

電子の運動の超精密計測で究める モノの性質の起源

東北大学 多元物質科学研究所 マテリアル・計測ハイブリッド研究センター

教授 高橋 正彦 (Email: masahiko@tohoku.ac.jp)



令和4年度東北大学新技術説明会 2022年7月14日(木)15:30~16:30 オンライン



新技術開発の背景

口電子分光とは

光や電子等の粒子を物質に照射して物質から 飛び出てくる自由電子のエネルギー分布を測る ことにより、分子や固体、表面吸着原子等の 電子状態、結合状態、状態密度分布の情報を 得る実験手法。



□原理がシンプルな故、高い汎用性

1981年ノーベル物理学賞 「高分解能電子分光の開発」 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 2017年ノーベル化学賞 「固体表面の化学反応過程の研究」 触媒原理の解明

Kai M. Siegbahn

Gerhard Ertl



飛行時間型·VMI型電子分光器

・電子は超軽量なので速い ⇒ 低・中エネルギー分析 ・有幅なt=0、有限なイオン化領域 ⇒ 分解能の劣化

飛行時間型の例

VMI(Velocity map imaging)型の例



$$v = \sqrt{\frac{2E_e}{m}} = \frac{L}{T}$$

A. Kothe et al., Rev. Sci. Instrum. 84, 023106 (2013)

M. Takahashi et al., Rev. Sci. Instrum. 71, 1337 (2000)



静電偏向型電子分光器



 $\frac{E}{\Delta E} = const.$ (実験技術的には $\Delta E = 0.02 \text{ eV}@E = 6 \text{ eVは}\Delta E = 2 \text{ eV}@E = 600 \text{ eV}ということ)$

X線光電子分光装置の例

電子運動量分光装置の例



V. Pérez-Dieste et al., *J. Physics: Conf. Series* <u>425</u>, 072023 (2013)

M. Takahashi et al., Phys. Rev. Lett. 94, 213202 (2005)



従来技術との比較

手法	低速電子 (<10 eV)	中速電子 (10 ~ 300 eV)	高速電子 (>300 eV)	角度分布
飛行時間型 [1]	0	×	×	×
Velocity map imaging型 [2,3]	0	0	×	Ô
静電偏向型 [4,5]	0	0	0	0
静電偏向・飛行時 間型(本手法)	Ô	\bigcirc	Ô	0

[1] A. Kothe et al., *Rev. Sci. Instrum*. <u>84</u>, 023106 (2013)

[2] A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker, *Rev. Sci. Instrum*. <u>68</u>, 3477 (1997)

[3] M. Takahashi, J.P. Cave, and J.H.D. Eland, *Rev. Sci. Instrum*. <u>71</u>, 1337 (2000)

[4] V. Pérez-Dieste et al., J. Physics: Conference Series <u>425</u> 072023 (2013)

[5] M. Takahashi et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. <u>141</u>, 83 (2004)



新技術の特徴

1. 優位性

- ・従来技術では困難であった、低速電子から高速電子までの 桁違いの超高分解能エネルギー分析を実現可能
- ・電子角度分布に対しても超高分解能を実現可能
- 2. 利便性
 - ・飛行時間法では長さ20mもの巨大なファシリティ建設を必要と する超高分解能をテーブルトップサイズの小型装置で実現可能

3. 汎用性

- ・オンデマンド型装置開発が可能
- ・原理上、時間分解測定も得意
- ・用途例:①ラボラトリー放射光吸収分光
 - ②誘電関数
 - ③分子軌道イメージング
 - ④ラボラトリー中性子コンプトン散乱



小さな装置で極長距離の飛行時間法(∞距離も可能)



L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics* Third Edition: Couse of Theoretical Physics Vol. 1 (Butterworth-Heinemann, 1976) R₀=100 mm, N=10 turns の場合、 19メートル(3N×2πR₀)の drift tubeを用いた linear-TOF実験と同等の 分解能



本発明の威力を実証するためのプロトタイプ装置の組み立てを終えた段階





$\square R_0 = 10 \text{ cm}, N = 10 \text{ turns}$



I. Nakajima, Y. Onitsuka, & M. Takahashi, 投稿準備中

□ 電子バンチ入出用超高速パルサー



2019年度分子研ナノプラットフォーム利用課題



周回電子の取り込み・取り出し

パルス電圧で、入口/出口電極の電圧をコントロールし、 電子の取り込み/取り出しを行う



これら一連の動作をすべての入射電子パルスで行う ▶ マルチターンTOF型エネルギー分析が可能



・もしアナライザーの分解能が無限大 (△T_{ana}=0) としても







速度変調電子バンチ圧縮法



周回中の電子バンチの様子





イオン化領域の大きさ



予想される分解能





用途例

①ラボラトリー放射光吸収分光 ②誘電関数 ③分子軌道イメージング ④ラボラトリー中性子コンプトン散乱



①ラボラトリー放射光吸収分光

 $E_{0}, \boldsymbol{p}_{0} \qquad \boldsymbol{\theta}$

損失エネルギー:
$$E_{\text{loss}} = E_0 - E_1$$

移行運動量: $K = |\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1| = (p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1\cos\theta)^{1/2}$

