

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.21 Issue2

2024

解説

静磁場型電子エネルギー分析器の設計指針

立花佑一，森本裕也

解説

超流動ヘリウム液滴を用いた低温分子イオン分光

井口有紗，久間晋

解説

X線自由電子レーザーを利用した超高速分子構造決定法の開発

峰本紳一郎

新しい風

宇宙観測検出器と物理化学者の出会い？

奥村拓馬

新しい風

加速器質量分析計を用いた次世代型放射性炭素年代測定法

南谷史菜

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<https://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com/>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<https://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<https://www.innovation-science.co.jp/>

クリムゾン・インタラクティブ・プライベート・リミテッド



<https://www.enago.jp/>

<https://www.ulatus.jp/>

<https://www.trinka.ai/jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンスラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<https://scilab.co.jp/>

株式会社ジーテック



<http://www.ggg-tech.co.jp/index.html>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

<https://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



<https://www.spectra-physics.com/ja/>

ソーラボジャパン株式会社



<https://www.thorlabs.jp/>

株式会社テクノエーピー



<https://www.techno-ap.com/index.html>

株式会社東京インスツルメンツ



<https://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック



<http://www.navatec.co.jp/>

伯東株式会社



<https://www.g5-hakuto.jp/>

フォトテクニカ株式会社



<https://www.phototechnica.co.jp/>

丸菱実業株式会社



<https://nec-marubishi.com>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 21 卷 第 2 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

巻頭言 会長挨拶

渡部直樹 ... P-6

解説

静磁場型電子エネルギー分析器の設計指針

立花佑一, 森本裕也 ... R003

超流動ヘリウム液滴を用いた低温分子イオン分光

井口有紗, 久間晋 ... R004

X 線自由電子レーザーを利用した超高速分子構造決定法の開発

峰本紳一郎 ... R005

新しい風

宇宙観測検出器と物理化学者の出会い？

奥村拓馬 ... P-9

加速器質量分析計を用いた次世代型放射性炭素年代測定法

南谷史菜 ... P-12

会務報告

2024.01.15～2024.03.15

2023 年度原子衝突学会役員選挙の結果

選挙管理委員会 ... P-14

第 31 回原子衝突セミナーのお知らせ

行事委員会 ... P-14

2024.03.15～2024.05.15

第 48 回年会優秀ポスター賞の選考結果

顕彰委員会 ... P-16

第 31 回原子衝突セミナー報告

行事委員会 ... P-17

第 31 回原子衝突セミナー参加報告

神谷直紀 ... P-18

2024 年度第 1 回運営委員会(文書持回) 開催報告

庶務委員会 ... P-19

2024 年度第 2 回運営委員会(文書持回) 開催報告

庶務委員会 ... P-20

広報渉外委員会からのお知らせ

広報渉外委員会 ... P-20

2024.05.15～2024.07.16

原子衝突学会第 49 回年会のお知らせ

行事委員会 ... P-22

2024 年度第 3 回運営委員会(新旧合同) 開催報告

庶務委員会 ... P-22

2024 年度第 4 回運営委員会(文書持回) 開催報告

庶務委員会 ... P-23

原子衝突学会第 25 回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ

顕彰委員会 ... P-23

広報渉外委員会からのお知らせ

広報渉外委員会 ... P-24

今後の「しょうとつ」冊子体の発行と「しょうとつメール版」について

編集委員会 ... P-26

「しょうとつ」原稿募集

編集委員会事務局 ... P-26

ユーザー名とパスワード

... P-26

静磁場型電子エネルギー分析器の設計指針

立花佑一¹, 森本裕也^{1,2,3}

¹ 理化学研究所 光量子工学研究センター

〒 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

² 理化学研究所 開拓研究本部 〒 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

³ 東京大学大学院 工学研究科 原子力国際専攻 〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

yuichi.tachibana@riken.jp, yuya.morimoto@riken.jp

令和 6 年 3 月 15 日原稿受付

静磁場型エネルギー分析器は高速電子のエネルギー分析に適しており、電子顕微鏡や加速器の分野でよく用いられている。しかしその設計指針の詳細を与える文献は少なく、経験の浅い研究者が静磁場型分析器の設計や制作に取り組むにあたって大きな障害となっている。そこで本稿では、静磁場型電子エネルギー分析器の設計に必要な基礎理論を概説するとともに、電子軌道シミュレーションを用いた具体的な設計例を紹介する。特に、走査型電子顕微鏡や電子線回折で使用されるエネルギー数十 keV の電子を対象に、90 度偏向型の分析器の例を与え、そのエネルギー分解能を議論する。

1. はじめに

電子エネルギー損失分光を代表とする電子線のエネルギー分析は、レーザー分光と並んで現代の物質科学に不可欠となっている。電子線による分光測定では、単色の電子線を試料に照射し、試料と相互作用した結果起こるエネルギー変化をエネルギー分析器によって計測する。試料と相互作用した後の電子のエネルギースペクトルには試料の元素組成、化学結合状態、電子構造などの多くの情報が含まれている[1]。近年では、透過電子顕微鏡と組み合わせることで、原子分解能で元素マッピングや結合状態の分析が可能となっている[2,3]。また、物質内の原子や電子と入射電子の間の衝突で生じる散乱電子や電離電子のエネルギー分析から、原子の運動量分布の直接観測や[4-8]、軌道を選別した電子運動量分布の観測((e, 2e)実験)が可能となっている[9,10]。更に最近では、エネルギーの測定を通じた、電子線と光の相互作用の研究が盛んにおこなわれている[11-15]。これら電子のエネルギー分析を利用する実験は様々なエネルギー領域で行われるが、本稿で対象とするエネルギー数十 keV やそれ以上のエネルギーの高速電子を用いると、短いドブロ

イ波長がもたらす高い空間分解能や、固体や液体試料においても高い透過能を得られ、多重散乱の影響を避けることが出来るという利点がある。また、束縛エネルギーの大きな重元素の内殻電子を標的とした(e, 2e)実験の実施も可能である[16,17]。

エネルギー分析器は、入射電子線のエネルギーおよび測定目的に応じて様々なものが考案されており、代表的には静電場型、静磁場型、飛行時間型の 3 種類がある[18-23]。静電場型と静磁場型はそれぞれ静電場、静磁場によって電子を偏向させ、電子のエネルギーに応じて軌道が異なることを利用しエネルギー分析を行うものが多い。静電場によって電子を減速させ、印加電場と検出器に到達する電子数の相関からスペクトルを得る減速型(阻止電場型)もしばしば用いられる[18]。静電場型分析器は光電子分光実験をはじめとした多くの分野で用いられるが、数十 keV を超えるような高エネルギー電子に対しては、放電の問題が付きまとうためあまり用いられない。例えば、50 keV の電子を軌道半径 100 mm にて 90 度偏向させることでエネルギーを分析する場合、必要な電場と磁場はそれぞれ 1 kV/mm と 7.5 mT で

ある。したがって、必要な電場は放電を憂慮すべき値であるが、必要な磁場は比較的容易に発生できる[24]。そのため、電子顕微鏡で用いるような数十 keV～数百 keV 電子のエネルギー分析には静磁場型分析器がよく用いられる。加速器等で発生されるメガ電子ボルトやギガ電子ボルトの電子線に対しても静磁場型は頻繁に用いられる。静電場や静磁場による偏向型がエネルギーの差を検出器上の位置の差に変換するのに対して、エネルギーの差を検出器に到達する時間の差に変換するのが飛行時間型である。飛行時間型ではパルス電子源を用いる必要がある。また、高速電子線を高い分解能で分析する場合、大きく減速させる必要があり、放電に注意する必要がある。以上の代表的な分析器のうち、本稿では数十 keV～数百 keV 電子のエネルギー分析を念頭に、偏向を利用する静磁場型分析器について詳しく述べる。

静磁場型エネルギー分析器の利用は 1930 年頃の Rudberg[25]までさかのぼる。そこでは金属から反射した電子のエネルギー損失スペクトルを得るために静磁場型分析器が利用された。実験と並行して、1940 年頃から電子光学に基づいた理論的な研究が行われ[26]、1970 年代ごろまでにビームの開き角に対して 2 次や 3 次の収差を補正する技術を含んだ静磁場型エネルギー分析器の基礎理論がおおよそ完成した[27-30]。また、1970 年ごろからエネルギー分析器が電子顕微鏡に組み込まれるようになり[31]、その後の分析器の開発は企業によって主に進められてきた[32,33]。そのため、静磁場型エネルギー分析器の設計指針を与える文献は少なく[1,18,24,27-30]、経験の浅い研究者が静磁場型分析器の設計・制作に取り組むにあたって大きな障害となっている。

そこで本稿では、静磁場型電子エネルギー分析器の設計に必要な基礎理論を解説するとともに、電子軌道シミュレーションを用いた具体的な設計例を紹介する。固体薄膜試料を用いた実験を念頭に置いているが、本稿で紹介する電子エネルギー分析器は気相実験にも使用できる。また、基本原理は荷電粒子全般に適用できるため、本稿の内容はイオンなどの分析装置の設計にも適用できる。以下では、まず第 2 節で静磁場中の電子

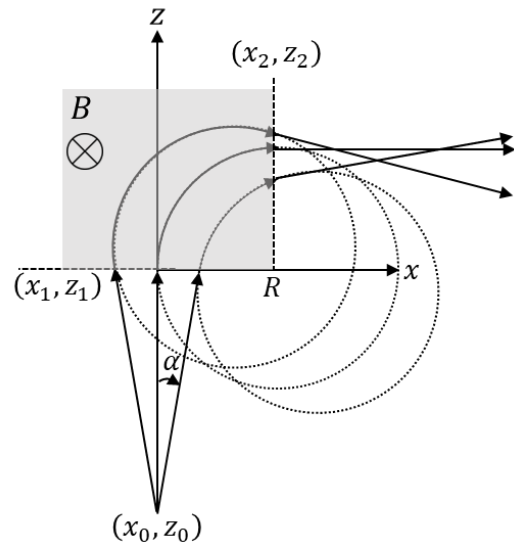


図 1: 一様磁場による 90 度偏向型のエネルギー分析器の概念図。灰色の領域は紙面に垂直で奥方向への一様磁場を意味する。灰色以外の領域では、磁場強度はゼロである。

の運動および静磁場型分析器の基礎理論を紹介する。次に、第 3 節では数値計算に基づきエネルギー分析器の設計や性能評価を行うとともに、第 2 節の基礎理論との比較を行う。最後に、第 4 節では全体のまとめを行う。

2. 静磁場型エネルギー分析器の基礎理論

本節ではまず、一様磁場中での電子の運動を幾何学的に考察することで、静磁場型エネルギー分析器の基本的な性質を議論する。続いて、より一般的な取り扱いとして非一様な静磁場中での運動を記述できる近軸軌道方程式を導き、転送行列を用いた解析的な手法を紹介する。最後に、分析器の端における漏れ出し磁場を利用して分散面とその垂直面の両方で電子を空間的に集束させる二方向集束型の分析器について解説する。なお、本稿で解説する静磁場型エネルギー分析器は、光を波長ごとに分散させる光学的なプリズムとの類似性から磁場プリズムとも呼ばれるため、本節ではこれ以降、磁場プリズムと呼ぶ。なお、本節の内容は参考文献[1,18,24,27-30]を基にしている。

2.1 一様磁場プリズムの幾何学的考察

ここではまず磁場プリズムの基本的な働きを理解するため、単純な一様磁場下での電子の運動

を考える. なお, 電磁波の放射による電子のエネルギー損失は無視している. 実際, 本稿で対象とする数十 keV の電子が数 mT の静磁場内で運動した場合, 放射によるエネルギー損失は電子がサイクロtron運動を 1 周したとしても 10^{-13} eV 程度と極めて小さい[34]. 図 1 に点光源から異なる角度に放たれた電子が一樣磁場によって偏向される様子を示している. xz 面に垂直な(つまり y 方向の)一樣磁場が存在する $z \geq 0, x \leq R$ の領域(図中の灰色の領域)では電子はサイクロtron運動をし, 軌道半径 R の円軌道を描く. 軌道半径は電子のエネルギーと磁場の大きさで決まる(以下の式(14)参照). その一方で, 磁場の外では電子は直線軌道をとる. xz 平面内での入射角 α が 0 (z 軸と平行)で出発した電子が描く軌道を中心軌道と呼び, ここでは簡単のために中心軌道がちょうど 90 度偏向する状況を考える. 光源の座標を (x_0, z_0) (図 1 では $x_0 = 0$ を描画)とすると磁場プリズムの入口 ($z = 0$) と出口 ($x = R$) での座標はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 - z_0 \tan \alpha \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \\ C_z + \sqrt{R^2 - (R - C_x)^2} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

となる. ここで

$$\begin{pmatrix} C_x \\ C_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 - z_0 \tan \alpha + R \cos \alpha \\ -R \sin \alpha \end{pmatrix}, \quad (3)$$

は円軌道の中心である. 磁場プリズムを通過後の直線軌道は

$$z = z_2 + (x - x_2) \tan \beta, \quad (4)$$

で表される. ここで, x 軸に対する軌道の傾き $\tan \beta$ は

$$\tan \beta = -\frac{x_2 - C_x}{z_2 - C_z}, \quad (5)$$

である. 式(1)-(5)を用いればこのプリズムが電子に及ぼす作用, 特にエネルギー毎に電子を空間的に分離する分散作用, そして, 同じエネルギーの電子がその出発角度に依らずに空間的に集まる集束作用を含むすべての性質を評価することができる. ここまでは近似を用いていないため完全に一樣な磁場を有する磁場プリズムに対して厳密な結果が得られる. しかし, 厳密な結果は磁場プリズムの基本的な性質を解析的に議論するには不便である. 例えば, 一点から様々な角度で出た同一エネルギーを有する電子の軌道が再び集束

する位置を, 光学の場合との類似から磁場プリズムでも像面と呼ぶが, プリズムの出口 ($x = R$) から像面までの距離 L_{2h} (注: 2.2 節以降では, xz 面と垂直方向の集束距離 (L_{2v}) も議論する) は式(4)から

$$L_{2h} = \frac{R - z_2}{\tan \beta}, \quad (6)$$

となり, z_2, β を通して L_{2h} が α に依存するため(図 1) 厳密な意味で像の位置を決めることすらできない. 一般に像の位置は角度広がりが無限に小さい $\alpha \rightarrow 0$ の極限で定義するため, L_{2h} を α の 1 次まで展開することを考える. 点光源 ($x_0 = 0, z_0 = -L_1$) を仮定し光源からプリズムの入口までの距離を L_1 とすると

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} C_x \\ C_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} R + L_1 \alpha \\ -R \alpha \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} x_2 \\ z_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} R \\ R(1 - \alpha) \end{pmatrix}, \\ \tan \beta &= \frac{L_1 \alpha}{R}, \end{aligned} \quad (7)$$

であるから, 式(6)に代入して

$$L_1 L_{2h} = R^2, \quad (8)$$

が求まる. 以上の議論から, α の 1 次まで考えると像の位置は入射(放出)角によらずに, 点光源から出発した電子はプリズム出口から $L_2 = R^2/L_1$ 離れた 1 点 $(x, z) = (R + R^2/L_1, R)$ に集束することが分かる. このように摂動展開によりプリズムの諸性質を見通し良く理解することができる. そこでここからは, 式(8)で決まる結像位置での集束作用と分散作用の大きさを, 各パラメータの摂動展開を用いて議論する. まず集束作用について調べるために結像位置 $x = R + L_{2h}$ での像の大きさ $\Delta z = |z - R|$ が入射角 α や光源位置の広がり・移動に対してどのような影響を受けるかを調べる. 入射角の広がりに対する効果は, 点光源を仮定し Δz を α で展開し 2 次まで残すと

$$\Delta z = \left(\frac{L_1^2}{2R} + \frac{R^2}{2L_1} \right) \alpha^2, \quad (9)$$

となる. つまり, 入射角の広がりによる像のぼやけは α の 2 次以上の効果から出てくることが分かる. また, この係数が最小となるのは $L_1 = R/\sqrt{2}$ の時で, $R = 100$ mm の場合 $L_1 = 79$ mm とすると α の 2 次の効果を最小限に抑えることができる. 次に光源位置の移動や広がりに対する影響を調べる. まず, x 方向について調べるため, x_0, α それ

それで展開し1次まで残すと

$$\Delta z = \frac{R}{L_1} x_0, \quad (10)$$

となる. この式は, 光源が x 方向に x_0 だけずれると, 結像位置での像の z 位置が x_0 に比例してずれることを意味する. また, 光源が x 方向に広がりを持つ場合, 像がぼやけることを意味している. 比例係数の R/L_1 は, 軌道半径と光源からプリズムまでの距離の比であり, その比によって像の大きさが拡大, 縮小することが分かる. 次に中心軌道方向 (z 軸方向) での光源位置の移動や広がりに対する影響を調べるため, 光源からプリズム入口までの距離が L_1 から ΔL_1 だけ変化したとし, ΔL_1 , α それぞれで展開し1次まで残すと

$$\Delta z = \frac{R}{L_1} \alpha \Delta L_1, \quad (11)$$

となる. この場合の像の拡大率は式(10)の像の拡大率に α がかかっていることから, 入射角が小さい場合は, 中心軌道方向 (z 軸方向) での光源の位置の移動や広がりの影響が, 上述の中心軌道に垂直方向 (x 軸方向) の影響に対して小さいことが分かる. また, 一様な磁場を仮定している y 方向には力が加わらないため, その位置のずれや広がりはそのまま結像面に現れる.

ここまでは磁場プリズムによる集束作用を考察したが, 次に分散作用の大きさを見積もる. 電子のエネルギー変化は静磁場中の軌道半径の変化に相当するため, 運動エネルギーが $E + \Delta E$ の電子に対応する軌道半径を $R' = R + \Delta R$ とおき, $x_0 = 0$, $\alpha = 0$ の条件で ΔR に対して展開し1次まで残すと

$$z = R' + \frac{R^2 \Delta R}{L_1 R} = R + \left(1 + \frac{R}{L_1}\right) \Delta R. \quad (12)$$

よって

$$\frac{\Delta z}{\Delta R} = 1 + \frac{R}{L_1}, \quad (13)$$

と求まる. この式をエネルギー分散に直すために, 軌道半径と電子の運動エネルギーの関係

$$R = \frac{p}{eB} = \frac{\sqrt{2m_0}}{eB} \sqrt{E \left(1 + \frac{E}{2m_0 c^2}\right)}, \quad (14)$$

を用いる. ここで, p は電子の運動量, $e (> 0)$ は電気素量, B は磁場強度, m_0 は電子の静止質量, E は電子の運動エネルギー, c は光速である. なお,

ここでは運動エネルギーと運動量の関係式[35]

$$p = \sqrt{2m_0 E \left(1 + \frac{E}{2m_0 c^2}\right)}, \quad (15)$$

を用いた. 式(13), (14)からエネルギー分散が

$$\frac{\Delta z}{\Delta E} = \left(1 + \frac{R}{L_1}\right) R \frac{m_0 c^2 + E}{E(2m_0 c^2 + E)}, \quad (16)$$

と求まる. 例えば, 運動エネルギー $E = 30$ keV, 軌道半径 $R = 100$ mm の条件を考えるとエネルギー分散は式(16)から約 $3 \mu\text{m}/\text{eV}$ である. つまり, エネルギーが 1 eV ずれると, 結像位置での軌道が $3 \mu\text{m}$ だけ z 方向にずれる. また, エネルギー分解能は像の大きさをエネルギー分散の大きさを割ることで見積もることができる. そこで, これまで像のぼやけをもたらす要因として考慮した xz 面内での入射角の広がり α , 光源の x 軸方向への広がり x_0 , z 軸方向への広がり ΔL_1 がエネルギー分解能に与える影響をそれぞれ ΔE_α , ΔE_x , ΔE_L とおくと, 式(9)-(11)と(16)より

$$\Delta E_\alpha = \frac{L_1^2}{L_1 + R} \left(\frac{L_1}{2R^2} + \frac{R}{2L_1^2} \right) \frac{E(2m_0 c^2 + E)}{m_0 c^2 + E} \alpha^2, \quad (17)$$

$$\Delta E_x = \frac{1}{R + L_1} \frac{E(2m_0 c^2 + E)}{m_0 c^2 + E} x_0, \quad (18)$$

$$\Delta E_z = \frac{\alpha}{R + L_1} \frac{E(2m_0 c^2 + E)}{m_0 c^2 + E} \Delta L_1, \quad (19)$$

となる. 仮に, $E = 30$ keV の電子に対して $R = L_1 = 100$ mm, $\alpha = 5$ mrad とし, 光源の広がりを無視すると $\Delta E_\alpha = 0.7$ eV である. また, 光源の大きさとして $x_0 = \Delta L_1 = 2.5 \mu\text{m}$ を仮定すると, $\Delta E_x = 0.7$ eV, $\Delta E_L = 0.0035$ eV であり, x 方向の広がりが角度広がりと同等のエネルギー分解能の低下を招く一方で, z 方向の広がりによる効果は無視できるほど小さいことが分かる. したがって, 光源がより小さな μm 以下の広がりの場合には, エネルギー分解能は入射角 α の広がりによって主に制限される.

ここまでの議論では, 磁場プリズム内の磁場は一樣であると仮定した. しかしながら, 実験的には完全に一樣な磁場を得ることは不可能である. そこで, 磁場の一樣性とエネルギー分解能の関連について考察する. 磁場の強さが ΔB だけ変化した時の軌道半径の変化を ΔR とすると, 式(14)から

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \left| \frac{\Delta B}{B} \right|, \quad (20)$$

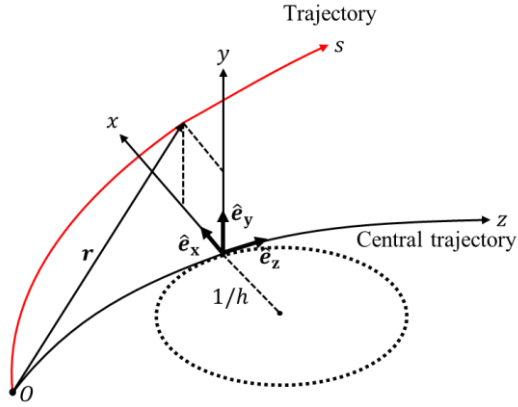


図 2: 中心軌道 (central trajectory) からの変位として軌道 (trajectory) を記述する座標系. 軌道の各点で座標系が定義される. $\mathbf{r}$ は電子の位置である. $\{\hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y, \hat{\mathbf{e}}_z\}$ は x, y, z 軸それぞれの単位ベクトルであり, 互いに直交している. 黒点線は x, y 軸の定義に用いた中心軌道に接する円 (3 次元的に描画しているため, 楕円に見える). Ref. [28] の FIG. 4 を参考に作成した.

であるので, 磁場の一様性と軌道半径の相対的な変化量は等しい. エネルギー分散の大きさは数 $\mu\text{m}/\text{eV}$ 程度であるから 1 eV のエネルギー分解能を得るためには軌道半径の変化 ΔR は数 μm 程度に抑える必要がある. 中心軌道が $R = 100 \text{ mm}$ である場合, 許容される相対的な変化量は 10^{-5} 程度である. すなわち, 磁場の一様性にも同程度の一様性が要求されるため, 磁場プリズムの設計において一様性は重要な指標である. また, 電磁石で磁場を発生させる場合, 磁場の時刻変化, つまりコイル励起用の電源の安定性も 10^{-5} 以下である必要がある.

2.2 軌道方程式と近軸軌道

ここまでは一様な静磁場に限って考察したが, ここからは非一様な静磁場にも適用できる一般的な扱いとして軌道方程式を用いた解析を紹介する. 2.1 節は 2 次元平面での考察であったが, 本節では 3 次元での電子軌道を考察する. まず, 運動方程式を与えた後に, そこから時間を消去した軌道方程式を導出し, その後, 軌道を解析する際に基本となる近軸軌道方程式を導入する. そして, 実際の磁場プリズムの設計で便利な転送行列による解析手法を紹介する. なおここでの解説は主に参考文献[24,28,35]を参照した.

