

3P129

Lyman- α 光子標識付き電子エネルギー損失分光法による、 二電子励起NH₃分子の研究

(¹東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻)

○石川理沙¹、小田切丈¹、中里智治¹、黒川学¹、谷内一史¹、北島昌史¹、河内宣之¹

【序】

多電子励起状態は、イオン化連続状態と結合しており、超励起状態の一種である。多電子励起状態は、現代化学の拠り所となる一電子平均場近似と Born–Oppenheimer 近似の両方が破綻するであろう系として、興味深い研究対象である。しかし化学において重要である多原子分子においては、多電子励起状態の存在すらつい最近まで確定的ではなかった。いわんや、その生成と崩壊の量子ダイナミクスを解明することはほとんど手付かずの状態である。

本研究グループの加藤等[1]はNH₃の光励起実験において、バルマー系列のけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として測定し、(2a₁)⁻¹イオン状態をコアとする一電子励起状態と共に、新たに二電子励起D1、D2 状態を発見した。

また、本研究グループの福澤等[2]はCH₄の光励起、電子衝突励起によって生じたH(2p)原子から放出されるLyman- α 光子放出の断面積を励起エネルギーの関数として測定し、それらを振動子強度に変換し、両者を比較した。それにより、電子-分子相互作用は、光子-分子相互作用と比べて二電子励起を増進することを明らかにした。このメカニズムを具体的に明らかにするために、福澤等の発見が一般性を有するものであるかどうかをまず明らかにしよう。本研究では、福澤等と同様に、Lyman- α 光子標識付き電子エネルギー損失分光法[3]を用いて、二電子励起NH₃分子の研究を行い、NH₃においてもCH₄と同様の結果を見出した。

【実験】

電子モノクロメータにより単色化した電子線をNH₃分子に衝突させる。解離性励起により生成するH(2p)原子が放出するLyman- α 光子と散乱電子を同時計数する。真の同時計数率を入射電子ビームの電流値、標的分子の数密度、幾何学的因子について規格化することにより、「NH₃と電子が衝突し、電子がエネルギー E を失って微小立体角要素 $d\Omega_e$ に散乱され、解離フラグメントH(2p)原子がLyman- α 光子を微小立体角要素 $d\Omega_{ph}$ へ放出する過程」の三重微分断面積 $d^3\sigma/dEd\Omega_e d\Omega_{ph}$ を損失エネルギー(励起エネルギー) E の関数として得た。本研究では、入射電子エネルギー100eV / 電子散乱角 8° で測定を行った。

【結果】

NH₃分子はC_{3v}点群に属し、その基底電子配置は $\tilde{X}^1A_1(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ である。図1にNH₃のLyman- α 光子放出の振動子強度分布を励起エネルギーの関数として示す。(a)は入射電子エネルギー100eV、電子散乱角 8° における有効一般化振動子強度分布(effective-GOS分布)で、(b)は双極子振動子強度分布(DOS分布)である。両者とも本研究における測定結果である。limit theoremによると、運動量移行 $K \rightarrow 0$ の極限で、図1(a)の $(dF/dE)_{Ly-\alpha}$ は(b)の $(df/dE)_{Ly-\alpha}$ に漸近する。

鏡映近似と超励起状態の崩壊ダイナミクスの半古典的取り扱いに基づき、図 1(b)のDOS分布を解析した。その結果、三つの超励起状態を励起エネルギー16.4eV、25.3eV、31.0eVに見出した。16.4eV、25.3eVの超励起状態はそれぞれ、電子配置が $(1e)^{-1}(mo)$ 、 $(2a_1)^{-1}(mo')$ の一電子励起状態であろう。ここで (mo) 、 (mo') は分子軌道を表す。そして、31.0eVの超励起状態は、加藤等[2]が見出した二電子励起D2 状態であろう。31eV付近を超える領域では解離性直接イオン化が寄与していると考えられる。同様の考え方に基づき、図 1(a)のeffective-GOS分布も解析した。その結果、effective-GOS分布においても、一電子励起 $(1e)^{-1}(mo)$ 、 $(2a_1)^{-1}(mo')$ 状態と二電子励起D2 状態が寄与していることが分かった。また、図 1(a)においても 31eV付近を超える領域では、解離性直接イオン化が寄与していると思われる。

