すれば、5 ns の入射電子パルスの場合において、2 点目の問題を解決できることを見出した。以上の機構により、超高分解能電子運動量分光アナライザーの実現が期待できる。

#### ～モンテカルロ計算による新型アナライザーの性能評価～

最後に、荷電粒子光学シミュレーションソフト SIMION を利用したモンテカルロ電子トラジェクトリー計算により、新型アナライザーの性能評価を行った。また、比較のために、従来型についても同様の計算を行った。新型と従来型はいずれも同一の入口アパーチャーを利用し、アナライザーに入る散乱電子の条件を揃えた。散乱電子の初期生成位置や角度は、入口アパーチャーが物理的に許す領域より大きくとり、かつ初期生成時間広がりを入射電子パルスの時間幅を反映した 5 ns とした。また、アナライザーの中心軌道を通る電子のエネルギー(パスエネルギー)を従来と同じく 600 eV とし、散乱電子の初期エネルギーは 540-660 eV を 1 eV-step で計算した。さらに、新型アナライザーに関しては、SA2 での周回数を、速い電子と遅い電子の追い越しが起こりえない 15 周とした。その結果、検出器の分解能を考慮してもなお、散乱電子の検出効率を保ったまま、エネルギー分解能が従来からおよそ 27 倍優れる 0.067 eV となることが分かった。さらに、波動関数観測の解像度と直接的に関係する角度分解能に関しても、従来型と比べて約 18 倍である  $0.144^\circ$  という桁違いの向上が実現できることを見出した。

#### 【まとめ】

反応性や分子認識等を支配する、波動関数形の原子核から遠く離れた部分を鋭敏に観測できる EMS に関して、

従来利用されてきたアナライザー分解能の限界の打開を目指し、本研究では、全く新しい計測法およびその手法を利用した新型 EMS アナライザーの理論的開発を行った。これにより、EMS のエネルギー分解能は桁違いに向上し、EMS による幅広い電子運動量領域に亘る波動関数形状の精密観測の具現化が期待できる。さらにそれだけに止まらず、分子の振動状態ごとに分けて分子軌道観測を行う振動分離 EMS の実現やエネルギー的に密に持つ大きな分子系に関する薬理作用の研究、化学反応中の分子軌道形状の変化をとらえる時間分解電子運動量分光の感度や精度の向上など、様々な波及効果を期待できる。以上より本研究は、電子運動量分光の真骨頂を物質科学から生命科学に亘る自然科学の広範な分野で発揮させることが可能となる重要な成果である。

# 論文審査結果の要旨

本研究は、分子軌道イメージング手法である電子運動量分光の超高分解能化に取り組んだものである。本分光は、高速電子線を励起源とするコンプトン散乱の運動学的完全実験により、分子の物理・化学的性質の多くを司る波動関数の形状を分子軌道一つ一つに分けて運動量空間で観測する。しかしながら、得られるエネルギー分解能が eV オーダーに止まっていたため、その実験対象は単純分子に限定されていた。本研究は、そうした実験的困難を克服し、物質科学から生命科学にわたる自然科学の広範な分野で本分光の真骨頂を遺憾なく発揮させることを目的として、独自に考案したまったく新しい電子エネルギー分析技術を踏まえ、従前と比べてエネルギー分解能と角度分解能の双方で2桁違いの向上を可能とする電子運動量分光の理論的開発を行ったものである。

本論文は全6章で構成されており、各章の概要は次の通りである。

第1章は序論で、電子運動量分光に関する研究の背景と問題点を説明し、本研究の意義と革新性について述べている。第2章は電子運動量分光の原理と従前の実験技術について概説している。第3章は、本研究の中心的アイデアとその物理的理解を説明するものである。すなわち、ある特定のエネルギーを持つ電子は、外場がかからない限り、球型電子エネルギー分析器の中で惑星運動と同様の周回運動を続けるという性質を活用して、高速電子の超高分解能エネルギー分析を飛行時間法で達成できることを初めて見出した。第4章では、そうしたマルチターン型電子エネルギー分析器を基礎とする超高分解能電子運動量分光装置について述べている。飛行時間法ではイオン化ビーム源のパルス幅とイオン化領域の大きさが無限小であれば無限大のエネルギー分解能が得られることが理論的に分かっているが、無限小は現実の実験では達成不可能である。そこで、本装置は、飛行時間がイオン化ビーム源のパルス幅とイオン化領域の大きさに依存しないようにするために本研究に特化して開発した電子バンチ圧縮法等の周辺実験技術を組み合わせた形になっている。第5章は、考案した超高分解能電子運動量分光の性能評価の結果とその議論を説明している。まったく無理のない実験条件を想定して行った膨大な量のモンテカルロ・電子トラジェクトリー計算は、本分光装置が所期のエネルギー分解能を達成するにとどまらず、分子軌道形状観察の解像度を定める角度分解能に関しても桁違いの高分解能化が実現できることを明らかにした。第6章は総括で、本研究で得られた成果と今後の展望を述べている。特に、本研究で開発したマルチターン型電子エネルギー分析器による飛行時間法は、(1) 電子運動量分光だけでなくあらゆる種の電子分光実験に応用可能なこと、(2) 電子エネルギーに観測制限はなく eV から keV オーダーのものまで広く対象とできること、(3) 従前の飛行時間法を用いては 20 m 程度以上の巨大なファシリティ建設を必要とする高分解能をテーブルトップサイズの小型装置で実現できること、という利便性と汎用性は注目に値する。

以上のように、本論文の成果は、基礎研究として高く評価されるものであり、また現段階では予測できないほどの大きな展開性を持つ。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。