磁場中の自由電子の運動方程式は

$$\gamma m_0 \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -e \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (21)$$

である. ここで $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$, t は時間, $\mathbf{r}, \mathbf{v}$ はそれぞれ電子の位置と速度である. また, 静磁場を考えているので磁場 $\mathbf{B}$ は時間に依存しない. 式(21)を解けば電子の位置が時間とともに変化する様子を知ることができるが, 磁場プリズムの設計には時間の情報を含まない電子の軌道だけで十分である. そこで, 時間 t の代わりに軌道に沿った弧長 s を独立変数として式(21)を変形すると, 軌道方程式

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} = -\frac{e}{p} \frac{d\mathbf{r}}{ds} \times \mathbf{B}, \quad (22)$$

が得られる[28]. 式(22)では時間の情報が消去されており, 初期位置とそこでの軌道の傾きを与えれば電子の軌道が求まる. さらに一步解析を進めるために, 中心軌道という考え方を導入する. 磁場プリズム内では 2.1 節でみたように電子軌道が偏向する. このような系を記述する際は, ある軌道を中心軌道 (光軸) に選び, 中心軌道からの変位として他の軌道を記述するのが便利である. 非一様な磁場の場合でも, 多くの磁場プリズムでエネルギー分散面に垂直な方向の磁場が対称になる面が存在する. その面内に初速度をもつ電子はその面内のみで運動する. 中心軌道としては, そのような面内での軌道のうち代表的なもの (例えば, 2.1 節のように $\alpha = 0$) を選ぶ. このような座標系を図 2 に示した. 黒線が中心軌道, 赤線が軌道である. 軌道上の各点で x, y, z 軸を以下のように定義する. まず, 軌道上の点から中心軌道 (黒線) に向けて, 中心軌道と垂直に交わる線を引く. そして, その線と中心軌道の交点を考える. 原点 O からその交点まで中心軌道に沿って測った距離が弧長 z である. 図 2 に示すように, x 軸は軌道が接する円 (図 2 黒点線) の中心から外向きに, y 軸を xz 面に垂直にとり, x, y, z 軸それぞれの単位ベクトルを $\hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y, \hat{\mathbf{e}}_z$ とする. 単位ベクトルは軌道のどの場所でも互いに直交している. 前節とは座標系が異なることに注意されたい. ここで,

$$\frac{d\mathbf{r}}{ds} = \frac{\left(\frac{d\mathbf{r}}{dz}\right)}{\left(\frac{ds}{dz}\right)} = \frac{\mathbf{r}'}{s'}, \quad (23)$$

および

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} = \frac{\mathbf{r}'' s' - \mathbf{r}' s''}{s'^3} = \frac{\mathbf{r}''}{s'^2} - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r}'}{s'^3} \frac{d}{dz} (s'^2), \quad (24)$$

であるから(式中の'記号は z 微分を表す),

$$\mathbf{r}'' - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r}'}{s'^2} \frac{d}{dz} (s'^2) = -\frac{e}{p} s' \mathbf{r}' \times \mathbf{B}, \quad (25)$$

となる. 軌道方程式を x, y 成分ごとに書き下すために, 中心軌道の曲率を h とおき,

$$\mathbf{r}' = x' \mathbf{e}_x + y' \mathbf{e}_y + (1 + hx) \mathbf{e}_z, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'' &= (x'' - h(1 + hx)) \mathbf{e}_x \\ &+ y'' \mathbf{e}_y + (2hx' + h'x) \mathbf{e}_z, \end{aligned} \quad (27)$$

$$s'^2 = x'^2 + y'^2 + (1 + hx)^2, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \frac{d}{dz} (s'^2) \\ &= x' x'' + y' y'' + (1 + hx)(hx' + h'x), \end{aligned} \quad (29)$$

を用いると, 軌道方程式の x, y 成分はそれぞれ,

$$\begin{aligned} &x'' - h(1 + hx) - \\ &\frac{x'}{s'^2} [x' x'' + y' y'' + (1 + hx)(hx' + h'x)] \\ &= -\frac{e}{p} s' [y' B_z - (1 + hx) B_y], \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} &y'' - \\ &\frac{y'}{s'^2} [x' x'' + y' y'' + (1 + hx)(hx' + h'x)] \\ &= -\frac{e}{p} s' [(1 + hx) B_x - x' B_z], \end{aligned} \quad (31)$$

と求まる. なお, 曲率 h は軌道半径の逆数であるが(図 2), 非一様磁場の場合には軌道に沿って変化するため定数ではない. ここまでは近似を用いていない厳密な式である. この式で任意の初期条件におけるプリズム内での電子軌道を計算できるが, 実際の高エネルギー電子線を用いた実験では, 光源から電子がランダムな方向に放出されることは稀であり, 特定の方向周りに高い確率で放出される場合が多い. また, スリットを用いて中心軌道付近を通る電子のみをエネルギー分析する場合もある. そのような場合には式(30), (31)を x, x', y, y' などに対して摂動展開してそれぞれの変数について 1 次で打ち切っても良い. このような近似の下での軌道方程式が近軸軌道方程式である. もし一様な y 方向の静磁場を考えるなら上式で $B_x = 0, B_y = p_0 h / e, B_z = 0$ とおけばよい(近軸軌道方程式(42), (43)が得られる). ここで p_0 は中心軌道上を移動する電子の運動量である. しかし非一様な磁場を考える場合は, 磁場を摂動展開する必要がある. そのためにまず, 磁場の対

称性として

$$\begin{aligned} B_x(x, y, z) &= -B_x(x, -y, z), \\ B_y(x, y, z) &= B_y(x, -y, z), \\ B_z(x, y, z) &= -B_z(x, -y, z), \end{aligned} \quad (32)$$

の面对称の条件を課す. これは図 2 の座標系の中心軌道を含む面 ($y = 0$) に対して, x 方向と z 方向の磁場は反対称, y 方向の磁場が対称という条件であり, 先に述べたように多くの磁場プリズムがこの条件を満足する. 式(32)は磁位 φ (ここで $B = \nabla \varphi$) に

$$\varphi(x, y, z) = -\varphi(x, -y, z), \quad (33)$$

という対称性を課すのと同等であり[28], この対称性のもとで磁位は

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_{2l+1,m} \frac{x^m}{m!} \frac{y^{2l+1}}{(2l+1)!}, \quad (34)$$

と展開できる. 展開係数 $A_{2l+1,m}$ は z の関数であり, 静磁場で成り立つ関係式 $\nabla^2 \varphi = 0$ に上式を代入することで決まる. その結果, 磁場の展開式は

$$B_x = -\left(\frac{p_0}{e}\right) (-nh^2 y + \dots), \quad (35)$$

$$B_y = -\left(\frac{p_0}{e}\right) (h - nh^2 x + \dots), \quad (36)$$

$$B_z = -\left(\frac{p_0}{e}\right) (h' y + \dots), \quad (37)$$

となる[28]. ここで

$$n = -\left[\frac{1}{h B_y} \frac{\partial B_y}{\partial x} \right]_{x=0, y=0}, \quad (38)$$

とおいた. また, 運動量 p を, p_0 との差分 δ を用いて展開すると

$$\frac{p_0}{p} = \frac{p_0}{p_0(1 + \delta)} = 1 - \delta + \delta^2 + \dots, \quad (39)$$

が得られる. なお, 磁場が電子に及ぼす力は電子の運動に対して垂直な方向にのみ作用するため(式(21)右辺参照), 運動量は保存量となり, p, p_0, δ はいずれも定数である. 式(35)-(37)と(39)を軌道方程式(30), (31)に代入して x, x', y, y', δ の一次の項で打ち切ると x, y 方向の近軸軌道方程式

$$x'' + (1 - n)h^2 x = h\delta, \quad (40)$$

$$y'' + nh^2 y = 0, \quad (41)$$

がそれぞれ得られる. 磁場の条件としては式(32)の対称性しか用いていないため式(40), (41)は非

一様な場を含む一般の磁場プリズムで成り立つ式である。式(40), (41)を用いた解析を行うことで、近軸近似の下での非一様な磁場中の電子軌道が得られる。

近軸軌道方程式による解析例として、 y 方向の一様磁場の場合を考える。すると式(40), (41)で $n = 0$, h は定数となり、 x, y 成分の近軸軌道方程式はそれぞれ

$$x'' + h^2 x = h\delta, \quad (42)$$

$$y'' = 0, \quad (43)$$

となる。 x 成分は振動運動、 y 成分は力が働かないため直線運動になる。式(42), (43)の解は

$$x(z) = x_0 \cos \frac{z}{R} + x'_0 R \sin \frac{z}{R} + \delta R \left(1 - \cos \frac{z}{R}\right), \quad (44)$$

$$y(z) = y_0 + y'_0 z, \quad (45)$$

である。ここで x_0, x'_0, y_0, y'_0 はそれぞれ x, y 成分の $z = 0$ での初期位置と傾きである。式(44), (45)をより見通し良くするには、これらを微分した式

$$x'(z) = -\frac{x_0}{R} \sin \frac{z}{R} + x'_0 \cos \frac{z}{R} + \frac{\delta}{R} \sin \frac{z}{R}, \quad (46)$$

$$y'(z) = y'_0, \quad (47)$$

を合わせて行列表示するとよい。エネルギー分散面内での偏向角を $\phi = z/R$ (ここでは z の原点はプリズム入口にとる) と定義すると、 x 方向の行列表示は

$$\begin{pmatrix} x(z) \\ x'(z) \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & R \sin \phi & R \left(1 - \cos \frac{z}{R}\right) \\ -\frac{1}{R} \sin \phi & \cos \phi & \frac{1}{R} \sin \frac{z}{R} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \\ \delta \end{pmatrix}, \quad (48)$$

y 方向の行列表示は

$$\begin{pmatrix} y \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_0 \\ y'_0 \end{pmatrix}, \quad (49)$$

である。この式から、プリズム入射時の条件 (x_0, x'_0, y_0, y'_0) を与えれば任意の場所での中心軌道からの位置と傾きが簡単に求まる。式(48), (49)の右辺に現れている変換行列を転送行列と呼ぶ。転送行列による解析の最大の利点は、プリズムを複数組み合わせる場合や、レンズ系と組み合わせる場合の軌道の変化が、それぞれの転送行列

を順にかけてゆけば求まる点である。最も簡単な例として、2.1 節のように中心軌道半径 R , 偏向 90 度のプリズムに L_1 離れた光源から電子が入射する状況を考える。長さ L_1 の磁場がない空間での転送行列は

$$\begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \end{pmatrix}, \quad (50)$$

であるから、プリズム通過後 L_2 進んだ位置での分散面での軌道の情報は式(48), (50)から

$$\begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & L_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & R \\ -\frac{1}{R} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{L_2}{R} & R - \frac{L_1 L_2}{R} \\ -\frac{1}{R} & -\frac{L_1}{R} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \end{pmatrix}, \quad (51)$$

で得られる。ここで、中段で三つ並んだ転送行列は、右から順に光源からプリズムまでの自由空間、プリズム内、プリズム通過後の自由空間の転送行列である。ここで簡単のために単色の電子線を仮定した。つまり運動量は一定 ($\delta = 0$) であり、式(48)のデルタについては考えていない。実際に、式(51)から 2.1 節の結果の一部が再現可能である。例えば、 $x_0 = 0$ と任意の x'_0 において、 $x = 0$ とすれば式(8)の関係が再現される。

2.3 漏れ出し場による二方向集束

転送行列による磁場プリズムの解析の例として、漏れ出し場を利用した二方向集束型プリズムの理論を解説する。なおここでの解説は主に参考文献 [1,18,36] を参照した。一様磁場のプリズムでは、 y 方向 (座標軸は 2.2 節参照) に力が加わらないので、 y 軸方向の電子軌道は初期角度のまま広がり続け、実用上不便な場合がある。例えば、エネルギー分析した電子のすべてを捕集するには大きな検出器が必要になる。また電子顕微鏡の分析器で頻繁に行われるように、エネルギー分散面での像をレンズによって検出器上に拡大して投影する際にも、 y 方向のビーム径が小さいほうが望ましい。式(41)から、 y 方向で電子線を収束させるには $n \neq 0$ の磁場、つまり中心軌道に垂直な方向で勾配をもつような非一様な磁場が必要である。これまで議論していた磁場プリズムで y 方向の集束作

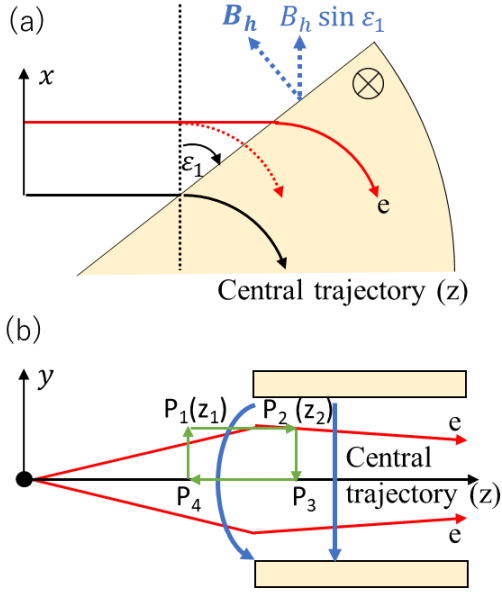


図 3: 漏れ出し磁場を利用した二方向集束型磁場プリズムの概念図。赤矢印が電子軌道、黒矢印が中心軌道、黄色が磁場プリズム。(a)は y 軸方向から見た図。プリズムの入口に ε_1 の傾斜がついていることで、プリズムに入射時の中心軌道に対する電子軌道の傾きが、傾斜が無いときと比べて変化する。青点線の矢印はプリズム端における磁場ベクトルを示す。(b) x 軸方向から見た図。プリズムからの漏れ出し磁場によって、 y 方向に集束作用が働く。青矢印は磁束線を表しており、本来プリズムの磁性体内(黄色)を通り閉曲線となるべきだが、(b)のような中心軌道に沿った断面図では正確には表せないため、磁性体内部での磁束線を省略している。

用を実現する方法が、プリズムの端で発生するエネルギー分散面に水平な方向の磁場を利用することである。図 3(a)は磁場プリズムを y 軸方向から見た図である。図 3(a)のように、プリズム端が中心軌道に垂直ではなく、適切な傾斜をもつことで、以下で説明するように、電子に対して y 軸方向の力を発生させることが可能である。ここではプリズム端の漏れ出し磁場の効果を薄レンズ、すなわち軌道の位置 x , y は変化せずその傾き x' , y' のみが変わる、と考えて解析を行い、分散面のみならず垂直面でも結像が生じる仕組みを解説する。なお、本稿での二方向集束とは x , y のどちらにも集束作用が働くことを意味し、集束作用の大きさに差があっても良いとする。

まず電子軌道の x 成分に対するプリズムの端の効果を考える。図 3(a)のようにプリズムの入口に、中心軌道に対して垂直な角度から ε_1 の傾斜をつけたとする。傾斜がない場合の電子軌道(赤点線)

の傾き x'_0 と傾斜がある場合の電子軌道(赤実線)の傾き x'_1 の差は

$$x'_1 - x'_0 \cong \frac{x \tan \varepsilon_1}{R}, \quad (52)$$

程度であることが分かる。なお、 ε_1 は負の値も取りうる。 x は変化しないとしているので漏れ出し場の効果を表す転送行列は

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{R} \tan \varepsilon_1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (53)$$

と書ける。つまり図 3(a)のように傾斜をつけた場合 ($\varepsilon_1 > 0$)、電子軌道の中心軌道に対する傾きが増大するように変化するので、プリズム端はエネルギー分散面の軌道を発散させる凹レンズの働きをする。また、プリズム端が中心軌道に垂直な場合 ($\varepsilon_1 = 0$) は、レンズの作用を及ぼさないことも分かる。次に、 y 軸方向でプリズム端の磁場が及ぼす効果を考える[36]。エネルギー分散面に水平な方向の磁場を B_h とすると、漏れ出し場の x 軸方向成分は $B_h \sin \varepsilon_1$ なので(図 3(a))、運動方程式は

$$\gamma m_0 \frac{d^2 y}{dt^2} = -e v_z B_h \sin \varepsilon_1. \quad (54)$$

ここで

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = v_z^2 y'', \quad (55)$$

を用いて z に対する微分に変換すると

$$y'' = -\frac{e}{\gamma m_0 v_z} B_h \sin \varepsilon_1. \quad (56)$$

ただし、2.2 節と同様に式中の'記号は z 微分を意味する。また、 v_z の変化は十分小さいとし無視した。電子軌道の y 成分の傾きの変化を求めるために式(54)を、プリズムの外側の磁場 0 の点 $P_1(z = z_1)$ からプリズム内側 $P_2(z = z_2)$ の一様磁場 B_0 の領域まで積分する(図 3(b)参照)。プリズム外側での軌道の y 成分の傾きを y'_0 、プリズム内側での傾き y'_1 をとくと

$$\begin{aligned} y'_1 - y'_0 &= -\frac{e}{\gamma m_0 v_z} \sin \varepsilon_1 \int_{z_1}^{z_2} B_h ds \\ &= -\frac{e}{\gamma m_0 v_z} \tan \varepsilon_1 \int_{z_1}^{z_2} B_h \cos \varepsilon_1 ds. \end{aligned} \quad (57)$$

ここでも、 v_z の変化は十分小さいとして積分の外に出した。ここで図 3(b)の緑線の経路で磁場を線積分すると

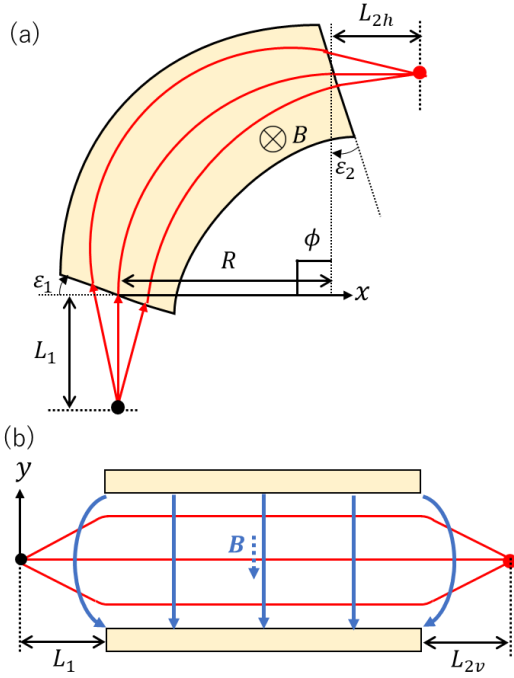


図 4: 二方向集束型磁場プリズムの概念図. (a) エネルギー分散面での電子軌道(赤線)の集束の様子. $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ はそれぞれプリズム入口と出口での傾斜角. 曲線矢印の方向が, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ それぞれの正の値に対応する. (b)分散面と垂直な面での集束の様子. 青矢印は磁束線であるが, 図 3(b)と同様の理由でプリズムの磁性体内部(黄色)での磁束線は省略している. 青点線の矢印は磁場ベクトルである.

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = - \int_{z_1}^{z_2} B_h \cos \varepsilon_1 ds + B_0 y$$

$$= \int \nabla \times \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0, \quad (58)$$

から

$$\int_{z_1}^{z_2} B_h \cos \varepsilon_1 ds = B_0 y, \quad (59)$$

である. 式(57)に代入して整理すると

$$y'_2 - y'_1 = - \frac{e}{\gamma m_0 v_z} B_0 y \tan \varepsilon_1 = - \frac{y}{R} \tan \varepsilon_1, \quad (60)$$

となる. y は変化しないとしているので転送行列は

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{R} \tan \varepsilon_1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (61)$$

と書ける. エネルギー分散面とは逆に, プリズム端面の傾斜($\varepsilon_1 > 0$)により, 電子軌道の中心軌道に対する傾きが減少するように変化するので, 垂直面では軌道を集束させる凸レンズとして働くことが分かる. また, x 方向と同様に, プリズム端が中心軌道に垂直な場合($\varepsilon_1 = 0$)は, レンズの作用

を及ぼさない. なお, プリズム出口側の傾斜についても図 4 に示した傾斜角を正と定義すれば, これまでの議論が同様に成り立つ. 式(53), (61)からプリズム端に傾斜をつけた影響はエネルギー分散面とその垂直面で電子軌道の傾きに対して逆に働くため, 角度 ε を適切に調整すれば両方向の集束作用を等しくできる. そこで最後に, そのような二方向が一点に集束される条件を導く. 図 4 に示すように, 分散面での像の位置を L_{2h} , 垂直面での像の位置を L_{2v} とおき, プリズム入口と出口の傾斜をそれぞれ $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ とする. 図 4 には $\varepsilon_1 > 0$, $\varepsilon_2 > 0$ の場合を描いた. L_{2h}, L_{2v} は, 分散面での転送行列

$$\begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & L_{2h} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{R} \tan \varepsilon_2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & R \sin \phi \\ -\frac{1}{R} \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{R} \tan \varepsilon_1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ x'_0 \end{pmatrix}, \quad (62)$$

と垂直面での転送行列

$$\begin{pmatrix} y \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & L_{2v} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{R} \tan \varepsilon_2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & R\phi \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{R} \tan \varepsilon_1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ y'_0 \end{pmatrix}, \quad (63)$$

のそれぞれで, $x = y = 0$ とおくと求まる. なお式(62)の x は 2.2 節のように中心軌道に沿って回転する座標系で考えている. 式(62), (63)のそれぞれ 5 つの転送行列は右から順に, 光源からプリズム入口までの自由空間, プリズム入口の漏れ出し場, プリズム内部, プリズム出口の漏れ出し場, プリズム出口から像までの自由空間の寄与を意味している. 計算結果はそれぞれ

$$\frac{L_{2h}}{R} = \left[\frac{1 - \left(\tan \varepsilon_1 + \frac{R}{L_1} \right) \cot \phi}{\tan \varepsilon_1 + \frac{R}{L_1} + \cot \phi} - \tan \varepsilon_2 \right]^{-1}, \quad (64)$$

$$\frac{L_{2v}}{R} = \left[\frac{\tan \varepsilon_1 - \frac{R}{L_1}}{1 - \phi \left(\tan \varepsilon_1 - \frac{R}{L_1} \right)} + \tan \varepsilon_2 \right]^{-1}, \quad (65)$$

となる. ここで特に, 二方向の集束作用の強さが一致し, エネルギーごとに一点集束が起こる $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ の組み合わせは, 条件 $L_{2h} = L_{2v}$ から

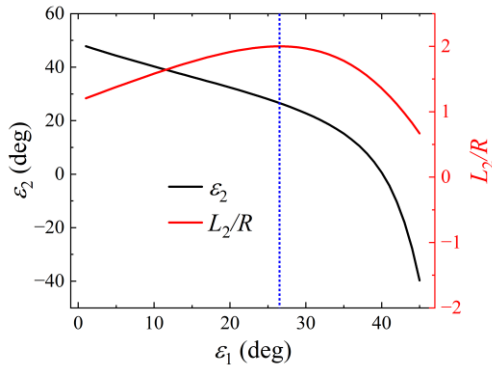


図 5: 二方向集束条件 ($L_{2h} = L_{2v}$). $R = 100$ mm, $\phi = 90$ 度, $L_1 = 200$ mm の条件でプリズム入口の傾斜角 ε_1 を変数として描いた. 黒線はプリズム出口の傾斜角 ε_2 , 赤線はプリズム出口から像面までの距離 $L_2 = L_{2h} = L_{2v}$. 青点線は L_2 が最大の条件 ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) を表す.

$$\tan \varepsilon_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1 - \left(\tan \varepsilon_1 + \frac{R}{L_1} \right) \cot \phi}{\tan \varepsilon_1 + \frac{R}{L_1} + \cot \phi} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{\tan \varepsilon_1 - \frac{R}{L_1}}{1 - \phi \left(\tan \varepsilon_1 - \frac{R}{L_1} \right)} \right], \quad (66)$$

と求まる. 図 5 に一例として $R = 100$ mm, $\phi = 90$ 度, $L_1 = 200$ mm としたときに二方向が同強度の集束を示す $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ の組とその際の L_2 ($= L_{2h} = L_{2v}$) を示した. 図中黒線で示した出口側の傾斜角 ε_2 は, 入口側の角度 ε_1 の増加によって減少している. これは, ε_1 が大きくなるほど入口側での集束(発散)作用が大きくなり, 出口側で要求される集束(発散)作用の効果が低下するためである. ε_1 が 40 度を超えると, 入口の集束作用が強すぎるため, 出口では発散 $\varepsilon_2 < 0$ の効果が必要となる. また, 赤線で示した L_2 は, おおよそ軌道半径 R の 1~2 倍の範囲にあり, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 26.6$ 度の条件(図中青点線)で最大値 $2R$ となる. この時, 入口出口の傾斜角が等しいだけでなく, $L_1 = L_2$ でもあるので光源側と像側の幾何学配置が完璧に対象になっている. 一方で, 結像面までの距離を小さくしたい場合は ε_1 と ε_2 の差を大きく取ればよいことが分かる.