□微分散乱断面積 $\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E} = \frac{|p_1|}{|p_0|} \frac{4}{K^2 E} \frac{\mathrm{d}f(K, E)}{\mathrm{d}E}$ □一般化振動子強度(GOS) 0 $\frac{df(K,E)}{dE} = \sum_{c} \frac{E_f}{K^2} \left| \left\langle \Psi_f \left| \exp(i K r_j) | \Psi_i \right\rangle \right|^2$ 0.3 0.2 コベーテの総和則 GOS 0. $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}f(K,E)}{\mathrm{d}F} \mathrm{d}E = N \left(N \mathrm{d} - \mathcal{H} \right)$ 0.0 0



①ラボラトリー放射光吸収分光



✓ X線非弾性散乱でもベーテ面を同様に測定できる! (光吸収@K=0は、光と物質の相互作用の極限ケースの一つ)





一般化振動子強度(Generalized Oscillator Strength)df/dEは、光吸収のみでなく、
 光や荷電粒子と物質との相互作用を、全エネルギー領域(ラジオ波、マイクロ波、赤外、可視、紫外、VUV、X線、γ線)に亘って、統一的に理解する目的に重要である。
 光や荷電粒子による励起・イオン化断面積、荷電粒子の阻止能、van der Waals力、etc...
 基礎:物性論全体

応用: 放射線化学、天体物理、上層大気の物理、プラズマ、放電、流体の輸送現象、etc... 例) Maxwellの方程式 **D** = *ϵ***E D**: 電気変位(Displacement), *ε*: 誘電関数, **E**: 電場

誘電関数

$$\begin{split} \varepsilon(\omega, K) &= \varepsilon_1(\omega, K) + i\varepsilon_2(\omega, K) \\ \varepsilon_1(E_0, K) &= 1 + (16\pi N_0)P \int_0^\infty \frac{df(E, K)}{E^2 - E_0^2} dE \\ \varepsilon_2(E_0, K) &= \frac{8\pi^2 N_0}{E_0} \frac{df(E_0, K)}{dE_0} \\ \end{split}$$

誘電関数は屈折率、感受率、吸光係数等と結びついている。

このように、何か一つの光学定数を振動数0から∞まで測定すれば、他の光学定数もすべて分かる。 したがって、Maxwellの方程式に出てくる物質の誘電的性質はすべて分かる。



3分子軌道イメージング

■ 電子運動量分光(分子内電子-高速電子コンプトン散乱)

分子軌道一つ一つの形を運動量空間波動関数の2乗振幅分布|Ψ(p)|²として観察



M. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. <u>82</u>, 751–777 (2009)

新技術説明会 ④ラボラトリー中性子コンプトン散乱

原子運動量分光(分子内原子核-高速電子コンプトン散乱)
 異なる質量M_iを持つ原子核毎に分けて、その運動をドップラー広がりとして観察
 一同様の情報を与える中性子コンプトン散乱は濃度の低い気相分子や固体表面には適用困難-

$$e_0^-(p_0, E_0) + M_i(p) \to M_i + e_1^-(p_1, E_1)$$

20







ポンプ光パルスとプローブ電子パルス間の遅延時間を掃引して、
 反応過渡系内で原子核にかかる瞬時的な力を実時間測定



Phys. Rev. A, **105**, 052813 (2022).



実用化に向けた課題

- ・十分に達成な可能な実験条件でモンテカルロ電子トラジェクトリシミュレーションを行い、本技術には確たる見通しあり。
- しかし、実証実験がなされていない点が最大の課題。
- 今後、実用化に向けて、何らかの形のプロトタイプ
 装置を用いた実証実験を行う必要あり。



産学連携の経歴

該当なし



企業様へ期待していること

- 未解決の実証実験については、専任研究者の配置により克服できると考えています。
- ・次世代の科学・技術を切り拓く、新しい科学計測装置の開発に意欲を持つ企業様との共同研究を希望します。
- ・また、小職が気づいていない、本技術の活用先がもしあれば、ご教示を何卒宜しくお願い申し上げます。



本技術に関する知的財産権

- ・発明の名称:電子分光器
- 出願番号 : 特願2021-083908
- •出願人 :国立大学法人東北大学
- 発明者 :高橋正彦、中島功雄、鬼塚侑樹

- ・発明の名称 :ELECTRON SPECTROMETER
- ·出願番号 :米国出願番号17/652,237
- •出願人 :国立大学法人東北大学
- 発明者 I. M. Takahashi, I. Nakajima, Y. Onitsuka



お問い合わせ先

東北大学 産学連携機構 総合連携推進部 Website https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/

T E L $0\ 2\ 2\ -\ 7\ 9\ 5\ -\ 5\ 2\ 7\ 5$ F A X $0\ 2\ 2\ -\ 7\ 9\ 5\ -\ 5\ 2\ 8\ 6$ E-mailsource@g r p.tohoku.ac.jp