振動子強度分布を励起エネルギーについて積分することにより、各超励起状態由来のLyman- α 光子放出の振動子強度を求めた。CH₄(入射電子エネルギー80eV / 電子散乱角 10°)と同様に、NH₃においても電子-分子の相互作用は、光子-分子相互作用と比べて、一電子励起に対する二電子励起の比を増進させることを明らかにした。このような電子-分子相互作用の特異性は、広く一般に見られるようである。

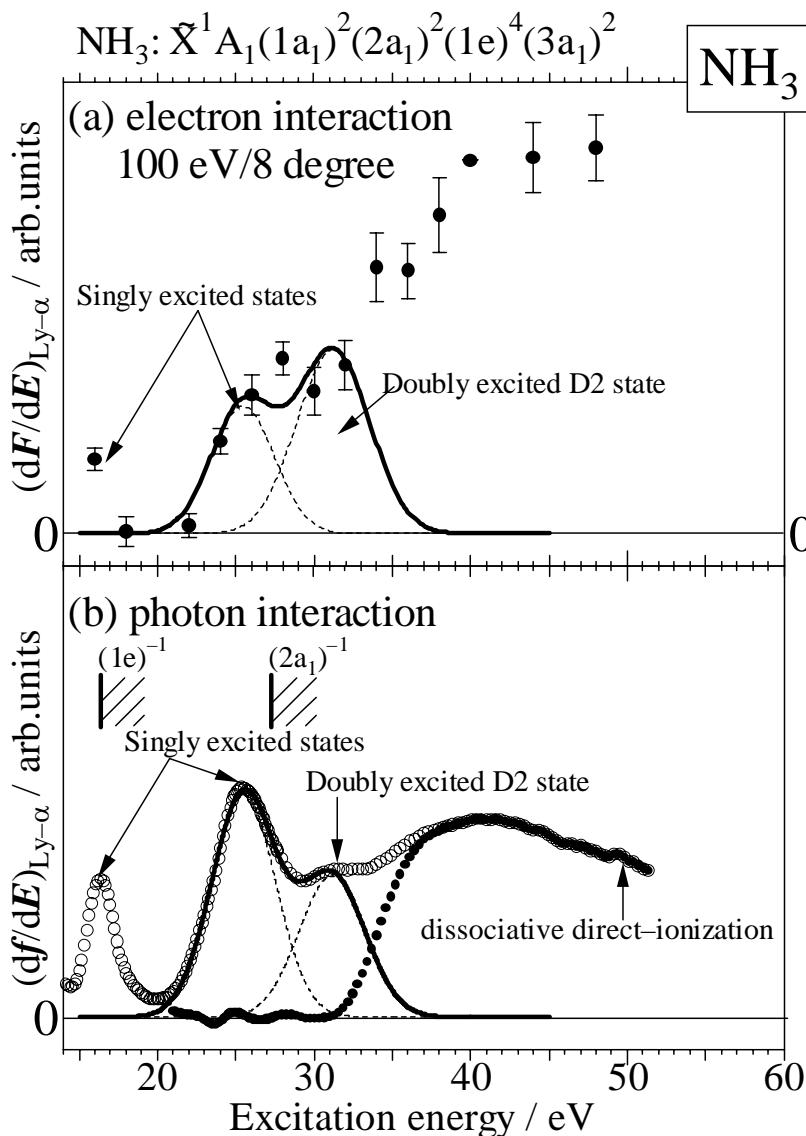


図 1: NH₃におけるLyman- α 光子放出の振動子強度分布を励起エネルギーの関数として示す。(a)は入射電子エネルギー100eV、電子散乱角8°における有効一般化振動子強度分布 $(dF/dE)_{Ly-\alpha}$ であり、(b)は双極子振動子強度分布 $(df/dE)_{Ly-\alpha}$ である。図(a)、(b)中の曲線はフィッティングの結果を示しており(本文参照)、図(b)中の斜線付きの垂直線はNH₃⁺の $(1e)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$ 状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す。

参考文献

- [1] H. Fukuzawa *et al.*, *J. Phys. B* **38**, 565 (2005)
- [2] M. Kato *et al.*, *J. Phys. B* **36**, 3541 (2003)
- [3] (a): T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **28**, L465 (1995)
- (b): T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **29**, 1829 (1996)