3. 静磁場型エネルギー分析の数値評価

前節での解析的な議論は静磁場型エネルギー

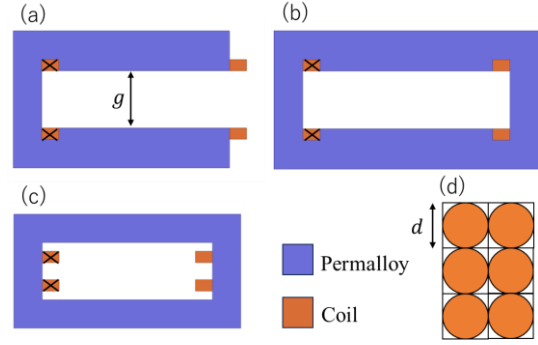


図 6: 代表的な電磁石の構造と断面図. (a)は C 型電磁石, (b)は H 型電磁石, (c)は窓枠型電磁石の断面図. (a)-(c)それぞれの図中において×は電流の方向が紙面手前, 無印は紙面奥であることを意味する. (d)コイルの断面とその面積の関係.

分析器のプリズムの設計指針を与えるが, 摂動展開などのいくつかの近似が用いられている. そこで本節では電子軌道シミュレーションを用いた磁場プリズムの評価例を紹介する. 本稿では, エネルギー数十 keV のパルス電子線を用いた固体や気体試料からのエネルギー損失の測定[10-15]を念頭に分析器の設計を行った. 目標とするエネルギー分解能は, パルス電子のエネルギー幅(ふつう 0.5 eV 程度)を分解でき, かつ, いくつかの振動状態(数百ミリ電子ボルト)を測定可能な値である. 電子顕微鏡用のエネルギー分析器においては, 様々な電子エネルギーに対応する必要があるため, 磁場源として磁場強度を電流値のみで制御可能な電磁石がよく用いられる. 以下ではまず, 代表的な電磁石の形状を紹介し, 磁束密度や一様性を議論する. 続いて 2.3 節で紹介した二方向集束型の磁場プリズムの 3 次元モデルに対して, 電子軌道シミュレーションを行った結果を示す. そして前節の基礎理論と電子軌道シミュレーションの結果の比較に基づきプリズムの性能を評価する. なお数値計算の詳細については補遺 A を参照されたい.

3.1 電磁石形状

磁場プリズムに用いる電磁石には C 型, H 型, 窓枠型などがある[1]. その断面図を図 6 に示した. 図の青い領域はヨーク, 橙の領域はコイルである. 電流は, 例えば図 6(a)の場合では, 左上と左下のコイルでは紙面手前に, 右上と右下のコイルでは奥向きに流れる. ヨークは我々の分析器ではパー

マロイ(比透磁率:60000)でできており、その閉じ込め効果によって、非磁性体を使った場合と比べて磁場の強度と一様性が高まる。C型(図6(a))は壁が完全に閉じられていないため、装置への組み込みが容易という利点がある(例:真空用配管の挿入)。一方で、閉じられていない壁(図では右側の壁)からの磁場漏洩が大きく、また、非対称な構造のため磁場の一様性はそこまで高くないと予想される。H型(図6(b))はC型の左右の壁を閉じた構造をしており、C型より磁場の一様性は高いと予想される。また、窓枠型(図6(c))も左右対称かつ磁場漏洩がない構造で磁場の一様性が高いと考えられる。2.1節で述べたように、数十 keV の電子線に対して 1 eV 程度の分解能を得るには磁場の一様性は 10^{-5} 程度以下に抑えることが望ましい。そこで、これら異なるタイプの電磁石で発生する磁場の性質を 2 次元モデルによる計算で検証した。

モデル計算にあたって必要な電流 I と巻き数 N は磁気回路の理論で知られる次式で求めた。

$$B = \mu_0 \frac{NI}{g}. \quad (67)$$

ここで μ_0 は真空の透磁率、 g は磁気回路のギャップ(図6(a)参照)である。また、 N 巻分のコイルの断面積 M は円形断面の銅線を使用する場合はその径によらずおよそ次式で見積もることができる。

$$M = \frac{4NI}{\pi X}. \quad (68)$$

ここで X は銅線の許容電流密度である。つまりコイルに流す必要がある電流値と銅線の許容電流密度から銅線の最低の直径は

$$d = 2 \sqrt{\frac{1}{\pi} \frac{I}{X}}, \quad (69)$$

となるが、実際にコイルを巻くときに最密充填ではなく図6(d)のような状況になると考え、銅線の実効断面積 d^2 に巻き数をかけたのが上式(68)である。平角線や四角型のホローコンダクターを使用した場合にもその断面積を用いて同様の議論が成立する。計算ではギャップ $g = 20 \text{ mm}$ で $E = 30 \text{ keV}$ の電子を中心軌道半径 $R = 100 \text{ mm}$ で偏向させる場合を想定した。必要な磁場は $B = 5.9 \text{ mT}$ 、必要なアンペアターン NI は約 $94 \text{ A} \cdot \text{turn}$ 、コイルの面積 d^2 は 48 mm^2 である。ただし、許容電

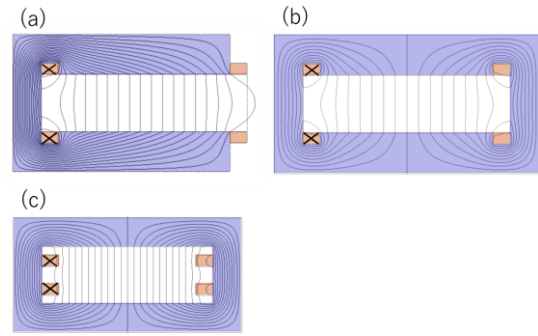


図 7: シミュレーションで得られた磁束線図。矢印は省略。それぞれ、(a)C型電磁石、(b)H型電磁石、(c)窓枠型電磁石。

流密度は 2.5 A/mm^2 とした[37]。また、コイルは図6の紙面と垂直な方向に無限に長いと仮定して磁場の計算を行った。図7に計算結果を磁束線として示した。上述したように図7(b)、(c)のH型と窓枠型では磁場が左右対称かつ磁場漏洩がないが、図7(a)のC型では磁場が非対称かつ図の右側の壁のない部分から磁場漏洩があることが分かる。磁場の一様性を定量的に比較するために、電磁石のギャップ中心の $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 領域において磁場の最大値を基準にとった相対的な差 $\Delta B/B$ を調べた。 $\Delta B/B$ の最大値はC型で 3×10^{-5} 、H型で 4×10^{-5} 、窓枠型で 7×10^{-7} となり、窓枠型が磁場の一様性の観点でC型、H型に対して10倍以上優れていることが確かめられた。また、電磁石中心での磁場の大きさはC型で 5.903 mT 、H型で 5.904 mT 、窓枠型で 5.905 mT であり、式(67)から予想される 5.906 mT をよく再現している。以上の結果をもとに窓枠型電磁石を採用して磁場型エネルギー分析器の設計を行うことにした。

3.2 電子軌道シミュレーション

ここからは電子軌道シミュレーションをもとにエネルギー分析器の性能を議論する。まず、磁場分布の計算に利用した二方向集束型分析器の2つの3次元モデルを図8に示す。これらは我々が独自に設計した分析器である。電磁石には窓枠型を採用し、コイルはパーマロイで囲まれたプリズム内側に位置する。ただし、分析器の入口および出口では、コイルが電子の軌道を妨害するのを防ぐ必要がある。そのため、コイルがパーマロイの外側に出て、迂回するように分析器の内側から外側へ、あるいはその逆方向へ繋がっている。中心軌

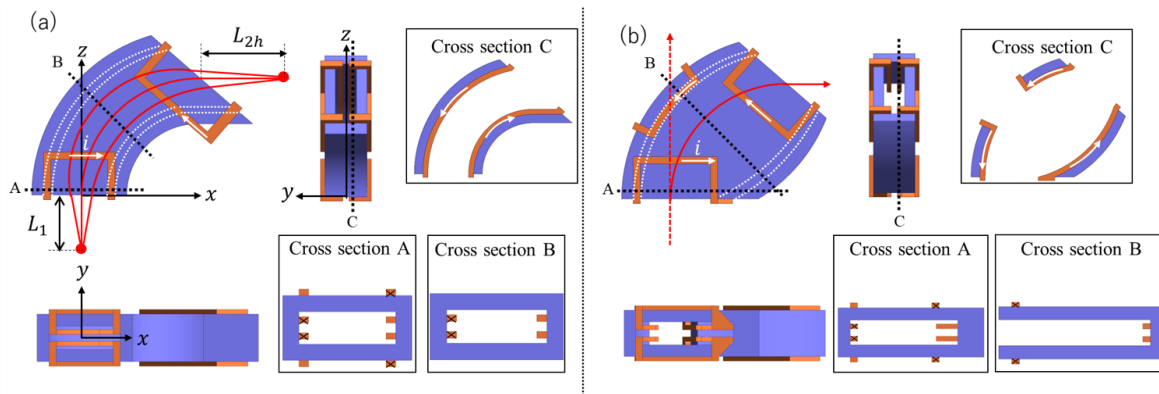


図 8: 磁場プリズムの 3 次元モデル. (a)は通常の窓枠型電磁石を採用した磁場プリズム, (b)は実用の観点から(a)を改造した磁場プリズム. 青色はヨーク, 橙色はコイルである. (a), (b)図中ともに, 上段左は y 軸方向から見た図, 上段中央は x 軸方向から見た図, 下段左は z 軸方向から見た図である. また, 3 つの断面図 A, B, C を合わせて示した. 断面図 C は, 上段左と同じく y 軸方向から見た図である. 図(a), (b)中の赤線は xz 面上での電子の軌跡を表し, (b)の赤点線は磁場を印加しない際の電子の軌跡である. また, 白矢印は電流の方向を示す. 像の位置 L_{2h} は(a)の通り, プリズム出口から定義する. また, (a), (b)上段左図中の白点線はプリズム内部でのコイル (断面図参照) の位置である.

道半径 $R = 100$ mm で分析器の入口, 出口の傾斜はそれぞれ $\varepsilon_1 = 0$ 度, $\varepsilon_2 = 49$ 度を選択した. この値は, 二方向集束を与える $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ の様々な組み合わせの中から (2.3 節参照), 像までの距離が短くなる組み合わせを選んだ. このとき近軸軌道方程式から予想される像面の位置は $L_2/R = 1.16$ である. コイルの構造は $y = 0$ 面で対称である. 図

8(a)は基本的な窓枠型電磁石による磁場プリズムである一方, 実用上の観点から 2 点改造したモデルが図 8(b)である. 1 点目はコイルを巻きやすくするために内側 (電子が曲がる側) のパーマロイ壁の曲率を図 8(a)に対して反対にしたこと, 2 点目は磁場をかけていないときに電子が直進できるように外側のパーマロイ壁に長方形の穴をあけたことである.

電子軌道シミュレーションを行うために両モデルに対して 3 次元磁場分布を計算した. 得られた磁場分布のうち, xz 面での磁場の y 成分の一様性を図 9 に示した. 図ではプリズムの中心 (赤点線で示した中心軌道上で $\phi = 45$ 度偏向した位置の点) での磁場強度を基準に一様性のパラメータ $\Delta B/B$ を計算し対数表示した. 図の濃い青色の領域が $\Delta B/B < 10^{-5}$ の磁場が極めて一様な領域である. 図 9 の(a), (b)は図 8 の(a), (b)に対応しており, 図の黒点線がパーマロイ (ヨーク) の内壁を表す. まず図 9(a)を見ると, 磁場の一様性がプリズム入口と出口に近づくにつれて徐々に低下していく様子が分かる. これは入口と出口で磁場の漏洩が起こっているからである. さらに図 9(b)ではパーマロイ外壁の穴付近や, 内壁の膨らみにかけて磁場の一様性が低下していることが分かる. 例えば, 中心軌道に沿って幅 4 mm, 偏向角 $\phi = 30$ -60度の領域で一様性を比較すると, (a)では 2.1×10^{-5} , (b)では 7.8×10^{-5} であり, (b)のほうが悪

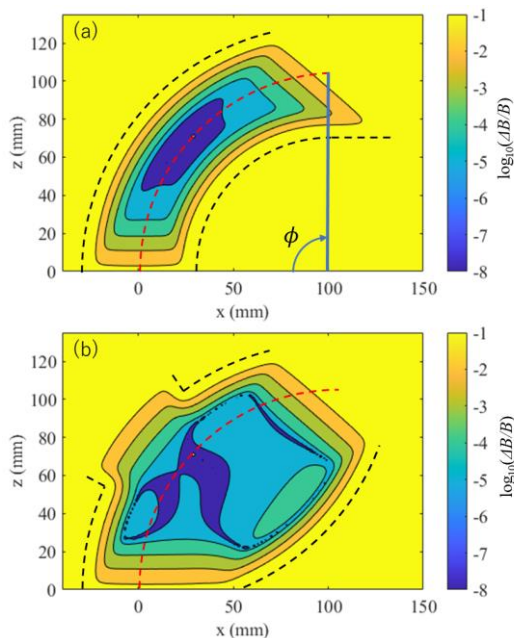


図 9: xz 面での磁場の y 成分の一様性. (a), (b) はそれぞれ図 8 の(a), (b)の磁場プリズムに対応する. 黒点線はヨークの内壁, 赤点線は中心軌道 (半径 100 mm). 色は基準点との磁場強度の違いを対数表示したもの.

表 1: 角度広がり 10 mrad を有する 30 keV 電子の軌道シミュレーションによる磁場プリズムの性能評価.

モデル	L_{2h} (mm)	L_{2v} (mm)	結像面での ビーム径 (μm)	結像面でのエ ネルギー分散 ($\mu\text{m}/\text{eV}$)	エネルギー 分解能 ΔE (eV)	エネルギー 分解能 $\frac{\Delta E}{E}$
図 8(a)	195	246	2.1	8	0.26	8.7×10^{-6}
図 8(b)	198	264	2.2	7.9	0.28	1.0×10^{-5}

いが 10^{-5} 台の一様性は保たれている. よって(b)のモデルのほうが(a)のモデルよりエネルギー分解能が少しだけ悪いことが予想される.

これら磁場プリズムの性能を電子軌道シミュレーションで評価した結果を表 1 にまとめた. 電子軌道は, それぞれのモデルの 3 次元磁場を用いて, 電子の運動方程式(21)を数値的に解いて求めた(詳細は補遺 A 参照). 特に説明がない限り, 中心エネルギー $E_0 = 30 \text{ keV}$, xz 面内での初期角度広がり(FWHM) 10 mrad, 点光源(つまり, 初期位置の広がり無し)を仮定し, 光源から分析器までの距離 $L_1 = 200 \text{ mm}$ で計算した. エネルギー分散面での像の位置 L_{2h} とその垂直面での像の位置 L_{2v} は 2.3 節の定義通り, プリズムの出口からの距離である. シミュレーションで得られた L_{2h} はおよそ 200 mm, L_{2v} はおよそ 250 mm である. L_{2v} は xz 面内での初期角度広がり 0 mrad, yz 面内での初期角度広がり 10 mrad の条件で計算した. 両者とも近軸軌道方程式から予想される 116 mm より長く, また, L_{2h} と L_{2v} の値は近いものの一致はしていない. これは一様な磁場を仮定している近軸軌道方程式と実際の磁場を用いた電子軌道シミュレーションの差が現れていると考えられる(補遺

B に詳細な議論を記した).

y 方向の集束の様子を見るために, 図 10 に図 8(b)のモデルで計算した電子軌道の y 方向成分を中心軌道に沿ってプロットした図を示した. ここでは y 方向の初期角度 $\beta = 0, \pm 2.5, \pm 5 \text{ mrad}$ の 5 本の軌道のみを示している. プリズムの入口側の傾斜角は $\varepsilon_1 = 0$ 度なので入口では何も作用が働かず, 出口側のみで y 方向の集束作用が働いていることが分かる. y 軸方向に集束力をもたらす漏れ出し場は磁極に近いほど強く, 中心軌道付近では 0 となり, その結果, y 方向の集束が誘起されている. L_{2h} と L_{2v} を厳密に一致させるには, 今のモデルでは ε_1 と ε_2 を増加させる方向に微調整すればよいが, 本稿ではこれ以上立ち入らず, ここからは $x = L_{2h}$ の面, つまりエネルギー方向で集束が起る面を結像面と定義し議論を進める. 結像面でのビーム径 Δz は像の大きさの半値全幅(FWHM)で, エネルギー分解能 ΔE はそれをエネルギー分散の値で割って求めた. エネルギー分散は入射角度広がりを見捨てた($\alpha = 0$)条件で, 中心エネルギーと, それより $\pm 1 \text{ eV}$ だけエネルギーが変化した電子の軌道を計算し, 結像面での位置のずれを平均することで求めた. 得られたエネルギー分解能(FWHM)は図 8(a)の分析器で 0.26 eV, (b)で 0.28 eV であり, (b)のほうがわずかに分解能が悪いがその差は小さく, どちらの形状の分析器でも, 像の位置やエネルギー分解能は同程度であることが分かった. 更に, エネルギー分解能の入射エネルギー依存性を調べた結果が図 11 である. 計算は先に述べた計算条件から中心エネルギー E_0 のみを変えて行った. 黒線はエネルギー分解能を示し, 低い入射電子エネルギーほど高いエネルギー分解能を与えることが分かる. その一方で, 赤線で示す分解能を入射電子エネルギーで割って規格化した $\Delta E/E$ は, 入射エネルギーに依らず分析器固有の値となった. 10~40 keV

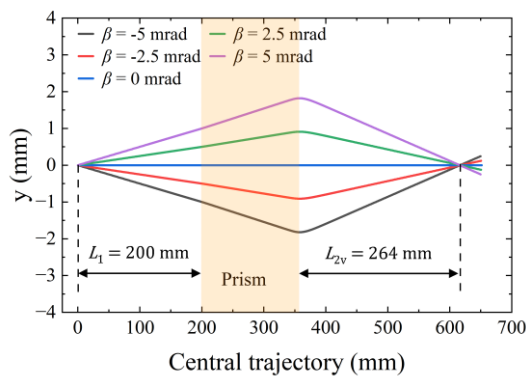


図 10: 電子軌道の y 成分の変化. β は yz 面内での初期角度であり, 中心軌道に沿ってプロットした. 黄色の領域がプリズムである.

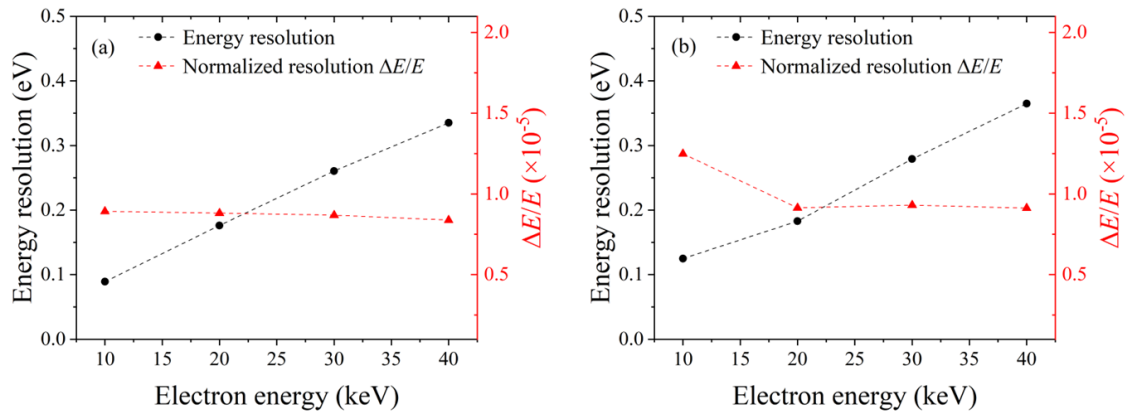


図 11: エネルギー分解能の入射電子エネルギー依存性. (a), (b)はそれぞれ図 8 の(a), (b)のモデルに対応. 黒線は, エネルギー分解能の絶対値を, 赤線は入射エネルギーで規格化した分解能を示す.

の結果を平均すると(a)のモデルでは 8.7×10^{-6} , (b)のモデルでは 1.0×10^{-5} である. これらの分解能を決めている因子については, 次節で議論する.

3.3 エネルギー分解能についての考察

上述のエネルギー分析器において, 分解能を制限している要因はエネルギー分散面での結像における初期角度広がりによる収差であり, 同一のエネルギーを有する電子の軌道が結像面上で一点に集束せず, 有限のサイズを有する像となっている. 図 12 に図 8(b)のモデルで計算した電子軌道の像付近での拡大図を示す. この図では簡単のため xz 面内での初期角度 $\alpha = 0, \pm 2.5, \pm 5$ mrad の 5 本の軌道のみを示している. 初期角度により中心軌道($\alpha = 0$ の軌道)と交わる位置が異なるため, 一点で交わらず像が有限の大きさになっていることが分かる. 例えば, $\alpha = +2.5$ mrad の軌道(緑)は, $\alpha = 0$ の軌道(青)と $x = 298.38$ mm で交差するのに対して, $\alpha = -2.5$ mrad の軌道(赤)は $x = 297.42$ mm で交差している. 2.1 節で議論した通り, 一様磁場下では α の 1 次までは収差を与えない. したがって, ここで観測された収差は α の 2 次以上の効果あるいは磁場の非一様性によるものと考えられる. 例えば, 2.1 節の式(9)で, $R = 100$ mm, $L_1 = 200$ mm, $\alpha = 5$ mrad とし得られる像の大きさは $5.6 \mu\text{m}$ であり, シミュレーションで得られた大きさ $2.2 \mu\text{m}$ と大きく違うため, α に対する 2 次の影響が収差の主たる要因の一つであることが分かる. $\Delta E/E = 1.0 \times 10^{-5}$ を

超えるエネルギー分解能を得るためには収差を補正する必要があり, 近年の電子顕微鏡で用いられる高分解能磁場型エネルギー分析器は収差補正技術を必ず組み込んでいるようである. これについては第 4 節で触れる.

以上のエネルギー分解能の評価は, 点光源を仮定して行われた. つまり, 初期角度の広がりのみを考慮した. また, 分析器は光源に対して理想

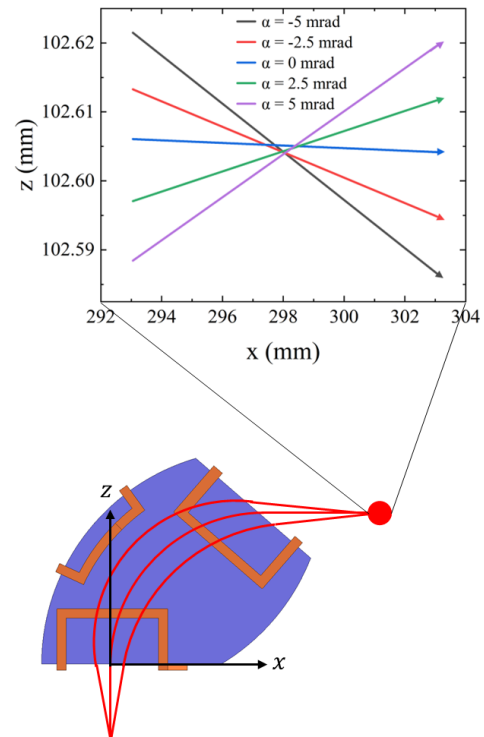


図 12: 結像面付近での xz 面上の電子軌道の拡大図. 異なる色の軌道は, 異なる xz 上での入射角の軌道を示す.

的な位置や角度に設置されていると仮定している。しかしながら実験では、光源のサイズは有限であり、かつ、光源に対して分析器の位置や角度を完全に調整するのは不可能である。こうした非理想的な要因は像の位置やサイズを変化させ、エネルギー分解能の低下をもたらす。詳細な議論を補遺 C に譲り、結論のみ示すと、1 eV 以下のエネルギー分解能を実現するには、 x 軸方向の光源サイズを小さく(おおよそ数 μm 以下に)し、かつ、プリズムに対するビームの入射角度を数 mrad の精度で制御することが重要である。光源のサイズについては、 x 方向の影響が、 y, z 方向に比べて 3 桁ほど大きい。固体試料でも気体試料でも、 x 方向の光源サイズは、電子線の大きさで主に決まるが、試料上で電子線を数 μm 程度に集束させることは、電子顕微鏡でオングストローム以下の電子線が得られていることを勘案すると、技術的には困難ではない。また、光源サイズに関連して、実験中に光源が x 方向に時刻変化しないように注意する必要がある。ビームの入射角度のずれについては、静電場あるいは静磁場の偏向器を分析器の前に設置することで補正できる。

4. まとめ

本稿では静磁場型電子エネルギー分析器の基礎理論と電子軌道シミュレーションに基づく設計例を紹介した。基礎理論としては、一様磁場中での電子運動の幾何学的考察に基づき、90 度偏向型磁場プリズムの集束作用と分散作用の大きさを評価し、エネルギー分解能などの基本的な性質を議論した。さらに、近軸軌道方程式の導出および転送行列による解析法を紹介し、出入口での漏れ出し磁場を利用した二方向集束型のプリズムについての解析例を示した。電子軌道シミュレーションでは、窓枠型電磁石を採用した二方向集束型磁場プリズムの 3 次元モデルに対して性能を評価した。点光源を仮定し、初期角度広がり 10 mrad (FWHM) の条件では、30 keV 電子線に対してエネルギー分解能 0.28 eV で 10 keV から 40 keV にわたる電子線に対して $\Delta E/E = 1.0 \times 10^{-5}$ 程度の性能が見込まれることが分かった。さらに、光源(電子源)の位置広がりや、電子線のプリズムへの入射角度の変化による像の位置や大きさの

変化を電子軌道シミュレーションで求め、基礎理論との比較によって考察し、高いエネルギー分解能を得るための条件を導いた。

本稿で議論した分析器の分解能 $\Delta E/E = 1.0 \times 10^{-5}$ は、エネルギー数十 keV 電子線を用いて物質の電子状態や多くの振動状態を観測するのに十分である。また、可視光の光子エネルギー(1~2 eV)に相当するエネルギー変化を捉えるのにも十分であり、電子と光の相互作用の研究[11-14]にも利用できる。その一方で、更に高いエネルギー分解能を得る必要がある場合には[38-40]、収差による像のぼやけを低減させる必要がある(と共に、入射電子のエネルギー分布幅も単色器を使って低減させる必要がある)。例えば、多極子レンズの使用や、磁場プリズム自体の形状を工夫することで角度広がりによる収差を補正することが可能である。具体的には、2 次と 3 次の収差(電子軌道を x'_0, y'_0 で展開した際の 2 次と 3 次の項)は磁場プリズムの入口、出口に曲率をつけることで補正できるため、プリズム形状を工夫することで対応することが可能である[1]。敢えて非一様な磁場をプリズム内に発生させる事で収差を低減できる場合もある[33]。あるいは、 $2N$ 個の極をもった多極子レンズを用いることで $N - 1$ 次の収差を補正することが可能であるので[41]、2 次、3 次の収差やさらに高次の収差を補正するには目的の次数に応じた多極子レンズを用いればよい。また、本稿では議論しなかったが、一般的には検出器の位置分解能もエネルギー分解能を制限する要因であり、電子顕微鏡用の分析器の多くではエネルギー分散面(結像面)に検出器を置くのではなく、分散面上の像を磁場レンズを用いて検出器上に拡大投影して検出している。これらの分解能を向上させる付加的な技術については、別の機会に解説したい。

謝辞

本論文の執筆の機会を与えて下さった編集委員の皆様には感謝する。本研究は、国立研究開発法人理化学研究所の基礎科学特別研究員制度、JST ACT-X JPMJAX21AO, JST 創発的研究支援事業、MEXT/JSPS 科研費 JP21K21344, Gordon and Betty Moore Foundation, 山田科学振興財団、

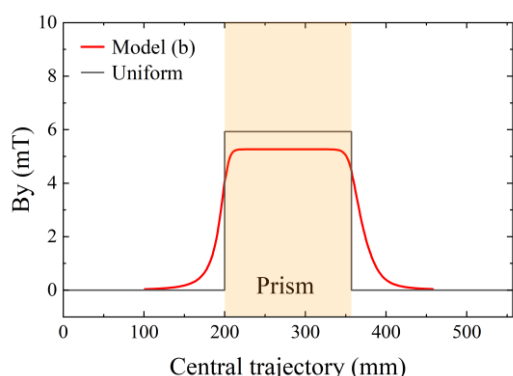


図 13: 中心軌道に沿った磁場の y 成分の分布. 赤線が 3.2 節のモデル(b)で得られた分布. 黒線が近軸理論で想定している一様な磁場分布. それぞれの磁場分布は 30 keV の電子が 90 度偏向するように規格化してある. 黄色の領域がプリズムである.

風戸研究奨励会, 光科学技術研究振興財団の支援のもと行われた.

補遺 A 数値計算の詳細

本稿での磁場計算にはムラタソフトウェア株式会社の Femtet を用いた. 磁場は, 平均メッシュサイズ 1 mm の条件で有限要素法を用いて計算した. 電子の軌道は, 運動方程式(21)を 4 次の Runge-Kutta 法で数値的に解いて求めた. 軌道計算の際の磁場は, Femtet で求めた 3 次元メッシュ (1 mm 角) 上の磁場の値をもとに, 軌道上の各点での値を内挿で求めた. 数値計算の時間間隔は $\Delta t = 10^3$ a.u. $\cong 24$ fs であり, 計算結果が集束することを確認している. また, 計算コストを削減するため, プリズム内での磁場強度の最大値に対して 1%以下の磁場強度の領域では軌道を直線で近似した. この近似によって分解能の議論に影響が出ないことを確認した.

補遺 B 漏れ出し場による像位置の変化

3.2 節において電子軌道シミュレーションで得られた像の位置 L_{2h} が近軸軌道方程式から予想される値よりも大きくなったが, その原因として考えられるのはプリズム外への磁場の漏れ出しである. 3.2 節のモデル(b)で得られた磁場の y 成分を中心軌道に沿ってプロットしたものが図 13 の赤線である. ここで中心軌道の原点は電子軌道シミュレ

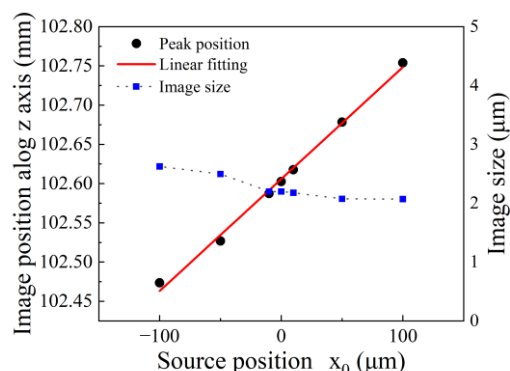


図 14: 光源位置が x 軸方向に変化した際のエネルギー分散面内での像位置 (黒丸) と大きさ (青四角) の変化.

ーションにおける光源の位置 ($L_1 = 200$ mm) である. この磁場分布はプリズムの出入口で漏れ出しが存在する一方で, 2.2-3 節の近軸軌道方程式ではプリズム入口 (出口) で磁場の漏れ出しがなく矩形関数のように立ちあがる (立ち下がる) と仮定している (黒線). それぞれの磁場の絶対強度は 30 keV の電子を 90 度偏向させる条件で与えられ, 漏れ出し磁場があると, プリズム外の漏れ出し場によっても電子の偏向が起こるので, プリズム内での磁場強度は小さくなる. 2.1 節の式(14)から磁場が小さくなると軌道半径が大きくなり, それによって式(8)から L_{2h} が大きくなることが予想される.

この考えを検証するために, 単純な系で軌道の数値シミュレーションを行った. 磁場として, $B_x = B_z = 0$, B_y は一様に図 13 の分布をしていると仮定した. まず, 漏れ出しのない黒線の磁場分布の場合は $L_{2h} = 50$ mm が得られ, これは式(7)において $R = 100$ mm, $L_1 = 200$ mm とおいて得られる値と一致している. これは我々の数値シミュレーションと 2.1 節の解析的な議論に矛盾が無いことを示している. 一方で漏れ出し場が存在する場合には予想の通り大きな L_{2h} の値が得られた. 具体的には, $L_{2h} = 85$ mm が得られ, L_{2h} が約 1.7 倍大きくなった. 3.2 節の実際の電子軌道シミュレーションでも近軸軌道方程式から予想される焦点距離に対して L_{2h} が約 1.7 倍と同程度大きい. したがって, L_{2h} が 2.3 節の予想よりも大きくなった原因は, 漏れ出し磁場が存在すると, 90 度の偏向に必

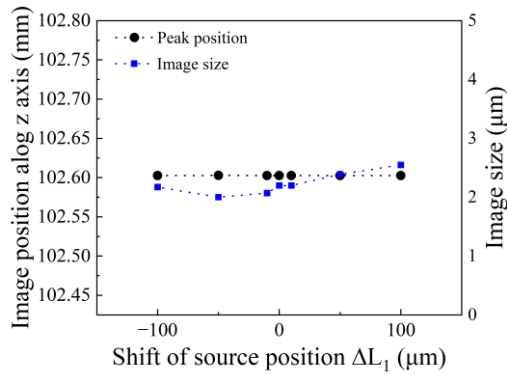


図 15: 光源位置が z 軸方向に変化した際のエネルギー分散面内の像位置 (黒丸) と大きさ (青四角) の変化。

要なプリズム内磁場強度が一様な場合よりも小さいからであると考えられる。

補遺 C 電子線の入射条件の像への影響

ここでは、電子軌道シミュレーションと 2 節の基礎理論を用いて、電子線の初期条件がエネルギー分析に及ぼす影響を調べる。具体的には電子線の光源の位置や広がり、入射角度の偏りといった条件がエネルギー分解能 (像の大きさ) や像の位置にどのような影響を及ぼすかを考察し、実験を行う上で必要な工夫を検討する。シミュレーションには図 8(b) の磁場プリズムを用いた。

まず、光源の位置が分析器に対して移動したり、広がったりする影響を評価する。図 14 に光源が x 軸方向 (x, y, z の定義については図 12 を参照, y 軸は紙面手前を向いている) に x_0 だけ移動した際の像の大きさ (青四角) と中心位置 (黒丸) の変化を示した。2.1 節の幾何学的考察から得られる式 (10) から予想されるように x_0 の変化に対してほぼ線形に像の中心位置が変化していることが確かめられた。一方で像の大きさはほとんど変化しない。したがって、 x 軸方向に光源の位置が変化すると像の中心位置が移動するものの、分解能は低下しない。その一方で、 x 軸方向に光源が広がると、その広がりに比例して顕著な分解能の低下が生じる。 x_0 の変化量に対する像の中心位置の変化量は線形フィッティングによると約 1.4 倍であり、式 (10) が示唆する $R/L_1 = 0.5$ と大きく矛盾しない。エネルギー分散の大きさ $7.9 \text{ eV}/\mu\text{m}$ を考慮すると、エネルギー分解能 $\Delta E/E = 1.0 \times 10^{-5}$ を得るためには、像の大きさを数 μm 以下にする必要があり、そのためには x 軸方向の光源の分布幅も数 μm

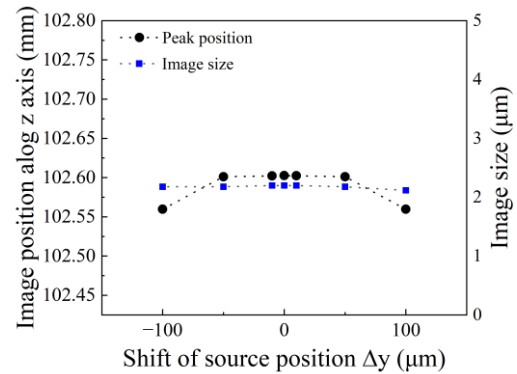


図 16: 光源位置が y 軸方向に変化した際のエネルギー分散面内の像位置 (黒丸) と大きさ (青四角) の変化。

に抑える必要がある。次に z 方向について考える。図 15 に光源位置の z 軸方向への変化 ΔL_1 に対する像の大きさと中心位置の変化を示した。 $\Delta L_1 = \pm 100 \mu\text{m}$ 程度のずれでは像の大きさ、中心位置ともにほとんど変化していないことが分かる。これは 2.2 節でみたように (式 (11)) ΔL_1 の変化量に対する像の大きさの変化量の係数には入射角 α (ここでは 5 mrad) がかかっており、 x 方向と比較してその影響が 10^{-3} 程度である事に由来する。したがって、 z 方向の光源の位置のずれや分布がエネルギー分解能に与える影響は x 方向と比べて無視できる。次に y 方向について考える。図 16 に光源位置の y 軸方向への変化 Δy に対する像の大きさと中心位置の変化を示した。ここで示す中心位置は z 方向 (エネルギー分散方向) の位置であり、 y 方向で無いことに注意されたい。 z 軸方向の場合と同様に z 方向の像の大きさ、中心位置ともにほとんど変化していない。これは、 $\Delta y = \pm 100 \mu\text{m}$ 程度の範囲では y 軸方向の磁場の一様性が十分保たれておりプリズムの性能は変わらないことを意味している。

次に、分析器に対する電子の入射角度の平均が変化、つまり、偏りが生じた場合の影響を調べる。これは分析器の設置角度が理想の条件から外れた場合にも対応している。図 17 に入射電子線が xz 面上で偏った方向に出射されときのエネルギー分散方向の像への影響を示した。ここでは角度広がり 10 mrad (FWHM) に保ったまま、全体の角度を $\alpha_{0,xz}$ だけ傾けた。プラスの値は x 軸の正の方向へ、マイナスの値は x 軸の負の方向への変化を表す。図 17 の結果は、像の中心位置 (黒丸)

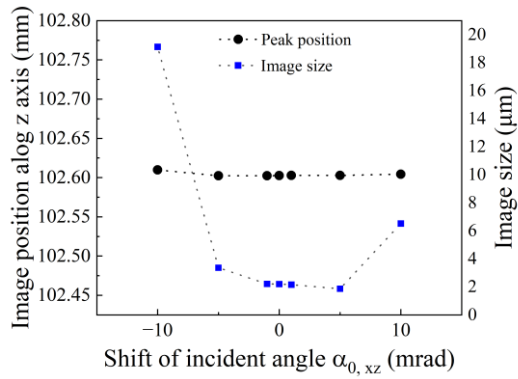


図 17: 電子線の入射角が xz 面内で全体的に変化した際の、エネルギー分散面内での像位置 (黒丸) と大きさ (青四角) の変化. 角度広がり は 10 mrad (FWHM) を保ったまま、全体的に $\alpha_{0,xz}$ だけ傾けた.

はほぼ変わらないことを示している. 像の大きさ (青四角) は $\alpha_{0,xz} = \pm 5 \text{ mrad}$ まではほとんど変化しない一方で $\alpha_{0,xz} = \pm 10 \text{ mrad}$ 付近で急に像が大きくなるのが分かった. これは、入射角度の偏りが、 $x > 0$ あるいは $x < 0$ の片側における入射角度分布を実効的に大きくしていると考えerことで理解できる. 2.1 節でみたように角度広がり α による像のぼけは 2 次以上の効果である (式(9)). したがって、入射角度のずれ $\alpha_{0,xz}$ に対して非線形な振る舞いを示す. また、図 18 には、入射電子線の方法が yz 面上で傾いたときの像への影響を示した. ここでも角度広がり は 10 mrad (FWHM) に保ったまま、全体の角度 $\alpha_{0,yz}$ だけ傾けた. プラスの値は y 軸の正の方向へ、マイナスの値は y 軸の負の方向への変化を表す. 像の大きさが入射角度のずれ $\alpha_{0,yz}$ に対して非線形なふるまいを示しているが、 xz 面内の角度のずれと比較するとその効果は数倍小さい. また、入射角度のずれが大きくなるほど、像の位置が z 軸の負の方向に移動しているのが分かる. これは単色の電子線を考えているため、電子の y 方向の速度が増加するにしたがって xz 面での速度成分が減少することに起因する. つまり、式(14)の関係において z 方向の運動量 p が減少したため、軌道半径 R が減少し像の位置が z 軸の負の方向にずれたのである.

これらの結果より、高いエネルギー分解能を実現するには、 x 軸方向の光源サイズを小さく (およそ数 μm 以下に) し、かつ、ビームの入射角度を

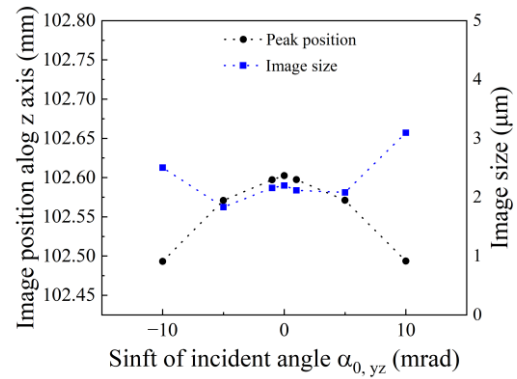


図 18: 電子線の入射角が y 方向に全体的に変化した際の、エネルギー分散面内での像位置 (黒丸) と大きさ (青四角) の変化. xz 面内の角度広がり は 10 mrad (FWHM) を保ったまま、全体的に $\alpha_{0,yz}$ だけ傾けた.

数 mrad の精度で制御することが重要である. 光源サイズについては、角度広がり α と強く関連するため、最適な α を実験条件を基に決定する必要がある. 例えば、電子線を静磁場レンズによって 1 点に集束させ、エネルギー分析器のための光源とする場合、レンズの開口数と球面収差という共に α に依存する 2 つの要因が光源サイズに大きな影響を与える. また、 α が大きくなると (高次の収差を補正しない限り)、 α の 2 次以上の効果によって分析器自体の分解能の低下を招く効果も生じる. 以上の結果と考察をもとに、3.3 節で高いエネルギー分解能を得るための条件や工夫について議論を行った.

参考文献

- [1] R. F. Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 3rd" Springer, New York, (2011).
- [2] K. Kimoto et al., Nature **450**, 702 (2007).
- [3] D. A. Muller et al., Science **319**, 1073 (2008).
- [4] M. Vos, Phys. Rev. A **65**, 012703 (2001).
- [5] M. Yamazaki et al., J. Phys. B **52**, 65205 (2019).
- [6] Y. Tachibana et al., Phys. Rev. A **105**, 052813 (2022).
- [7] Y. Onitsuka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 19716 (2022).
- [8] Y. Tachibana et al., Phys. Chem. Chem. Phys.

- 25**, 6653 (2023).
- [9] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [10] M. Yamazaki et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 103005 (2015).
- [11] B. Barwick et al., *Nature* **462**, 902 (2009).
- [12] R. Kanya et al., *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123105 (2011).
- [13] A. Feist, *Nature* **521**, 200 (2015).
- [14] R. Shiloh et al., *Phys. Rev. Lett.* **128**, 235301 (2022).
- [15] Y. Morimoto, *Microscopy* **72(1)**, 2 (2023).
- [16] J. Bonfert et al., *J. Phys. B* **24**, 1423 (1991).
- [17] H. R. J. Walters et al., *Z. Phys. D* **23**, 353 (1992).
- [18] 裏克己, “電子・イオンビーム光学” 共立出版 (1994).
- [19] 日本化学会編, “物質の構造 II 分光 下” 丸善出版 (2005).
- [20] J. H. Moore et al., “Building Scientific Apparatus, 5th” Cambridge University Press, Cambridge, (2009).
- [21] R. E. Kennerly, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1682 (1977).
- [22] A. Kothe et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 023106 (2013).
- [23] A. Gliserin et al., *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 033302 (2016).
- [24] K. G. Steffen, “High energy beam optics” Interscience Publishers, New York, (1965).
- [25] E. Rudberg, *Proc. R. Soc. Lond. A* **127**, 111 (1930).
- [26] M. Cotte, *Ann. Physique* **10**, 333 (1938).
- [27] S. Penner, *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 150 (1961).
- [28] K. L. Brown, SLAC Report 75 (1982).
- [29] H. A. Enge, “Deflecting magnets. In Focusing of Charged Particles, v2” Academic Press, New York, (1967).
- [30] J. J. Livingood, “The Optics of Dipole Magnets” Academic Press, New York, (1969).
- [31] D. B. Wittry, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **2**, 1757 (1969).
- [32] O. L. Krivanek et al., *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2**, 315 (1991).
- [33] A. Gubbens et al., *Ultramicroscopy* **110**, 962 (2010).
- [34] 大柳 宏之, “シンクロトロン放射光の基礎” 丸善出版 (1996).
- [35] 斎藤誠, *J. Surf. Ana.* **11(2)**, 91 (2004).
- [36] M. Reiser, “Theory and Design of Charged Particle Beams” WILEY, Weinheim, (2008).
- [37] <https://shop.oyaide.com/products/p-1112.html>
- [38] O. L. Krivanek et al., *Nature* **514**, 209 (2014).
- [39] F. S. Hage et al., *Science* **367**, 1124 (2020).
- [40] M. Xu et al., *Nat. Mater.* **22**, 612 (2023).
- [41] T. T. Tang, “Design of an electron spectrometer for scanning transmission electron microscope (STEM). In Scanning Electron Microscopy” SEM Inc., Chicago, Part1, 39 (1982).

超流動ヘリウム液滴を用いた低温分子イオン分光

井口有紗^{1,2*}, 久間晋²¹ 東京都立大学理学研究科物理学専攻 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1² 理化学研究所東原子分子物理研究室 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

arisa.iguchi@riken.jp

令和 6 年 4 月 19 日原稿受付

温度 1 K 以下の低温分子の高分解能な分光法として、摂動が小さく等方的な ^4He の極低温環境に分子を捕捉する、超流動ヘリウムナノ液滴を用いる手法がある。内包された中性分子は液滴温度 0.37 K に冷却され、孤立気相分子に近い振る舞いをし、He の電子衝撃イオン化と電荷移行反応によって効率的にイオン化される。近年、液滴温度に冷却された分子イオンの質量選択的な赤外振動分光が可能になり、気相では観測できなかった水二量体イオンの準安定状態の分光観測に成功した。本稿ではヘリウム液滴による低温分子イオン分光の詳細と、液滴の内包分子を急冷する特徴によって得られた分子イオンの準安定状態の観測について解説する。

1. はじめに

温度 10 K 以下に冷却された分子イオンを生成・分光する手法は、超音速ジェット冷却法やイオントラップ、蓄積リングなどを用いて孤立気相分子そのものを観測する手法だけでなく、希ガス等の不活性分子を利用する手法も古くから用いられてきた。気相の場合は単分子の不活性ガスをタグとして結合させ、主イオンの光励起に伴いタグ分子が解離することを利用して主イオンのスペクトルを測定するタギング法 [1–4]、バルクの場合は不活性なバルク内に標的分子を内包させることで単離した状態で分光するマトリクス単離法 [5, 6] が知られている。タギング法は分子イオンの高感度検出が可能である一方、不活性分子の結合位置を制御できないため、対象分子との結合位置により構造異性体が生成される。また、低温マトリクス単離法は分子種に依らず基底状態に近い振動状態を実現できるものの、マトリクス媒質との相互作用があるため、希ガスの場合でもそれによる

分子の内部状態への摂動を無視できない場合も多い。

これら不活性分子を用いた手法の短所を克服する新たな手法として、1990 年代に開発された超流動ヘリウム液滴を利用するアプローチ [7–9] がある。極低温のヘリウムは超流動という特殊な液相を持ち、これを有限サイズの分光溶媒（液滴）として用いることで、液滴に内包された中性分子・分子イオンは孤立気相分子のように振る舞い、高分解能な分光が可能になった。本解説では、気相では得られなかった水二量体イオンの準安定構造の観測を例に、超流動ヘリウム液滴の性質と分光手法について紹介する。なお、超流動ヘリウム液滴についての総説 [10, 11] や書籍 [12] に、より詳細な性質や実験例について記載されている。

2. 超流動ヘリウム液滴とは

ヘリウムは常圧で固体にならない唯一の元素であり、反応性が低く安定な希ガスの中でも分子間相互作用が最も小さい単原子分子である。常圧の ^4He は温度 4.2 K で通常の液体（常流

* 現所属：北海道大学低温科学研究所
連絡先：aiguchi@lowtem.hokudai.ac.jp

動)になる。さらに 2.17 K まで温度が下がると超流動液体 (superfluid) に転移する [13]。バルクの液体ヘリウムは超流動性を持つことで粘性が $1/10^6$ に低下するほか、熱伝導率はおおよそ 10^7 倍に上昇する。また、系の不均一性が小さく、紫外～近赤外光に対して透明である。これらの特徴から、超流動ヘリウムは理想的な分光溶媒である。しかしながらバルクヘリウム中では内包させた分子がクラスターになってしまい単離が困難であるため、実験においては一般的に超流動ヘリウムナノ液滴 (superfluid helium nanodroplets, 多くの場合 HND と略される) が用いられる。

2.1 超流動ヘリウム液滴の性質

ヘリウム液滴は高圧ヘリウムガスを低温ノズルから真空中に噴射することで生成される。このときヘリウムは断熱膨張しながら凝集し液滴となる。単位液滴あたりの ^4He 数はノズル温度とよどみ圧によっておおよそ $10^3\text{--}8$ 個の範囲で容易に調整でき、直径は数十ナノメートルから数ミクロンである。ヘリウム液滴は球ではなく偏長または偏平コマ状の回転楕円体である [14]。

ヘリウム液滴はバルクのような超流動性を有しているが、液滴においては微視的超流動 (microscopic superfluid) と呼ばれている。 ^4He はおおよそ 60 個で超流動性を発現することが、中性分子を内包した ^3He の液滴内部へ ^4He を導入し、回転スペクトルを気相分子と比較する赤外分光実験によって明らかになっている [15]。また、 He 個数 $\sim 10^8$ 、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の巨大なヘリウム液滴の内部 [16,17] ではバルク [18] と同様に、巨視的波動関数の存在を裏付ける量子渦が確認されている。

生成された液滴の内部は表面のヘリウムを蒸発させることで冷却される。 ^4He 液滴ではマイクロ秒オーダーで 0.37 K まで達することが、理論計算 [19] と中性分子の赤外振動回転スペクトルの帰属 [9] によって明らかになっている。なお、ボース粒子である ^4He はボース・アイン

シュタイン凝縮 (BEC) によって 2.17 K で超流動性を発現する [20,21]。一方 ^3He はフェルミ粒子であり、3 mK まで冷却してようやく擬ボース粒子として振る舞い、超流動性を持つようになる。 ^3He 液滴は蒸発熱と内部エネルギーのバランスから ^4He 液滴より低い温度まで冷却されるものの、その到達温度は 0.15 K であることから [19]、 ^3He 液滴は超流動ではない。そのため、超流動ヘリウム液滴実験では ^4He のみで構成された液滴が用いられる。

ヘリウム液滴装置はノズル以外は室温である。液滴は透明であるため熱輻射による温度上昇は起こらない。内部に分子を捕捉した場合であっても、典型的な飛行時間である数ミリ秒内における室温からの輻射による分子の励起確率は数 % 以下のため、熱輻射による液滴の温度上昇は無視できる。また、仮に励起された場合でも $\sim 10^2$ 個のヘリウム原子の蒸発によって再び温度 0.37 K が実現される。

ヘリウム液滴はノズル温度 8 K 以下 (ノズル圧力 2 MPa 時) で急激に液滴サイズが上昇することが知られている [22,23]。これはこの温度領域ではノズルからの噴射直後に、液相ヘリウムによる液滴生成が起こるためである。ノズル温度 4.2 K 以下になると液滴サイズは 10^{10} 個に達する [24]。

また、ヘリウム液滴はフィラメントからの熱電子との衝突によって電子衝撃イオン化することができる。このとき液滴表面のヘリウムがイオン化され、電子エネルギーに依存して He^+ [22,23,25–28] または負電荷 He^{*-} [25,29–31] が生成される。電荷間の反発に対してサイズが十分な液滴は 2 個以上を持つことができ、 10^{10} 個の ^4He で構成された液滴は +55 個になることが実験で確認されている [32]。

2.2 分子の捕捉と内包

超流動ヘリウム液滴が優れた分光溶媒である理由として、上述したヘリウムと超流動の性質に加え、ほとんどの気相分子を温度 0.37 K の環境に単離できる点が挙げられる。液滴と衝突

した分子は化学ポテンシャルの安定性から液滴内部へ侵入し、衝突による余剰エネルギーが周囲のヘリウムに散逸することで、液滴生成時と同様に短時間で 0.37 K まで冷却される。このとき、液滴ビームが分子を拾う様子から、衝突による分子捕捉過程はピックアップと呼ばれている。

対象分子が常温で固体の場合はヒーターを巻いたピックアップ（分子捕捉）セルを真空中に設置し、加熱によって固体試料を昇華させるが、気体や液体の場合は真空ガスラインからピックアップチェンバー全体へ気相分子を導入する手法が一般的である。イオントラップ等で生成した分子イオンを中性のヘリウム液滴に捕捉させる手法も存在する [33,34] が、分子イオンはチェンバー内の数密度が中性分子より遥かに低いため、効率的にピックアップすることは難しい。したがって、ヘリウム液滴に内包された分子イオンの分光実験においては、中性の液滴に中性分子を捕捉させた後にイオン化する手法が採用される [35]。また、荷電液滴に中性分子を捕捉させることでイオン化する手法も用いられている [36,37]。この場合は分子を内包する前に高価数の荷電液滴を質量電荷比 m/q にて選別することで、実験に用いる液滴サイズを一樣にすることができる。

液滴に内包される分子数はポアソン分布に従うことが知られており、 k 個の分子を内包する液滴の存在比 $P_{(k)}$ の圧力依存性は次式で与えられる [38]。

$$P_{(k)} = \frac{1}{k!} \left(\frac{\sigma L f_v}{k_B T_0} p \right)^k \exp \left(-\frac{\sigma L f_v}{k_B T_0} p \right) \quad (1)$$

σ は液滴の衝突断面積、 L はピックアップ領域の長さ、 f_v は液滴および対象分子の速度に依存する衝突断面積への補正係数 ($f_v = \sqrt{1 + v_{\text{molecules}}^2 / v_{\text{droplets}}^2}$)、 T_0 はノズル温度、 p は圧力計の補正を入れた対象分子の圧力である。対象分子の圧力を変化させて測定した信号強度を式 (1) でフィットすることで、特定の実験条件下において液滴が捕捉する分子数が求め

られる。また、この式 (1) のポアソン分布から同時に衝突断面積 σ が得られる。バルク液体の密度と一様な球体の液滴形状を仮定した液滴半径 R [Å] の式 $R = 2.22 \times (N_{\text{He}})^{1/3}$ と $\sigma = \pi R^2$ [m²] の関係式より、分子を内包している実効的な液滴サイズ N_{He} を見積もることができる。

$$N_{\text{He}} = \left(\frac{10^{20} \sigma}{2.22^2 \pi} \right)^{3/2} \quad (2)$$

液滴に内包された分子は非常に低い振動回転準位に分布し [9]、ヘリウムとの相互作用の影響も少ないため、極低温環境における孤立気相分子に近い振る舞いを調べることができる。内包分子の回転定数は、一般的な中性分子では気相の値のおよそ 1/3 に減少することが知られているが、周囲のヘリウムが超流動であるため気相中のような等方的環境下での自由回転が可能である [9]。メタンのような回転定数の大きな分子に対しては、回転定数の減少量はさらに小さく、その減少量は同じ量子性媒質として知られる固体パラ水素と比較しても顕著に小さい [39–41]。内包分子の振動運動に対する振動数シフトに関しても同様である [42]。また、近年ヘリウムとの相互作用が強い分子イオンにおいても赤外振動回転スペクトルが観測されている [43]。なお、同じく低温の気相分子イオンの観測手法であるタギング法と比較して、ヘリウム液滴は赤外スペクトルのピーク幅が極めて細く、より孤立気相分子イオンに近い状況を再現できる [35]。

一般に分子イオンを内包した液滴は、周囲の局在化したヘリウム（常流動ヘリウムとして寄与）によって分子イオンを強固に囲むスノーボールと呼ばれる構造を取り [44–47]、分子イオンの運動を阻害する要因となる。しかしながら、スノーボールより外側のヘリウムは微視的な超流動状態にあるため、分子イオンを核としたスノーボールは分子イオンとともに回転する。つまり、分子イオンは中性分子と比較して周囲の常流動ヘリウムのより強い影響を受けながらも液滴内で回転運動が可能である。また、

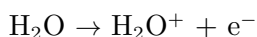
分子イオン内の特定原子と ^4He が強く結合し、回転定数を大きく減少させつつ回転することも考えられている [35].

3. 水二量体イオンの準安定構造の赤外分光観測

本解説では、具体的な分光実験の例として、水の水二量体イオン $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の赤外振動分光 [48] について述べる。

3.1 水ネットワークと二量体の構造

液相の水分子は水素結合のネットワークを構成する。この結合が水の特異な性質の由来であり、水素結合ネットワークの最小単位は二量体 $(\text{H}_2\text{O})_2$ である。また、中性の水分子は光子や電子などの高エネルギー粒子によって以下の電離反応を起こす。



水のイオン化は多くの二次反応の引き金となる過程であり、宇宙化学、反応化学、生物学など様々な分野において重要視されている。したがって、水素結合ネットワークの最小単位である水二量体イオンの構造解明は、水の科学へ大きく寄与すると期待される。

ヘリウム液滴では水の中性二量体について過去に測定され、ヘリウム液滴中の構造が気相の中性と同一であることが確認された [49, 50]。また、水二量体イオン $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の最安定構造は気相実験にて、 H_3O^+ に OH が水素結合したプロトン移動型 (PT, $\text{H}_3\text{O}^+-\text{OH}$) と同定されている [51]。しかしながら、多くの理論計算 [52–56] では最安定構造の PT だけでなく、O–O 結合を持つ準安定の半結合型 (Hemi, $\text{H}_2\text{O}^+\text{OH}_2$) の存在が示唆されてきた (図 1)。

これまで気相実験で Hemi が観測できなかった理由として、Hemi と PT のポテンシャル障壁が 0.27 eV であることから [55]、気相中ではイオン化後に PT へ緩和してしまうためだと考えられる。したがって、内包分子を液滴温度 0.37 K に急冷するヘリウム液滴を用いること

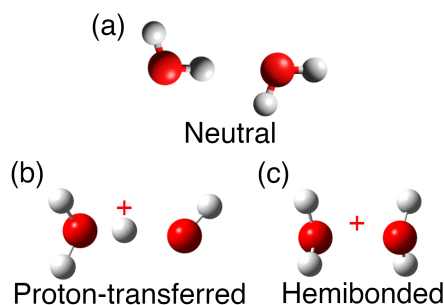


図 1: 水二量体の (a) 中性 (b) プロトン移動型イオン (c) 半結合型イオンの構造。

で、Hemi の準安定構造が維持されるのではないかと考えた。具体的には、液滴に内包された水二量体イオンの赤外振動スペクトルを測定し、理論計算と比較することで振動バンドを帰属した。

3.2 実験手法

本実験の分光手法を図 2 に示す。電子衝撃イオン化に伴う電荷移行反応、波長可変の赤外レーザーによる振動励起と緩和が本手法の肝である。

はじめに、中性 H_2O 分子を捕捉した中性ヘリウム液滴を電子衝撃イオン化する。ヘリウムのイオン化ポテンシャルは 24.6 eV と極めて

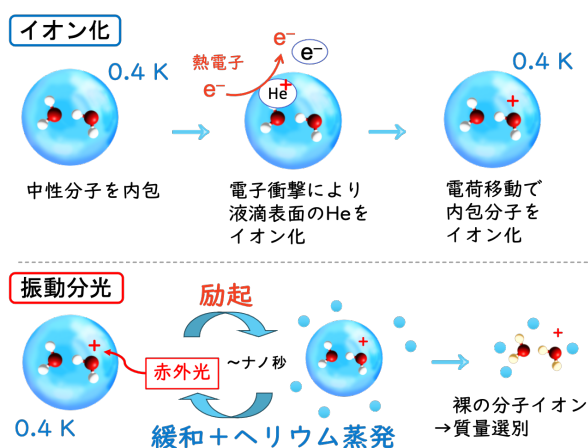
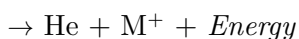
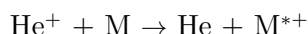


図 2: 本実験の分光手法。中性分子を内包したヘリウム液滴を電子衝撃イオン化し、電荷移行反応によって温度 0.37 K の分子イオンとする。波長可変の赤外光で分子イオンを選択的に振動励起した後、エネルギーがヘリウムに散逸することでヘリウムを蒸発させ、裸の分子イオンを生成する。

高いため、ヘリウム原子間で共鳴的に電荷が移動を続けて内包分子へ近付き、最終的に内包分子 M と電荷移行反応を起こす。このとき、内包分子 M はイオン化ポテンシャルを大きく越えたエネルギーを持つ励起状態 M^{*+} となった後、周囲のヘリウムにエネルギーを散逸させることで安定な M^+ イオンになる。



詳細なヘリウムのイオン化と電荷移動過程は未解明であるものの、暫定的にはこのように表すことができる。電荷移動後の余剰エネルギーはヘリウムが蒸発することで散逸し、内包分子イオンは液滴の内部温度 0.37 K に到達する。イオン化の際に液滴から分子イオンが飛び出る、または液滴が分裂して十分なサイズを保てないことも少なくない。これら軽質量のヘリウム集団や分子イオンは、その質量電荷比 m/q が測定対象と一致する場合バックグラウンドノイズとなり測定の検出効率に影響するため、イオン化領域に設置された電極に電圧を印加することで、分子イオンを内包した十分な質量を持つ液滴のみが装置下流へ飛行するよう工夫している [57–59]。なお、イオン化後に液滴から飛び出た分子イオンの分光も可能であるが、この場合は分子イオンの温度が 0.37 K よりも高いことに注意されたい。

装置下流において、温度 0.37 K の分子イオンに対してナノ秒パルス (5 ns) の赤外レーザー光を照射し振動励起を行った。先述の通りヘリウムは紫外～近赤外光を透過するため、内包分子を効率的に励起できる。このとき、振動励起された分子イオンはエネルギー散逸により振動基底状態に緩和される。赤外光のエネルギーとヘリウムの蒸発熱から、1 光子あたりおよそ 400 個のヘリウムが液滴表面から蒸発する。この分子イオンは再度光子を吸収することができる。このように単一パルス内の光子による励起と緩和のプロセスを繰り返し、5 ns 以内に裸になった分子イオンを質量分析計のマイクロチャネルプレート (MCP) で検出することで、赤外

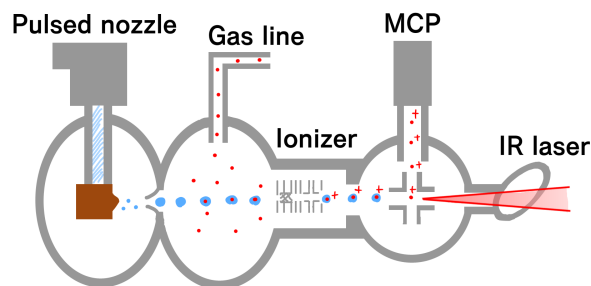


図 3: ヘリウム液滴装置の概略図。

スペクトルを測定する。

図 3 に装置の概略を示す。赤外振動分光においてはナノ秒パルス内の光吸収サイクルで十分な割合のヘリウム原子が蒸発するように液滴サイズを小さくする必要があるため、ノズル温度は 20～23 K と比較的高く設定した。このとき液滴の He 原子数は $\sim 10^3\text{--}4$ である。なお、信号強度を確保するために連続ノズルではなくパルスノズルを使用した。本実験で使用する光源は繰り返し 20 Hz のナノ秒パルスレーザーであり、レーザーに同期して瞬間的に大量の液滴を生成することが可能なパルスノズルの方が有利である。

低温パルスノズルから生成された中性のヘリウム液滴は、スキマーと呼ばれるおよそ 3 mm 径の穴からピックアップチャンバーに移動する。本実験では中性の水蒸気を導入したチャンバー内をヘリウム液滴がパルスビームとして通過することで、中性 H_2O 分子を衝突により捕捉した。この後に装置下流で電子衝撃イオン化、赤外光の照射による裸の分子イオンの生成を行い、質量分析計にて検出した。

3.3 水二量体イオンの赤外スペクトル

本実験手法の優れた点として、裸の分子イオンを質量選別して分析できることが挙げられる。中性分子を対象とした分光ではヘリウム液滴のサイズ減少を観測するため、対象分子を直接的に観測することはできない。一方、本手法では質量電荷比 m/q を測定可能であり、赤外光を吸収した分子イオンを直接同定できる。すなわち、図 4 に示すように、特定波長のレー

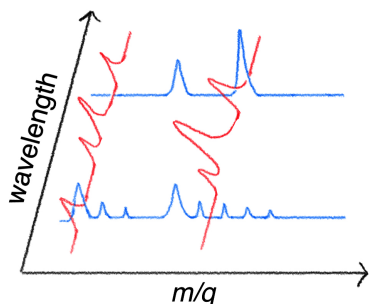


図 4: 波長可変レーザーと質量分析計の質量電荷比を固定することで、レーザー波長(縦軸)と質量電荷比(横軸)に対して、質量スペクトル(青)や分光スペクトル(赤)を基にした二次元マップを作ることができる。

ザーを照射して質量スペクトルを取得する、あるいは特定の質量の生成イオンを観測しながらレーザー波長を掃引することが可能である。いずれにせよ、これらを繰り返すことで、信号強度の二次元マップが得られることに注目されたい。

本研究では、液滴に H_2O 分子が 2 個だけ内包されて生成された二量体由来の赤外スペクトルであることを確認するため、質量分析計の m/q を一価の二量体 ($m/q = 36$) に固定し、信号強度の水蒸気圧力依存性を測定した(図 5)。青色の実線は式 (1) のポアソン分布で $k = 2$ とした場合のフィッティングであり、特に圧力の低い部分において実験結果と良い一致を示した。なお、液滴サイズには分布があり、また、

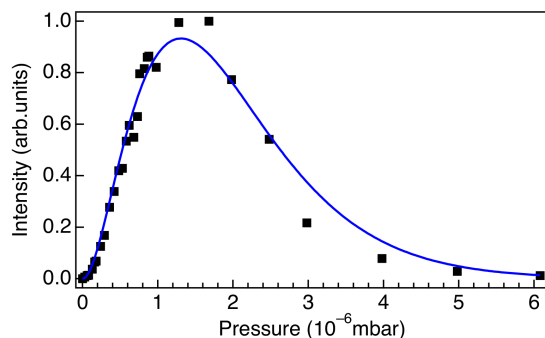


図 5: 信号強度の水蒸気圧力依存性。赤外レーザーを二量体のピーク波数 3610.8 cm^{-1} に固定し、 $m/q = 36$ について測定。

分子捕捉時に液滴サイズ減少も起こるため、これらを考慮に入れていない理論曲線とのずれがピーク圧力以降の高圧力側で顕著に見られる。したがって、ポアソン分布では圧力が低い部分の一致について重点的に議論することになる。図 5 の結果より、二量体イオンを含むヘリウム液滴はイオン化前に H_2O 分子を 2 個だけ内包しており、より大きなクラスターがイオン化時に壊れて生成された $m/q = 36$ の信号ではないことが確認された。また、他のピークについても同様の圧力依存性が得られた。

図 6 に水二量体イオンの赤外振動スペクトル(黒)と量子化学計算の結果を示した。量子化学計算は共同研究者の水瀬賢太氏(東北大藤井研・現北里大)による密度汎関数計算であり、採用した基底は MPW1K/6-311++G(3df, 2p)、非調和性を考慮した scaling factor は PT と Hemi の最適値を平均した 0.928 である。計算のピーク幅は一律に 4 cm^{-1} とした。気相では二量体イオンの構造としてプロトン移動型が観測されているが、量子化学計算の結果(赤)と比較すると、液滴内で観測された、波数 3500 cm^{-1} 以上に分布する強度が弱く幅の広い 3 本のピークの波数差と強度比は、計算結果に近い値をとった。一方、 3500 cm^{-1} 付近と

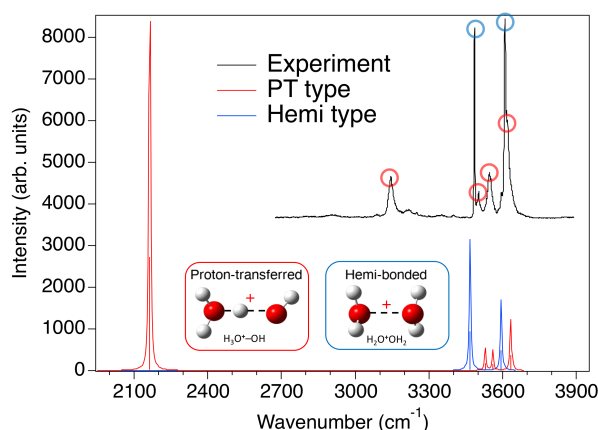


図 6: 水二量体イオンの赤外振動スペクトル(黒)、プロトン移動型(赤)と半結合型(青)の量子化学計算結果。©2023 A. Iguchi et al.

3600 cm^{-1} 付近に位置する 2 本の強く鋭いピークは PT では帰属できない。これらについて半結合型（青）の計算と比較すると、強度比に差異はあるものの、波数差は良い一致を示した。なお、3150 cm^{-1} 付近のピークは PT 中央の水素結合（O–H–O）における H 振動の 2 倍音に対応する（図中の波数 2164 cm^{-1} のピークは基本音）[51]。この O–H–O 結合における振動は、その大振幅運動により PT が持つ他の OH 伸縮振動との結合が強く、緩和を促進することで、PT は緩和の遅い Hemi に比べてピーク幅が広がると考えられる。このように、PT および Hemi を内包したヘリウム液滴が共存することが確認され、半結合型の分光観測に初めて成功した。

3.4 ヘリウム液滴による分子イオン冷却

本結果が得られたのは、超流動ヘリウム液滴が内包分子を急冷するためである。先述したように液滴内の中性二量体は気相と同じ構造をとるため、電荷移行反応による PT または Hemi の生成を気相分子の第一原理計算 [53] から考察できる。最安定構造のプロトン移動型 ($^2A''$) と準安定構造の半結合型 ($^2A'$) はそれぞれイオン化ポテンシャルが 12.1 eV と 13.2 eV であり [53]、いずれの構造も ^4He のイオン化後の電荷移動で生成可能である。この過程で発生した 10 eV 程度の余剰エネルギーが周囲のヘリウムに素早く散逸することで、Hemi は 0.27 eV のポテンシャル障壁を超えることが出来なくなり、PT に構造変化することなく分光観測されたと考えられる。なお、0.27 eV は波数に換算するとおよそ 2250 cm^{-1} であるため、赤外光を吸収した後に Hemi が PT へ構造変化する可能性がある。また、 10^{3-4} 個のヘリウムで構成された液滴では 10 個以上の光子を吸収させて裸の分子イオンにするため、ヘリウム液滴に内包された分子イオンの QMS 信号強度はレーザー強度に対して線形依存ではない [35]。したがって、本実験手法では、水二量体イオンが赤外光の吸収と緩和を繰り返した後の PT と Hemi を

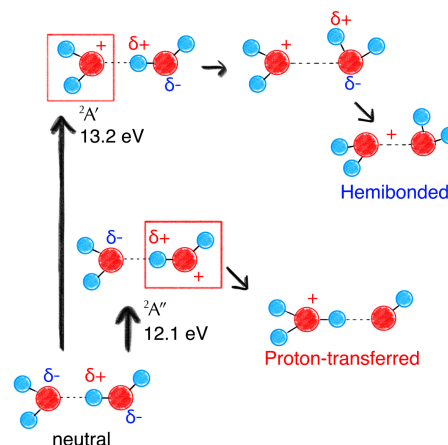


図 7: 中性の水二量体（左下）のイオン化による PT（右下）と Hemi（右上）の形成過程。

検出しているため、赤外光照射前における液滴中の PT と Hemi の生成比を定量的に得ることはできない。

また、PT と Hemi それぞれの形成過程についても計算されている（図 7）[53]。中性二量体は 1 つの水素結合を持っており、水素原子は $\delta+$ 、酸素原子は $\delta-$ に分極している。 $^2A''$ に二量体が励起されると水素原子側 H_2O の O 原子がイオン化され、 O^+ と水素結合に使われる $\text{H}^{\delta+}$ との間で電荷の反発が起こることで、 $\text{H}^{\delta+}$ がもう一方の H_2O へ移動する。これにより H_3O^+ と OH が水素結合を持つ形（PT）になる。この過程に必要な時間は 25–50 fs と計算されている。一方、 $^2A'$ に二量体が励起されると酸素原子側 H_2O の O 原子がイオン化される。水素結合内でこの O^+ と $\text{H}^{\delta+}$ が反発することで、水素結合が切断される。新たに O^+ と $\text{O}^{\delta-}$ が結合を作り安定な原子配置に変化した結果、Hemi の構造が形成される。この過程には 300 fs 以上を要すると計算されている。

4. おわりに

超流動ヘリウム液滴に内包された分子イオンの分光手法は近年確立されたばかりであり、未だ発展の途上である。本解説では、液滴が分子を急冷する性質を用いて気相中では存在でき

ない準安定状態を観測した例について報告した。ヘリウムからの電荷移動によるイオン化、それに続く急冷によって様々な分子種が生成される。また、液滴に捕捉される分子数は実験条件で容易に制御できるため、クラスターの分光や、多種の分子を導入することで液滴内のイオン-分子反応を見ることも可能である。本解説で紹介した二量体の他にも水クラスターやアンモニアクラスター、また、より大きな単分子についての測定も既に行っている。

本解説で紹介した水二量体イオンの実験は南カリフォルニア大学にて実施した。理化学研究所にて開発したヘリウム液滴装置では、同様の手法を用いて一置換ベンゼンであるアニリンイオン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2^+$) の赤外分光を行い、気相中とは異なる反応経路を辿って脱水素された分子イオンを観測した [60]。

謝辞

本解説で紹介した水二量体イオンの研究は、南カリフォルニア大学の Vilesov 研究室および東北大学の藤井研究室との共同研究である。Andrey F. Vilesov 教授、藤井朱鳥教授へこの場を借りて多大な謝辞を述べさせていただく。南カリフォルニア大学の Amandeep Singh 氏および Andrew A. Azhagesan 氏、インスブルック大学の Paul Scheier 教授および Stefan Bergmeister 氏は実験や装置に関して大きく寄与してくださった。北里大学の水瀬賢太氏、理化学研究所の東俊行主任研究員、東京都立大学の田沼肇教授にも深く御礼を申し上げたい。Nicholas Alfonso 氏、Kelly Yan 氏、Sofia H. Allison 氏のサポートにも感謝申し上げる。

また、本研究は JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業 JPMJFS2139, JSPS 科研費 JP23H03994 および JP20H04464, 松尾学術振興財団, National Science Foundation (CHE-2102318), Austrian Science Fund (FWF No. W1259) からの助成を受けたものである。

参考文献

- [1] R. Neuhauser, K. Siglow, and H. J. Neusser, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5089 (1998).
- [2] K. Siglow, R. Neuhauser, and H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 19 (1998).
- [3] K. Siglow, R. Neuhauser, and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **110**, 5589 (1999).
- [4] W. H. Robertson, E. G. Diken, E. A. Price, J.-W. Shin, and M. A. Johnson, *Science* **299**, 1367 (2003).
- [5] I. Norman and G. Porter, *Nature* **174**, 508 (1954).
- [6] E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
- [7] S. Goyal, D. L. Schutt, and G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 933 (1992).
- [8] R. Fröchtenicht, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 1 (1994).
- [9] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
- [10] 百瀬孝昌, 分光研究, 第 63 巻, 第 1 号, 5 (2014).
- [11] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
- [12] A. Slenczka and J. P. Toennies, ‘Molecules in Superfluid Helium Nanodroplets’, (Springer) 2022.
- [13] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998).
- [14] B. Langbehn, K. Sander, Y. Ovcharenko, C. Peltz, A. Clark, M. Coreno, R. Cucini, M. Drabbels, P. Finetti, M. Di Fraia, L. Giannessi, C. Grazioli, D. Iablonskyi, A. C. LaForge, T. Nishiyama, V. O. A. de Lara, P. Piseri, O. Plekan, K. Ueda, J.

- Zimmermann, K. C. Prince, F. Stienkemeier, C. Callegari, T. Fennel, D. Rupp, and T. Moller, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 255301 (2018).
- [15] S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
- [16] F. Ancilotto, M. Barranco, and M. Pi, *Phys. Rev. B* **97**, 184515 (2018).
- [17] C. F. Jones, C. Bernando, R. M. P. Tanyag, C. Bacellar, K. R. Ferguson, L. F. Gomez, D. Anielski, A. Belkacem, R. Boll, J. Bozek, S. Carron, J. Cryan, L. Englert, S. W. Epp, B. Erk, L. Foucar, R. Hartmann, D. M. Neumark, D. Rolles, A. Rudenko, K. R. Siefermann, F. Weise, B. Rudek, F. P. Sturm, J. Ullrich, C. Bostedt, O. Gessner, and A. F. Vilesov, *Phys. Rev. B* **93**, 180510 (2016).
- [18] E. J. Yarmchuk, M. J. V. Gordon, and R. E. Packard, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 214 (1979).
- [19] D. M. Brink, and S. Stringari, *Z. Phys. D* **15**, 257 (1990).
- [20] F. London, *Nature* **141**, 643 (1938).
- [21] L. Landau, *Phys. Rev.* **60**, 356 (1941).
- [22] H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies, and C. Winkler, *J. Chem. Phys.* **92**, 6875 (1990).
- [23] H. Buchenau, J. P. Toennies, and J. Northby, *J. Chem. Phys.* **95**, 8134 (1991).
- [24] R. E. Grisenti, and J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 234501 (2003).
- [25] M. Fárník, U. Henne, B. Samelin, and J. P. Toennies, *Z. Phys. D* **40**, 93 (1997).
- [26] B. E. Callicoat, D. D. Mar, V. A. Apkarian, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **105**, 7872 (1996).
- [27] B. E. Callicoat, K. Förde, L. F. Jung, T. Ruchti, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **109**, 10195 (1998).
- [28] T. Ruchti, B. E. Callicoatt, and K. C. Janda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4075 (2000).
- [29] A. Mauracher, M. Daxner, J. Postler, S. E. Huber, S. Denifl, P. Scheier, and J. P. Toennies, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2444 (2014).
- [30] E. J. A. Maalouf, J. Reitshammer, A. Ribar, P. Scheier, and S. Denifl, *Eur. Phys. J. D* **70**, 148 (2016).
- [31] F. Laimer, F. Zappa, P. Scheier, and M. Gatchell, *Chem. Eur. J.* **27**, 7283 (2021).
- [32] F. Laimer, L. Kranabetter, L. Tiefenthaler, S. Albertini, F. Zappa, A. M. Ellis, M. Gatchell, and P. Scheier, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 165301 (2019).
- [33] F. Bierau, P. Kupser, G. Meijer, and G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 133402 (2010).
- [34] F. Filsinger, D.-S. Ahn, G. Meijer and G. von Helden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13370 (2012).
- [35] D. Verma, S. Erukala, and A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A* **124**, 6207 (2020).
- [36] L. Tiefenthaler, J. Ameixa, P. Martini, S. Albertini, L. Ballauf, M. Zankl, M. Goulart, F. Laimer, K. von Haeften, F. Zappa, and P. Scheier, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 033315 (2020).
- [37] S. Kollotzek, O. V. Lushchikova, L. Tiefenthaler, F. Zappa, and P. Scheier, *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 3613 (2022).
- [38] S. Yang and A. M. Ellis, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 472 (2013).
- [39] T. Momose, *J. Chem. Phys.* **107**, 7695 (1997).
- [40] T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, T. Shida, M.-C. Chan, S. S. Lee, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **107**, 7707 (1997).
- [41] K. Nauta and R. E. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 225 (2001).
- [42] A. Ravi, S. Kuma, C. Yearwood, B.

- Kahlon, M. Mustafa, W. Al-Basheer, K. Enomoto, and T. Momose, *Phys. Rev. A* **84**, 020502 (2011).
- [43] S. Erukala, D. Verma, and A. Vilesov, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 5105 (2021).
- [44] K. R. Atkins, *Phys. Rev.* **116**, 1339 (1959).
- [45] W. I. Glaberson and W. W. Johnson, *J. Low Temp. Phys.* **20**, 313 (1975).
- [46] J. H. Kim, D. S. Peterka, C. C. Wang, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **124**, 214301 (2006).
- [47] P. Bartl, C. Leidlmair, S. Denifl, P. Scheier, and O. Echt, *J. Phys. Chem. A* **118**, 8050 (2014).
- [48] A. Iguchi, A. Singh, S. Bergmeister, A. A. Azhagesan, K. Mizuse, A. Fujii, H. Tanuma, T. Azuma, P. Scheier, S. Kuma, and A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 8199 (2023).
- [49] R. Fröchtenicht, M. Kaloudis, M. Koch, and F. Huisken, *J. Chem. Phys.* **105**, 6128 (1996).
- [50] K. Kuyanov-Prozument, M. Y. Choi, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **132**, 014304 (2010).
- [51] G. H. Gardenier, M. A. Johnson, and A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4772 (2009).
- [52] P. A. Pieniazek, J. VandeVondele, P. Jungwirth, A. I. Krylov, and S. E. Bradforth, *J. Phys. Chem. A* **112**, 6159 (2008).
- [53] H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11206 (2011).
- [54] H. M. Lee and K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 976 (2009).
- [55] Q. Y. Cheng, F. A. Evangelista, A. C. Simmonett, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13779 (2009).
- [56] M. Busch, and M. Sotoudeh, *J. Chem. Phys.* **159**, 034303 (2023).
- [57] D. Verma, S. Erukala, and A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A* **124**, 6207 (2020).
- [58] S. Erukala, A. Feinberg, A. Singh, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **155**, 084306 (2021).
- [59] C. J. Moon, S. Erukala, A. J. Feinberg, A. Singh, M. Y. Choi, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **158**, 224307 (2023).
- [60] A. Iguchi, A. Singh, S. Kuma, H. Tanuma, and T. Azuma, *J. Mol. Spectrosc.* **401**, 111903 (2024).

X 線自由電子レーザーを利用した超高速分子構造決定法の開発

峰本紳一郎

東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

minemoto@phys.s.u-tokyo.ac.jp

令和 6 年 5 月 8 日原稿受付

私たちは、光化学反応途中の分子構造ダイナミクスを直接観測することを最終的な目標として、超高速 X 線光電子回折法という手法の開発研究を続けている。これまでに、硬 X 線・軟 X 線の超短パルスである自由電子レーザーを利用して、配列した分子からの光電子角度分布の観測に成功した。同時に、光電子回折理論に基づくシミュレーションを利用して分子の瞬時構造を推定するための解析プロトコルを確立した。また、自由電子レーザー実験では必然的に表れる遅延時間の揺らぎの影響を低減するために、光電子と同時に生成されるフラグメントイオンの運動量を基にデータを並べ替える手法を試みた。その結果、光電子角度分布の分子配列依存性を明らかにした。開発の現状を紹介するとともに、今後の課題を議論する。

1. はじめに

「化学反応に伴う個々の原子の動きを時々刻々追跡することは昔から科学者が抱きつけてきた夢であり、将来へも引き継がれる期待である。」

これは、井上鋒朋先生が Levin と Bernstein の教科書 [1] の日本語版を出版したときに [2] 訳者序文で記した言葉である。この教科書自体は原子や分子など粒子の衝突を扱ったものであるが、光と分子との衝突、光化学反応ダイナミクスの研究分野では、1960 年のレーザーの発明とその後のパルスレーザー技術の発展を基礎として、レーザー分光によるダイナミクス研究が大いに進展した。2023 年のノーベル物理学賞にみられるように [3]、2024 年現在では数十アト秒のパルス幅を持つ超短パルスによって反応のごく初期の電子ダイナミクスまで研究のターゲットとなっている。

一方、これまでの超高速現象研究、特に化学反応ダイナミクスの研究では、対象がエネルギー状態の時間変化に限られていた。すなわち、吸収分光や光電子分光など、価電子帯電子

の状態変化が主な研究対象であり、原子核の位置を記述するような物質構造のダイナミクスは、理論計算の助けを借りて、実験結果（電子状態の変化）をよく再現するモデルを基にして議論する、という状況が続いていた。現代物性研究では、物質構造と電子状態を両輪としてそれぞれの情報を明らかにしていきながら進めていることを考えると、従来の超高速ダイナミクス研究は片手落ちだったともいえる。

このような問題意識から、新奇な超短パルス量子ビームを開発し、物質構造のダイナミクスを直接観測するための方法論を組み立てようという試みが近年進んでいる。先駆的な研究として、A. Zewail 博士らが超短パルス電子線源の開発にとりくみ、超高速電子線回折法によって構造ダイナミクスを明らかにした [4, 5]。また 2011 年に X 線領域の超短パルス源である X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser: XFEL) が実現され、2012 年からは XFEL がユーザーに提供されるようになって以来、超高速 X 線回折法による構造決定法の開発競争が続いている [6, 7]。

これら最先端の超短パルス量子ビームを従来型の回折法に適用した構造決定は、長い伝統に支えられて解析方法が洗練されており得られたデータの小さな違いからも確実な議論を進められる。一方で、時間分解能を高めることが難しい（超短パルス電子線）、回折断面積が極めて小さい（X線回折）など原理的な弱点も有している。私たちは、光化学反応途中の分子構造を決定する新奇な方法論として、軟X線FELを用いた超高速X線光電子回折法の開発を続けている。本手法では、内殻電子がイオン化する際、光電子の角度分布に分子構造を反映した干渉パターンが現れることを利用する。特に軟X線のFELを用いると、イオン化断面積は回折断面積に比べて格段に（2～3桁）大きく、気相分子など希薄な試料にも適用できる。また、時間分解能もXFELのパルス幅で決まりアト秒領域のダイナミクスも原理的には追跡可能である。他の多くの構造決定法では分子の大局的な構造を観測ターゲットとするのに対して、本手法では局所構造の決定に強みを持っており、化学反応途中の過渡的な構造の解析に適している。私たちはこれまで、配列（分子の向きを実験室座標系に対して揃える技術 [8–10]）した分子からの光電子角度分布を測定し、理論解析を併用して分子の瞬時構造を再構成するプロトコルを開発してきた。本稿では、超高速X線光電子回折を実現するべく行ってきた私たちの取り組みを紹介する。2節でX線光電子回折理論を概説し、3節でX線光電子回折パターンを観測するための実験系・実験装置を解説する。4節では硬X線、軟X線のFELを用いて観測した配列した分子からの光電子角度分布を解析することで得られる情報について議論する。5節では、XFEL施設の実験では必然的に生じる遅延時間の揺らぎの問題に対処する手段として、得られた結果から時間に依存する現象を解析するために行った方法について議論する。

2. X線光電子回折理論

光電子回折法では、分子にX線を照射して特定の原子の内殻電子をイオン化した際、直接放出された光電子と周囲にいる原子によって弾性散乱した光電子とが干渉して、分子座標系で見た光電子角度分布（Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution: MF-PAD）に干渉模様（X-ray Photoelectron Diffraction: XPDパターン）が現れることを利用している。このXPDパターンは、イオン化した光電子が他の原子から散乱を受けずに放出される直接波と他の原子による散乱波との間に位相差（光電子の経路の差）があることで生じるものである。すなわち、分子の構造（原子間距離や結合角）情報がXPDパターンに含まれる。私たちは、分子を励起して光化学反応を開始する光源として超短パルス光学レーザーを、イオン化して光電子を発生させる光源として超短パルスX線であるXFELを利用することを想定している。励起用の超短パルス光学レーザーとXFELとの遅延時間を変えながらMF-PADを測定し、X線光電子回折理論によるシミュレーションの助けを借りて光化学反応過程における分子構造の変化を調べることを目的にしている。

構造 $\mathbf{R} = \{R_1, R_2, \dots\}$ (R_n は各原子の位置) を持つ分子が振動数 ω の光子を吸収し、分子内のある原子サイト A 近傍に局在している内殻電子がイオン化して光電子を生成する状況を考える。この光電子のエネルギーは十分高く (≥ 100 eV)、他の電子との相関は無視できるとする。このとき、十分遠方で運動量 $\mathbf{k}$ を持つ光電子波束 $\psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}_A; \mathbf{R})$ が生じる微分断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\mathbf{k}} = 4\pi^2 \alpha \omega n_i |\langle \psi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}_A; \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_A | \phi_i(\mathbf{r}_A) \rangle|^2 \quad (1)$$

である。 $\phi_i(\mathbf{r}_A)$ は初期状態の内殻電子の波動関数、 $\mathbf{r}_A$ は電子の位置、 $\hat{\mathbf{e}}$ は偏光ベクトル、 α は微細構造定数、 n_i は縮退度である。ここで、分子内で電子が散乱される過程を記述するためにグリーン関数 g_0 とサイト α における遷移行列

t_α とで表される演算子 $g_\alpha = g_0 + g_0 t_\alpha g_0$ を導入し、式 (1) 右辺に現れる光電子波束の振幅を展開すると

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}^- | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_A | \phi_i \rangle = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots, \quad (2)$$

$$Z_0 = \langle \phi_{A\mathbf{k}}^- | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_A | \phi_i \rangle, \quad (3)$$

$$Z_1 = \sum_{\alpha(\neq A)} \langle \phi_{\mathbf{k}}^- | t_\alpha g_A \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_A | \phi_i \rangle, \quad (4)$$

$$Z_2 = \sum_{\beta \neq \alpha(\neq A)} \langle \phi_{\mathbf{k}}^- | t_\beta g_0 t_\alpha g_A \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_A | \phi_i \rangle \quad (5)$$

と表せる [11–14]. ここで、 $\phi_{A\mathbf{k}}^-$ は X 線光子を吸収した直後に原子サイト A から運動量 $\mathbf{k}$ を持って放出される光電子の波動関数、 $\phi_{\mathbf{k}}^-$ は散乱直後の光電子の波動関数である。 Z_0 はイオン化した後、近傍原子に散乱されずに分子の外に直接放出される光電子波束の振幅であり、分子の構造 $\mathbf{R}$ によらない。 Z_n ($n \geq 1$) は n 回散乱された光電子波束の振幅を表していて、これらの項が分子構造 $\mathbf{R}$ に影響を受けて XPD パターンを形成する。

ここで、電子の感じる有効ポテンシャルを球対称な原子ポテンシャルの線形結合として考えて球面調和関数 Y_{lm} を用いて部分波展開すると、直接波束 Z_0 と 1 回散乱波束 Z_1 はそれぞれ

$$Z_0 = \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) \sum_{\lambda_r} R_{\lambda_r,0}^1(\Omega) M_{lm}^{(k)}(\lambda_r), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} Z_1 = & \sum_{\alpha(\neq A)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha A}} \\ & \times \sum_{lm,l'm'} Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) t_{l'}^\alpha(k) G_{l'm',lm}(k\mathbf{R}_{\alpha A}) \\ & \times \sum_{\lambda_r} R_{\lambda_r,0}^1(\Omega) M_{lm}^{(k)}(\lambda_r) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。 $M_{lm}^{(k)}(\lambda_r)$:

$$M_{lm}^{(k)}(\lambda_r) = \langle \phi_{lm}^{(k)} | \Phi_{\lambda_r}^{\text{EXT}} | \phi_i \rangle \quad (8)$$

は遷移行列要素であり、伝搬関数 $G_{l'm',lm}(k\mathbf{R}_{\alpha A})$:

$$\begin{aligned} G = & -\frac{4\pi}{R_{\alpha A}} e^{ikR_{\alpha A}} C_l(kR_{\alpha A}) C_{l'}(kR_{\alpha A}) \\ & \times Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha A}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{R}}_{\alpha A}) \end{aligned} \quad (9)$$

は電子波束がサイト A を点源として生成し、別のサイト α で散乱されるまでの伝搬を記述する ($C_l(k\mathbf{R}_{\alpha A})$ などの具体形は文献 [11] を参照)。 XPD パターンには Z_0 , Z_1 が主要な寄与として現れるが、行列 $X = tG$ を導入して多重

散乱による寄与を取り入れると、光電子波束の振幅は

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}}^- | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_A | \phi_i \rangle = & \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha A}} \\ & \times \sum_{lm,l'm'} Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) \left\{ [1 - X(\mathbf{R})]^{-1} \right\}_{l'm',lm}^{\alpha A} \\ & \times \sum_{\lambda_r} R_{\lambda_r,0}^1(\Omega) M_{lm}^{(k)}(\lambda_r), \end{aligned} \quad (10)$$

として表現できる。分子の構造 $\mathbf{R}$ の影響を表す部分としては、原子のサイト A から α , β , ... と伝搬していき角運動量量子数 (l, m) でラベルされる行列 X :

$$X_{lm,l'm'}^{\alpha\beta} = (1 - \delta^{\alpha\beta}) t_l^\alpha G_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{\alpha\beta}) \quad (11)$$

について考えればよい。式 (10) 中、逆行列 $(1 - X)^{-1} \sim 1 + X + X^2 + \dots$ (ただし $|X| < 1$) を用いることで多重散乱の効果を取り入れている。このように得た光電子波束を式 (1) に代入することで XPD パターンを得られる。

以上のように求めた XPD パターンには、分子の構造を反映した細かい干渉模様が現れる。この干渉模様を十分高い精度で観測できれば、分子構造を直接的に決定できる。しかし、次節以下に示すように、本研究で実験的に観測できた光電子角度分布はこのパターンが鈍ったものであった。鈍ったパターンを持つ角度分布から分子構造を再現するために、計算した XPD パターンを基にシミュレーションを行い、実験結果を最もよく再現する構造を探索した。

3. 配列した分子からの光電子角度分布の観測

前節で議論したように、分子座標系において現れる光電子角度分布 (MF-PAD = XPD パターン) は分子の構造を反映したものである。一方、実験系における観測にて得られる光電子角度分布 (Laboratory Frame PAD: LF-PAD) は MF-PAD を分子の向き (分子座標系の実験室座標系に対する向き) の分布で重み付けされたものであり、分子構造を議論するためには、LF-PAD と MF-PAD を対応付けする必要がある。私たちは、イオン化ないし光励起前に予め分子の向きを実験室系に固定する「分子

配列技術」[8–10]を利用し、配列した分子から放出される光電子の角度分布を観測することによって MF-PAD になるべく近い光電子角度分布を得る、という方針で光電子回折法の開発を進めている。MF-PAD に相当する LF-PAD を得る方法として他にも、COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) 法 [17] や COVIS (COincidence Velocity-map Imaging Spectroscopy) 法 [18] が考えられる。これらの分光法では、イオン化によって生成する光電子とフラグメントイオン全ての運動量をショットごとに観測し、オフラインで分子の向きと光電子放出角の対応関係を解析する。しかし、繰り返し周波数が低くなく（典型的に 30～60 Hz）、ビームタイムが極めて限られている（1 回あたりせいぜい約 70 時間）X 線自由電子レーザー施設での実験において、現実的な時間内に LF-PAD を観測する方法として我々の方針が適している。この方針に従い、光電子角度分布を観測すると同時に、フラグメントイオンの角度分布を観測して分子の向きを評価しながら実験を進めている。

図 1 に、光電子とフラグメントイオンそれぞれの運動量を同時観測するための対向型 velocity map imaging (VMI) 分光器 [19,20] を示す。XFEL ビームは図の左側から導入する。真空紫外・X 線領域の FEL パルスは施設が提供する反射型集光ミラー (K-B ミラー) によって集光し、集光点が VMI 分光器の中心、試料ガスとの相互作用領域になるように注意しながら VMI 分光器の位置決めをしている。分子配列用の Nd:YAG レーザーパルス (4 節) または可視・近赤外の超短パルス (5 節) は真空槽外のレンズによって集光し、真空槽内に設置した穴あきミラーによって XFEL パルスと合流させ、同軸で試料に照射する。XFEL と光学レーザーパルスとの空間的重なりは、相互作用領域に挿入した Ce:YAG スクリーン上に現れるビームの像を撮像して確認したのち、後述する分子配列度を観測しながら集光レンズの位置を微調整した。時間的重なりは高速フォトダ

イオードで確認している。XFEL および光学レーザーの偏光は、データ解析の都合上、検出器に平行方向 (図 1 の z 方向) に固定している。

試料分子は、高圧試料ガスをパルスバルブから真空槽内に導入し、超音速分子線として相互作用領域に導く。常温で固体 (I_2 , 4.1 節)、液体 (C_6H_5I , 4.2 節) の試料は、He (40 気圧) をバッファガスとして 60～100°C まで試料貯めを温めながら、気体試料 (CO_2 , 5 節) はそのまま試料ガスとして使っている。この時、相互作用領域における試料ガスの回転温度は 10 K 以下になると見積っている。

XFEL パルスによって生成した光電子のイメージは、下方の VMI 分光器によって運動量を空間的に分解し、蛍光板付きマイクロチャンネルプレート (MCP) で検出する。蛍光板上に現れたイメージを sCMOS カメラで撮像し、ショットごとに記録する。電子と同時に生成するフラグメントイオンの運動量は上方の VMI 分光器によって空間分解し、そのイメージもショットごとに記録する。パルスバルブオンのデータとオフのデータを交互に取ることによって残留ガスや sCMOS カメラの暗電流などの長期的な揺らぎの影響を極力抑えている。

フラグメントイオンのイメージは、分子配列の度合を評価するために必須の情報である。例えば図 2 上は、配列した I_2 分子に光子エネルギー 4.7 keV の XFEL を照射したときに生成するフラグメントイオンの運動量画像である。配列用レーザーを照射せずランダムな向きを向いているときには等方的な運動量画像となる。一方、Nd:YAG レーザー光を照射するとその偏光方向に分子が配列し、配列した分子から放出されるフラグメントイオンは偏光方向 (z 方向, 矢印で表示) に偏って分布する。このうち、分子の向きを最も反映するチャンネルとしてクーロン爆発チャンネルのフラグメントイオン (図中、半径 5.5 mm と 11 mm の 2 つの白円で囲まれた領域) に着目し、その角度分布から配列の度合を評価している (図 2 下参照)。このチャンネルは、3～6 価の親分子がクーロ

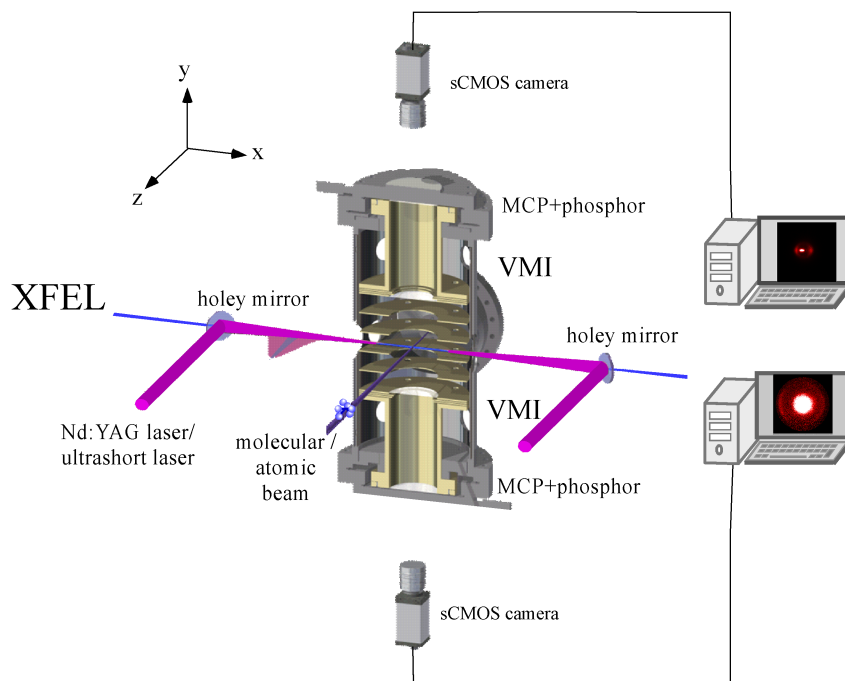


図 1: 実験装置の概念図. 文献 [20] の図 1 を修正して引用.

ン爆発して壊れるフラグメントイオンのチャンネルである. 観測対象である光電子は, XFEL パルスの 1 光子を吸収後すぐ (数十アト秒以下の時間スケール) に放出され, その後, 数 fs から十 fs でオージェ過程によって多価の親イオンを生成する. ここで, I 2p 軌道から光電子を生成したときのオージェ過程では, 3~6 価の親イオンが主要な生成物となっている. さらに数十から百 fs の時間スケールでクーロン爆発が起こり, そのフラグメントイオンの運動量画像を分子の向きを評価するために利用している. なお, 2 価の親イオンは回転の時間スケール (I_2 では ~ 450 ps) より寿命が長いため, 配列度の評価には適していない.

配列の度合を表す指標として $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (θ は偏光方向に対する分子軸のなす角) [8] を導入すると $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.734 \pm 0.003$ と評価できる. この値は, 偏光方向から $\pm 30^\circ$ 以内に全体の 75% の分子が分布していることに相当する. 文献 [16] に従って数値シミュレーションを行うと, 回転温度 6 K, ピーク強度 $6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ のときもっともよくこの角度分布を再現する. これらのシミュレーションパラメーターは実験条件から考えて妥当な値である. こうして得られた分

子配列度の情報は, 次節以下で示すように実験で得られる光電子角度分布 LF-PAD を解析する際に有用な情報となる.

4. XFEL を用いた光電子回折法の開発

4.1 配列した I_2 分子の光電子回折

光電子回折法を超短パルス X 線で実現するため, 私たちは理研播磨にある X 線自由電子レーザー施設 SACLA の硬 X 線 FEL を用いて開発研究を始めた. SACLA では, 光子エネルギー 4~15 keV の領域でパルス幅 10 fs 以下, パルス当たりエネルギー数百 μJ のパルスを供給している. そのうち, 光子エネルギー 4.7 keV の XFEL を用い, 比較的配列度を高くしやすい I_2 分子を試料とし, I 2p 光電子 (イオン化エネルギー 4557 eV) をターゲットに選んだ.

図 3 は配列した I_2 分子から生成する光電子の運動量画像である. この画像は, 前節で示した分子の配列度 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.734 \pm 0.003$ となる実験条件での画像である. 画像の中心付近 (低エネルギー領域) にオージェ電子が, また半径 25 mm と 30 mm の白円で囲んだ部分 (運動エネルギー 140 eV の領域) にリング状に I 2p 光

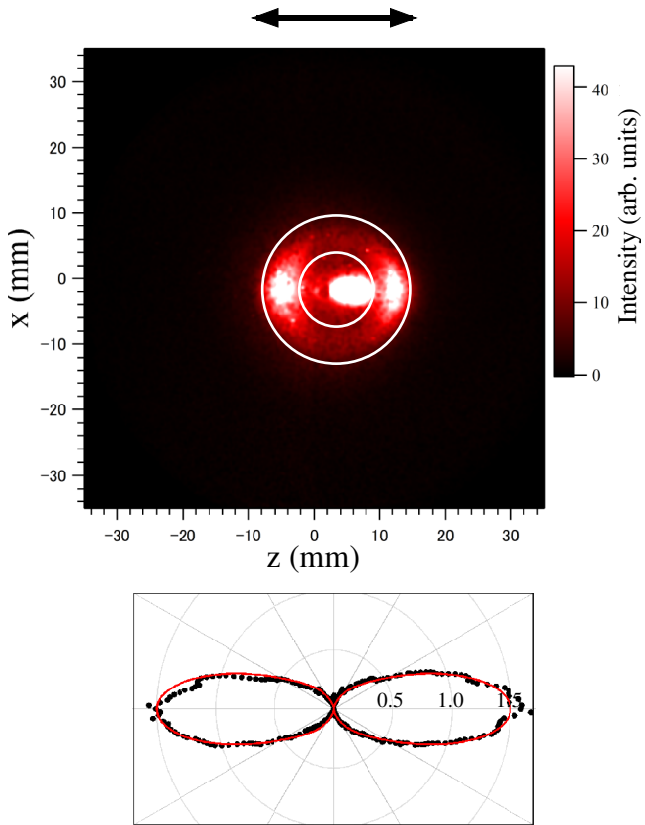


図 2: 上: 配列した I_2 分子から生成するフラグメントイオンの運動量画像. XFEL の 400,000 ショット分の画像を積算している. 配列用 Nd:YAG レーザー光と XFEL の偏光方向を矢印で示す. 半径 5.5 mm と 11 mm の 2 つの白円で囲まれた部分がクーロン爆発に由来するチャンネルであり, 分子の向きを評価するために用いる. 下: 上図の白円で囲われたクーロン爆発チャンネル部分の角度分布. 極座標で表示している (強度は任意単位). 赤線は 6 次までの Legendre 多項式を用いたフィッティングの結果. 文献 [20] の図 2 を修正して引用.

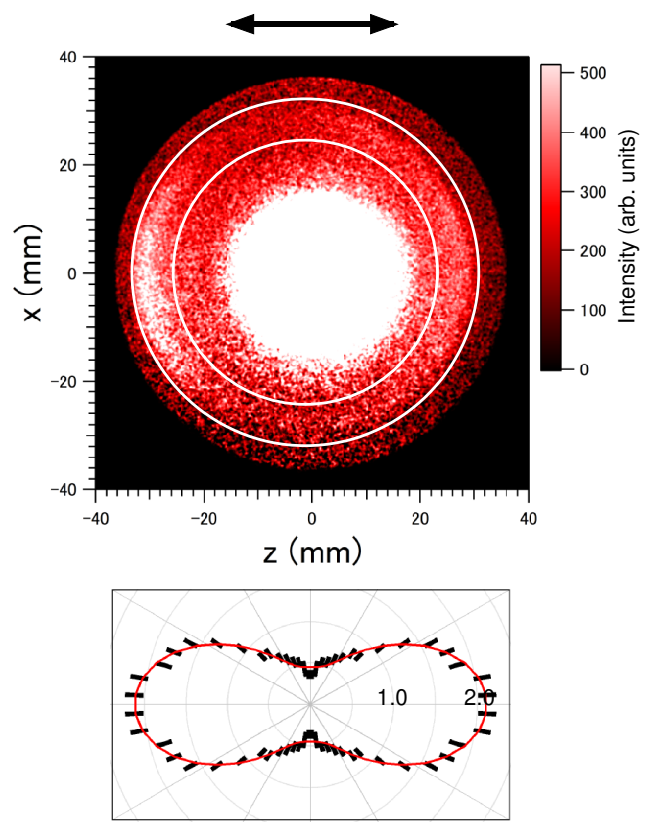


図 3: 上: 光子エネルギー 4.7 keV の FEL によって, 配列した I_2 分子から生成した光電子の運動量画像. XFEL の 400,000 ショット分の画像を積算している. 配列用 Nd:YAG レーザー光と XFEL の偏光方向を矢印で示す. 半径 25 mm と 35 mm の 2 つの白円で囲まれた部分に I 2p 光電子が現れる. 下: 上図の白円で囲まれた I 2p 光電子の角度分布. 極座標で表示している (強度は任意単位). 対称性から, 4 象限分のデータを平均している. 黒棒は実験結果 (棒の長さが誤差を表す), 赤線は 6 次までの Legendre 多項式でフィッティングを行った結果. 文献 [20] の図 2 を修正して引用.

電子が観測できる. 図 3 下に I 2p 光電子の角度分布を示す. この角度分布が求めたい光電子角度分布 LF-PAD である. 角度分布を求める際, 対称性を考慮してイメージの上下左右 4 象限分を平均してプロットしている. I_2 のように反転対称な分子に対しては偶数次の Legendre 多項式で XPD パターンを表現できることが知られているが今回得た XPD パターンは 6 次までの多項式でうまくフィットできる (図 3 下の実線). $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.734 \pm 0.003$ の配列度ではより高次の微細な構造までは得られていない

が, 以下議論するように, 分子の構造情報を推定するには十分な配列度である.

2 節で述べた X 線光電子回折理論に基づいて XPD パターンをシミュレーションするにあたり, 第一原理的に電子の感じるポテンシャルを求められれば望ましいが, 内殻空孔を持つ I_2 分子の電子状態を正確に計算することは難しい. そのため, 近似的な有効ポテンシャルを用いて式 (10) を求めることになる. ここでは, 電子の感じるポテンシャルとして図 4 に示すような muffin-tin ポテンシャルで近似した.

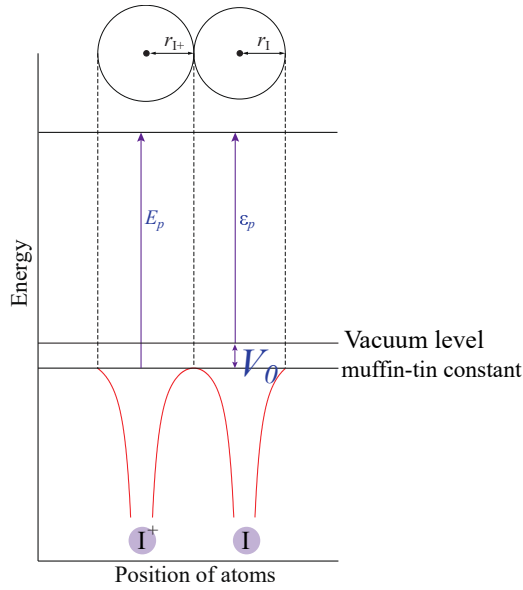


図 4: シミュレーションに用いた muffin-tin ポテンシャルの断面図。 ϵ_p は真空レベル（十分遠方）における光電子の運動エネルギー、 V_0 は真空レベルと muffin-tin constant レベルとのポテンシャル差、 E_p は分子領域内の光電子の運動エネルギーを表す。 r_{I+} と r_I はそれぞれ I^+ イオンと I 原子の muffin-tin 半径である。文献 [20] の図 4 を修正して引用。

このポテンシャルは、muffin-tin 半径 r_A (A は原子またはイオン) を持つ球対称なポテンシャル部分と、それ以外の平らな部分 (muffin-tin constant) からなり、muffin-tin constant は真空 (十分遠方) から見て V_0 だけ低いポテンシャルを持つ。シミュレーションでは、 V_0 をパラメーターとすることで、第一原理的に求めることが難しい分子領域内の光電子の運動エネルギー E_p を表現している。球対称なポテンシャル部分については Hartree-Fock 法による計算 [15] を行い、muffin-tin 半径 r_A や式 (8) の遷移行列要素 $M_{lm}^{(k)}(\lambda_r)$ 、散乱する際の位相のずれなどを求めている。図 3 下の光電子角度分布から I_2 分子の構造 (原子間距離) を推定するため、原子間距離 R_{I-I} と V_0 をフィッティングパラメーターとして変えながら XPD パターンを計算し、実験結果を最もよく再現するものを探した。ここで注意すべきは、実験で得られる光電子角度分布 LF-PAD には分子の向きに分布があることである。LF-PAD を構成するには

まず、XFEL の偏光と分子の向きの様々な組み合わせについて XPD パターンを求め、イオンイメージから求めた配列分布 (図 2) によって重み付けをして実験結果と比較した。実験とシミュレーションがどの程度一致しているかを評価するための指標としては信頼度 R :

$$R = \frac{\sum_{\theta} [I_{\text{theor}} - I_{\text{exp}}]^2}{\sum_{\theta} [I_{\text{theor}} + I_{\text{exp}}]^2} \quad (12)$$

を用いた。 I_{exp} (I_{theor}) は実験 (理論) 的に得た θ 方向の光電子強度である。 R が小さいほど実験結果との一致がよい指標である。原子間距離 R_{I-I} と muffin-tin constant のポテンシャル V_0 の関数として信頼度 R をプロットすると図 5 のようになる。黒線で囲った (A) の領域で R が最も小さくなり、実験結果を最もよく再現する (図 5 下の赤線)。一方、基底状態の平衡核間距離 ($R_{I-I} = 2.666 \text{ \AA}$) の近辺 (図 5 の (B) で囲った部分) では、図下の青線のように実験結果とは有意に差がある。これらの解析は、強度 $6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ のレーザー電場中の I_2 分子は平衡核間距離より (平均すると) $0.18 \sim 0.30 \text{ \AA}$ 長くなることを示している。この核間距離の伸びの由来として、伸縮振動の状態分布が配列用レーザーによって (断熱的に) 変化したことなどが考えられる。高強度レーザー電場中の分子構造はこれまでほとんど調べられておらず、配列用レーザーの強度 ($10^{11} \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$) 程度では平衡核間距離と変わらない、と仮定されてきたが、本手法を用いれば、この仮定がどの程度妥当かを検討することができる。高強度レーザー電場中の分子構造を調べる手法として、高次高調波スペクトルの解析や LAED (Laser assisted electron diffraction) 法 [21] など他の構造解析法と比較できれば本 XPD 法の特長と限界を明瞭にできると考えている。

4.2 軟 X 線 FEL による光電子回折

前小節で示したように、分子配列技術と超短パルス XFEL を利用すれば分子の瞬時構造を明らかにできる。しかし、硬 X 線パルスでは分子のイオン化断面積が小さく、大強度な XFEL

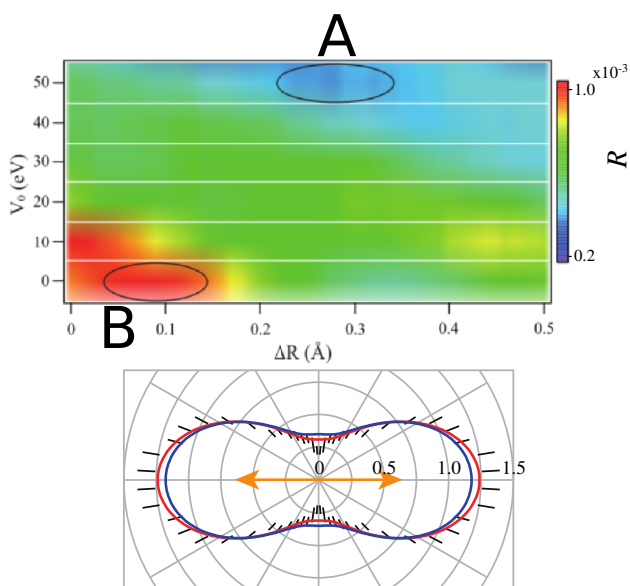


図 5: 上: 光電子角度分布のシミュレーションから求めた信頼度 R . muffin-tin constant のポテンシャル V_0 を縦軸, 原子間距離 R_{I-I} と平衡核間距離 (2.666 Å) の差 ΔR を横軸にしてプロットしている. 下図は領域 A の場所での XPD パターン (赤線) と領域 B の場所の XPD パターン (青線) を極座標表示したもの. 実験で得た光電子角度分布 (図 3 の下図と同じ) は黒棒で示す. XFEL と Nd:YAG レーザーの偏光方向を矢印で示す. 文献 [20] の図 3 を修正して引用.

をもってしてもデータの取得に時間がかかる. 例えば前小節に示したイメージを 1 つ取得するのに 8 時間ほどかかり, ポンプ-プローブ実験として数十枚のイメージを, 数十時間しかない XFEL のマシンタイム内で取得することは現実的ではない. その意味で, 0.2~2 keV の軟 X 線 (SX) 領域の光はイオン化断面積が十分に大きく (硬 X 線領域と比べて 10~100 倍程度) また硬 X 線領域と同様な XPD パターンを期待できるため, 光電子回折実験に最適なエネルギー領域といえる. そこで私たちは, SX 領域の FEL を提供する PAL-XFEL (韓国・浦項) に VMI 分光器を移設し SX-FEL による光電子回折法の開発を進めている.

PAL-XFEL の軟 X 線ビームラインは 2019 年より 0.3~1.2 keV の SX-FEL パルスをユーザー提供している. このビームラインは, 光学レーザーパルスとの同期精度が高いという特

徴を持っており, ポンプ-プローブ型実験でダイナミクス研究を進めるのに適している. このビームラインでの開発研究を始めるにあたり, SX 領域で扱いやすい試料として, ヨードベンゼン分子 C_6H_5I の I 3d 光電子イメージの観測を行った. 図 6 に, 光子エネルギー 750 eV の SX-FEL を用いて, 配列したヨードベンゼンから発生した光電子イメージを示す. 上述したように, SX 領域では硬 X 線領域に比べて吸収断面積が 2 桁近く大きい. 実際, 30 分程度の測定でも, 硬 X 線 FEL で 8 時間ほどの測定と遜色のない精度のイメージとなっている. サンプル供給法や SX-FEL ビームの質を最適化すれば, さらに短い時間でポンプ-プローブ測定が可能なイメージが取得できると見積もっている. また, SX-FEL は硬 X 線 FEL に比べてバンド幅を格段に狭くできる. PAL-XFEL の場合, 750 eV において実測約 4 eV であり (4.1 節の実験では約 20 eV), 図 6 で運動量 2.9 原子単位 (運動エネルギー 115 eV) 付近の I 3d 光電子リングに 2 重構造が認められる. これは, スピン軌道相互作用で分裂した I 3d_{3/2} 軌道 (イオン化エネルギー 630.8 eV) と I 3d_{5/2} 軌道 (619.3 eV) に由来する 2 重構造であり, エネルギー差約 10 eV が十分に区別可能である.

二重リングのうち, 3d_{5/2} 軌道に由来する外側リングの光電子角度分布 LF-PAD を図 6 下に黒棒で示す. なお, 3d_{3/2} に由来する内側リングの角度分布も誤差の範囲で一致している. この LF-PAD を観測した時, フラグメントイオン I^+ のイメージから評価した分子の配列度は $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.78 \pm 0.01$ であった. 4.1 節と同様, さまざまな向きを持つ分子に対して MF-PAD を計算し, 配列分布に応じて重み付けをすることで LF-PAD を求めることができる. その結果を図 6 下の青線で示す. シミュレーション結果が実験結果をよく再現していることが分かる. ただしシミュレーションでは, I-C 原子間距離を変えても LF-PAD が大きく変わらない. それは, I 3d 軌道 (3d_{5/2} も 3d_{3/2} も) が 5 重に縮退しており, 各副軌道からの MF-PAD に

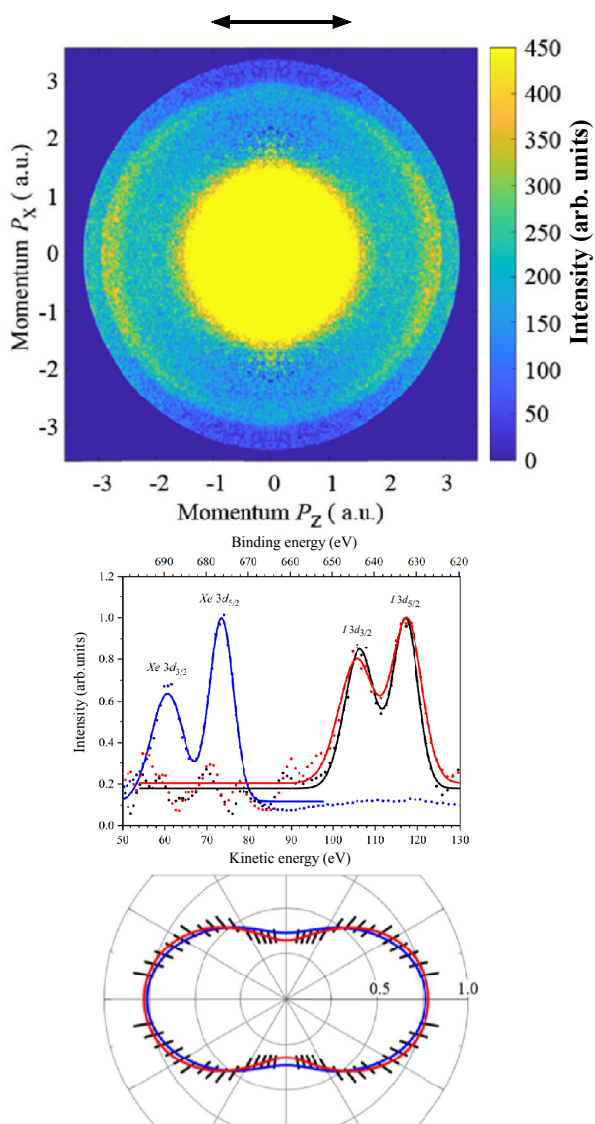


図 6: 上: 配列したヨードベンゼンから生成した I 3d 光電子の運動量画像. 軟 X 線 FEL の光子エネルギーは 750 eV. XFEL の 25,000 ショット分のデータを積算した. XFEL と配列用 YAG レーザーの偏光方向を矢印で示す. 中: 上図を角度方向に積分して得た I 3d 光電子スペクトル. 黒丸は XFEL のみ, 赤丸は YAG レーザーを併用した時の実験結果. 黒線, 赤線はそれぞれの実験結果を Voigt 関数でフィッティングした結果. 比較のため, 同じ実験条件で Xe 原子について測定した Xe 3d 光電子スペクトルを青丸, 青線で示す. 下: 外側のリング (I 3d_{5/2} 軌道に由来する) に対する光電子角度分布. 極座標で表示している. 実験結果は黒棒 (棒の長さが誤差を表す), Legendre 多項式によるフィッティング結果を赤線, XPD 理論に基づくシミュレーションの結果を青線で示す. 文献 [22] の図 3 を修正して引用.

現れる XPD パターンを足し合わせる時に干渉模様が重なりあうため, 構造変化による XPD パターンの変化が埋め合わさって見えづらくなるためである. 3d 光電子は吸収断面積が比較的大きく, 同時に, 背景となりうる上準位の光電子 (運動エネルギーが高すぎて私たちの VMI では観測できない) との間に十分にエネルギー差があって角度分布解析への影響が小さいという点で LF-PAD の観測自体には都合がよい. 一方で, XPD パターンとして構造解析するためには一定の工夫が必要である. 一つの解決法として, 配列用レーザーとして楕円偏光したレーザーパルスを用い, 3 次元的に分子を配列 [23] することを考えている. 分子の面を実験室座標系に固定し, さらに配列の度合を向上することによって, 各副軌道からの MF-PAD の重なり具合を減らし, XPD パターンの特徴を残した LF-PAD を得ることができる. この改善によって, 原子間距離の変化により LF-PAD が敏感に変化すると期待している.

5. XFEL を用いたポンプ-プローブ実験

XFEL を利用してポンプ-プローブ型の時間分解研究をする際, 考えるべき一つの大きな課題として光学レーザーとの遅延時間を正しく評価すること, が挙げられる. おおもとの電子源から数百メートル先のアンジュレーターで発振しさらに数百メートル先の相互作用領域に導く XFEL パルスと, 全く別の原理で発振している光学超短レーザーパルスを高い精度で同期することは簡単ではなく, XFEL と光学レーザーとの遅延時間の揺らぎ (時間ジッター) は典型的に数百 fs 程度生じる. 遅延時間を正しく評価するために, 過渡吸収や過渡反射を利用したタイミングモニターを別途用意し, オフラインでデータをソートしながら解析できるようにしている XFEL 施設も多い [29]. その場合, XFEL と光学レーザーそれぞれの一部を取り出し, 同軸ではなく, 波面に角度を付けてモニター用の試料 (GaAs など) に両パルスを照射し, 吸収

または反射した光学レーザーパルスをイメージとして観測する．波面に角度を付けることによって，遅延時間の情報と位置情報が1対1に対応する．そのため，XFEL パルスによって吸収率あるいは反射率が変化した時刻（XFEL と光学パルスとの遅延時間）をシングルショットのイメージから評価できる．このタイミングモニターに大きく頼らず時間ジッターの問題を回避する1つの方法として，私たちはフラグメントイオンと光電子を同時に観測し，フラグメントイオンのイメージでタグ付けしながら光電子イメージを解析した．

時間分解光電子分光の例として，非断熱的な配列 [24, 25] をしている CO_2 分子からの光電子角度分布を観測した．非断熱的な配列とは， $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 程度のやや高強度な超短パルスを気相分子に照射したとき，回転状態がコヒーレントに励起されて分子軸の分布が時々刻々変化する現象である．例として，図7の実線に強度 $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ，パルス幅 300 fs のパルスを CO_2 分子に照射したときの配列度 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の時間発展を示す． CO_2 など単純な直線分子の場合，パルス照射直後に分子軸が一度偏光方向に揃ったのちに位相が崩れ，ほぼランダムな向きを向く．その後，回転周期の半周期および1周期後に再び位相が揃い分子軸が偏光方向へと揃う．本実験ではプローブとしてSACLAの真空紫外FEL（光子エネルギー 55.4 eV）を用い，超短パルス Ti:sapphire レーザー照射からの遅延時間を変えながら，分子軸の向き（の分布）による光電子角度分布の変化を調べた．

パルス幅数～数十 fs の超短パルスを用いたポンプ-プローブ型の時間分解分光実験では，多くの場合，一軸ステージによって機械的に遅延時間を変えて時間変化を調べる．振動除去や温度制御など適切な対策をすれば数十アト秒まで精度を高めることも難しくはない．一方SASE（Self-Amplified Spontaneous Emission）方式 [26] によりランダムに発振するXFELでは電子ビーム内で発振が始まるタイミングを制

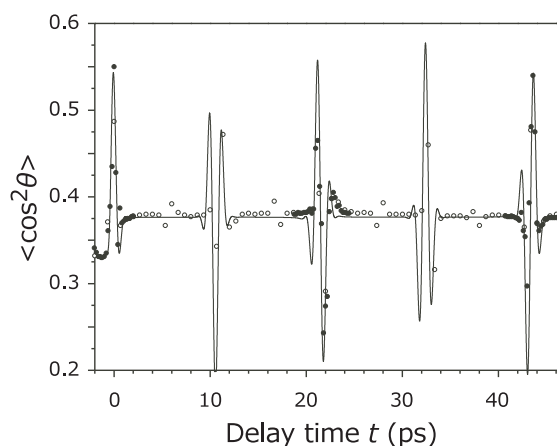


図7: パルス幅 300 fs の超短パルスによって非断熱的に配列した CO_2 分子の配列度 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の時間発展．黒丸と白丸はフラグメントイオンの運動量イメージから評価した実験結果．実線は回転温度 6 K，ピーク強度 $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ を仮定したシミュレーションの結果．文献 [28] の図2を修正して引用．

御できない．また，数百メートルある光路中の振動や温度変化を完全に制御して光路長を一定にする（例えば 30 μm の光路長変化は 100 fs に相当する）ことは簡単ではない．これらの原因から，XFEL と光学レーザーを併用したポンプ-プローブ型の実験では，両パルス間の遅延時間のジッターが数百 fs 程度の大きさになる．例えば図8上に，一軸ステージを動かして光学遅延 Δt を変えながら，フラグメントイオン CO^+ のイメージから求めた配列度 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の平均値の遅延時間依存性を示す．図7の実線で示したシミュレーション結果と同様，回転周期の半周期および1周期付近で $\langle \cos^2 \theta \rangle$ が振動するが，その振幅はシミュレーション結果と比べてずいぶん小さい．これは，遅延時間のジッターのために $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値が鈍っていることを表している．実際，ショットごとに $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値がどの程度の頻度で得られるかを調べると（図8下参照，各 Δt で 2500 ショットずつ測定している．） $\Delta t = 22.0 \text{ ps}$ 付近では $\langle \cos^2 \theta \rangle$ が 0.25～0.45 に渡って，また 43.6 ps 付近では 0.30～0.54 に渡って広く分布していることが分かる．これは時間ジッターが 1 ps 弱程度あることを反映したものである． $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の測定自体

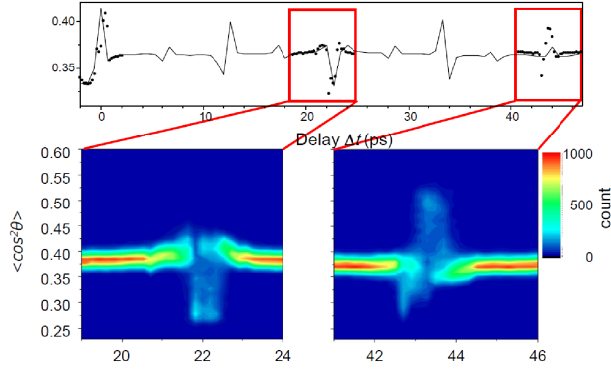


図 8: 上: 一軸ステージによって遅延時間を変えた時に遅延時間ごとに現れる配列度 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の平均値。実線は 1500 ショットの積算, 0.6 ps ステップ, 黒丸は 2500 ショットの積算, 0.2 ps ステップで測定した。下: $\Delta t = 22$ ps と 43 ps 付近で (名目上の) 遅延時間ごとに観測される $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の頻度プロット。

は, $\Delta t = 20$ ps 付近のように 1 ショットの測定でも ± 0.01 以下と高い精度で評価できている。遅延時間のジッターによる影響を抑えて光電子角度分布の配列依存性を調べるため, シミュレーション結果を参考にしながらフラグメントイオンの運動量画像を並べ替えた。すなわち, 各ショットの画像から $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を求め, シミュレーションの値に最も近い Δt になるように ± 0.7 ps を上限として移動した。この並べ替えによって, 遅延時間のジッターは 0.2 ps (1 軸ステージのステップ幅) 以下に抑えられる。上限を設けているのは, 同じ $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値が別の Δt にもあるためである。並べ替えて最終的に得た $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の時間発展を図 7 の黒丸で示している。 $\Delta t = 43$ ps 付近の最大値 ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.54$) と 22 ps 付近の最小値 ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.25$), またパルス照射後の permanent alignment の値 [27] など $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の挙動の特長が, 1 軸ステージを機械的に動かして積算するだけでは再現できなかったが, 並べ替えることによって再現できることが分かる。

並べ変えたイオンイメージに対応する光電子イメージを抽出することによって光電子スペクトルの配列依存性を得ることができる。図 9 上は, 偏光方向と平行に配列した分子 ($\Delta t = 43.6$

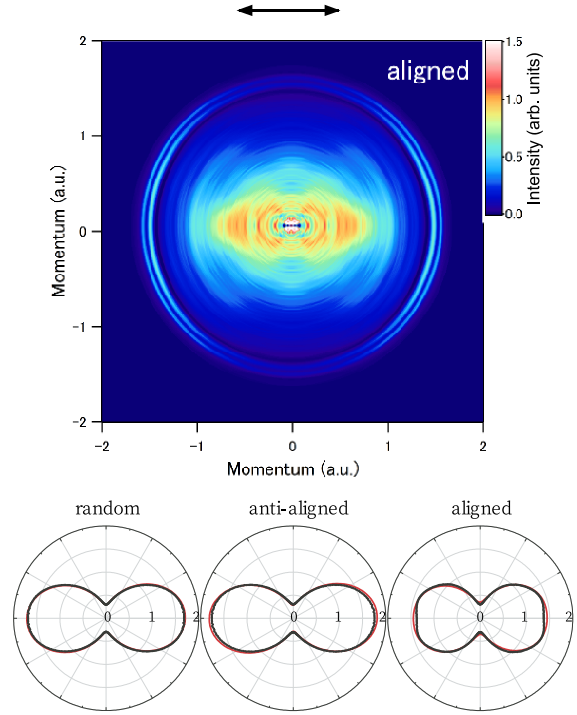


図 9: 上: 偏光方向に配列した CO_2 分子と相関して得た光電子の運動量画像を逆アーベル変換することによって求めた 3 次元運動量分布。XFEL の光子エネルギーは 55.4 eV。XFEL と超短パルス光学レーザーの偏光方向を矢印で示す。下: 運動量 1.6 原子単位付近に現れる 2 重リングのうち外側の最外殻軌道 ($1\pi_u$) から放出された光電子についての角度分布。極座標で表示している。実験結果は黒丸, それぞれの配列状態によって重み付けして得られた理論シミュレーションの結果は赤線で示している。下図は文献 [28] の図 4 を修正して引用。

ps, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.54$) と相関して得られる光電子について, 運動量画像を逆アーベル変換 [31] し, 3 次元運動量分布として表現したものである。図にはいくつかのリングが見られるが, そのうち最も外側, 半径 1.6 原子単位 (運動量) 付近に現れる 2 重リングのうちの外側, 最外殻 $1\pi_g$ 準位からの光電子の角度分布に着目して以下議論する。なお 2 重リングの内側は $1\pi_u$, $3\sigma_u$, $4\sigma_g$ 由来の光電子が重なっており明確な配列依存性は見られない。

図 9 下に, 異なる配列状態の分子と相関して得られる光電子角度分布 LF-PAD を示す。配列状態の違いによって LF-PAD が大きく異なることが分かる。配列状態がランダムな分子

の LF-PAD は、 $f(\theta) = 1 + \beta P_2(\cos \theta)$ (ただし $f(\theta)$ は θ 方向の光電子強度、 $P_2(\cos \theta)$ は 2 次の Legendre 多項式、 $\beta = 1.26$ は非対称パラメーター) で特徴付けられる双極子遷移型の角度分布を示す。偏光の直交方向に配列した分子と相關する LF-PAD は、ランダムな分子より偏光方向に偏った分布をしている。それに対し、平行に配列した分子と相關する LF-PAD は偏光から 20° 方向に膨らみを持つようなゆがんだ分布になる。これらの光電子角度分布 LF-PAD に対しても、4 節と同様、様々な向きを向いた分子に対して MF-PAD を計算し、配列分布で重み付けすることによってシミュレーションできる。本稿の範囲を超えるため詳細は省くが、時間依存密度汎関数法によって MF-PAD を計算し [32]、それぞれの配列分布で重み付けして LF-PAD を求めた。分子の構造は中性基底状態の最安定構造を仮定している。シミュレーション結果を図 9 下の赤線に示している。どの配列状態に相關する LF-PAD に対してもシミュレーションと実験結果がよく一致しており、MF-PAD 計算の妥当性を示している。同時に、本手法のような、フラグメントイオンの画像でタグ付けして光電子の画像を並べ替える手法が XFEL 実験のデータ解析に有効であることが確認できた。同様にフラグメントイオンの運動量情報でタグ付けする方針は、ヨーロッパの競合グループも試みている [30]。彼らは、 O_2 分子のクーロン爆発の初期過程における光電子イメージを調べるにあたり、フラグメントイオンの運動量から遅延時間を推定し、光電子イメージの時間変化を議論している。十分信頼できるモデルによって遅延時間と結びつけられる場合は、フラグメントイオンと光電子の同時観測が時間ジッターの影響を取り除くよい手法となる。複雑な過程を経て最終的に観測されるフラグメントイオンの運動量と遅延時間とを結びつけるよいモデルを、多くの光化学反応において構築することが課題になると考えている。

6. まとめ

本稿では、光化学反応過程における分子構造のダイナミクスを直接観測することを目指して取り組んでいる光電子回折の開発の現状について紹介した。超短パルス X 線である XFEL を利用し、配列した分子からの光電子運動量画像を観測することによって、分子座標系の光電子角度分布 MF-PAD に近い角度分布を得ることに成功した。光電子回折理論に基づくシミュレーションによって実験結果を再現できており、分子の瞬時構造を再構築するためのプロトコルが確立したと考えている。配列の度合をさらに高めること、楕円偏光を用いて 3 次元的な分子配列とすることによって、より MF-PAD に近い角度分布を観測することを直近の課題としている。また、3 次元的な配列によって、原子間距離の変化のみではなく結合角の変化にも敏感な観測法とすることを予定している [33]。一方、ポンプ-プローブ型の実験で問題となりうる遅延時間のジッターの解決策としてフラグメントイオンによるタグ付けを行い、光電子角度分布の配列依存性の観測に成功した。近年 XFEL のパルス幅も短縮されており、アト秒科学の研究も視野に入ってきているが、まだ遅延時間を評価する手法は確立していない。フラグメントイオンや光電子イメージによるタグ付けがよい指標になると期待して計画を進めている段階である。

7. 謝辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構の柳下明名誉教授、中嶋享博士、島田紘行博士、立命館大学、大阪大学の寺本高啓博士、京都大学の間島拓也准教授と研究室のメンバー、東京大学物性研究所の水野智也博士、POSTECH の文是會博士、千葉大学、ボーフム大学の水翔太博士のほか、東京大学の酒井広文研究室のメンバーなどからなる合同研究チームによって行った。また矢橋牧名博士、富樫格博士を始めとし

た SACLA のスタッフと Kwon Soonnam 博士, Park Sang Han 博士を始めとした PAL-XFEL のスタッフに感謝する. 本研究は科研費基盤研究 (16H02132, 16K05496), 新学術領域「3D 活性科学」公募研究 (17H05214), 文部科学省 2 国間交流事業 (「超高速 X 線光電子回折による光化学反応の分子イメージング」) からの援助の元に行った.

参考文献

- [1] R. D. Levin and R. B. Bernstein, ‘Molecular Reaction Dynamics’, Oxford University Press (1975).
- [2] 井上鋒朋訳, (文献 [1] の日本語版) “分子衝突と化学反応”, 学会出版センター (1976).
- [3] Nobel Prize in Physics 2023 press release, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2023/press-release/>
- [4] H. Ihee *et al.*, *Science* **291**, 458 (2001).
- [5] R. Srinivasan *et al.*, *Science* **307**, 558 (2005).
- [6] K. H. Kim *et al.*, *Nature (London)* **518**, 385 (2015).
- [7] D. Arnlund *et al.*, *Nat. Methods* **11**, 923 (2014).
- [8] J. J. Larsen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111**, 7774 (1999).
- [9] H. Sakai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 10235 (1998).
- [10] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
- [11] M. Kazama *et al.*, *Phys. Rev. A* **87**, 063417 (2013).
- [12] S. Tsuru *et al.*, *Phys. Rev. A* **95**, 043404 (2017).
- [13] S. Tsuru *et al.*, *J. Chem. Phys.* **148**, 124101 (2018).
- [14] T. Fujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 1321 (1980).
- [15] C. McGuinness and D. Robert, *Cowan’s Atomic Structure Code*. <http://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan/> (2009).
- [16] B. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
- [17] J. Ullrich *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003).
- [18] K. Hosaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1841 (2006).
- [19] K. Nakajima *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 14065 (2015).
- [20] S. Minemoto *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 38654 (2016).
- [21] Y. Morimoto *et al.*, *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014).
- [22] T. Teramoto *et al.*, *Struct. Dynam.* **9**, 024303 (2022).
- [23] J. J. Larsen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2470 (2000).
- [24] J. Ortigoso *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 3870 (1999).
- [25] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking, *J. Chem. Phys.* **116**, 6567 (2002); *ibid.*, **116**, 6579 (2002).
- [26] E. L. Saldin *et al.*, ‘The Physics of Free Electron Lasers’, Springer Berlin (2000).
- [27] A. A. Søndergaard *et al.*, *J. Chem. Phys.* **147**, 013905 (2017).
- [28] S. Minemoto *et al.*, *J. Phys. Commun.* **2**, 115015 (2018).
- [29] T. Sato *et al.*, *Appl. Phys. Express* **8**, 012702 (2015); C. Gahl *et al.*, *Nat. Photonics* **2**, 165 (2008).
- [30] G. Kastirke *et al.*, *Phys. Rev. X* **10**, 021052 (2020).
- [31] G. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4989 (2004).
- [32] M. Stener, *J. Chem. Phys.* **122**, 234301 (2005).
- [33] S. Minemoto *et al.*, *J. Electron Spectrosc.*

Rel. Phenom. **258**, 147221 (2022).

2024 年度 役員・委員会

会長

渡部直樹（北海道大学）

幹事

久間晋（理化学研究所）

中井陽一（理化学研究所）〔副会長〕

日高宏（北海道大学）

藤田奈津子（日本原子力研究開発機構）

穂坂綱一（量子科学技術研究開発機構）

運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

石井邦和（奈良女子大学）

大橋隼人（富山大学）

歸家令果（東京都立大学）

北島昌史（東京工業大学）

久間晋（理化学研究所）

熊谷嘉晃（奈良女子大学）

佐甲徳栄（日本大学）

中井陽一（理化学研究所）

中野祐司（立教大学）

羽馬哲也（東京大学）

彦坂泰正（富山大学）

日高宏（北海道大学）

藤田奈津子（日本原子力研究開発機構）

穂坂綱一（量子科学技術研究開発機構）

常置委員会

編集委員会

委員長：穂坂綱一（量子科学技術研究開発機構）

行事委員会

委員長：藤田奈津子（日本原子力研究開発機構）

広報渉外委員会

委員長：久間晋（理化学研究所）

顕彰委員会

委員長：中井陽一（理化学研究所）

庶務委員会

委員長：日高宏（北海道大学）

編集委員 石井邦和, 沖野友哉, 奥村拓馬, 鬼塚侑樹, 歸家令果,
田沼肇, 鳥居寛之, 羽馬哲也, 樋山みやび, 穂坂綱一



原子衝突学会誌しょうとつ

第 21 巻 第 2 号（通巻 117 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2024

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2024 年 7 月 16 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@as.bunken.co.jp>