

1A16

分子座標系における電子散乱断面積測定法の開発： 解離イオン同時計測 EELS

(東北大・多元研) ○渡邊 昇、山田 聡、平山 司、関 淳志、鈴木 大介、高橋 正彦

Development of a method to observe EELS cross sections in molecular frame: electron-ion coincidence spectroscopy

(IMRAM, Tohoku University) ○Noboru Watanabe, So Yamada, Tsukasa Hirayama, Atsushi Seki,
Daisuke Suzuki, and Masahiko Takahashi

【序】 大気中の光化学反応に代表されるように、自然界における多くの反応は光や荷電粒子と分子との衝突によって誘起される電子励起を引き金としており、その進行は生成励起分子の電子状態に強く依存する。多様な反応の出発点と位置づけられる励起分子の電子状態を理解するため、我々は電子エネルギー損失分光(EELS) [1]を用いた研究を進めてきた[2-4]。高速電子の散乱実験から得られるEELS断面積は、励起分子の電子状態を反映した特徴的な移行運動量依存性を示すため、その分布形状より励起電子軌道の形などについて議論することができる。しかしながら、通常のEELS実験では励起電子軌道の対称性や空間的な広がりについては調査できるものの、標的気体分子のランダムな配向により実験結果が空間平均され、軌道形状の異方性に関する情報は失われてしまう。もし、電子衝突時における分子方向を規定した測定を実現できれば、励起電子軌道の異方的な形状についてまで実験的なアプローチが可能となり、得られる情報が格段に増える。そこで我々は、空間平均の実験的困難を克服すべく、分子座標系においてEELS断面積を測定する手法の開発を試みた。本講演では製作した装置の詳細を紹介するとともに、二原子分子の内殻励起を対象とした予備的実験の結果について報告する。

【解離イオン同時計測 EELS 装置】 電子衝突により励起した分子は、しばしば不安定となり解離する。分子の回転に比べて十分速やかに解離する axial recoil 条件下では、イオンの飛行方向が電子衝突時における分子軸方向と一致するため [5, 6], 散乱電子と解離イオンとを同時計測することで分子配向を規定したEELS実験が可能となる。

本原理に基づき製作した実験装置の模式図を図1に示す。電子銃で生成した高速電子線を散乱点で試料ガスと交差させ、角度 θ 方向に非弾性散乱された電子を半球型電子分析器でエネルギー分析した後、位置敏感型検出器で検出する。さらに、散乱点上方に設置した画像観測型イオン分析器を用いて励起分子の後続解離過程で生じた解離イオンを計測する。分析器内に入射した解離イオンは平行電場によって散乱面に対し垂直方向へ加速され、飛行管を通過した後、二次元検出器に到達する。イオンの飛行時間と二次元検出器上の到達位置から、その初期運動量を決定でき、電子衝突時における分子軸の方向がわかる。

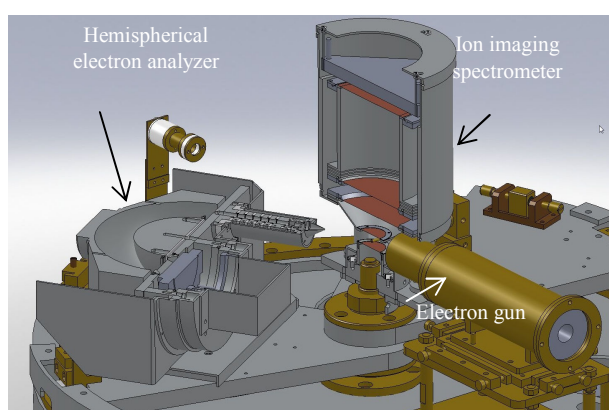


図1. 装置模式図

【実験】 散乱電子と解離イオンとの同時計測実験から得られる測定結果には、一つの事象で生成した二粒子を検出した真の同時計測信号だけでなく、異なる事象で生成した電子とイオンとが偶然に短い時間間隔で検出される偶発信号も含まれる。同時計測実験では、同じ事象で生成した荷電粒子同士を正確に対応づけ、偶発信号の割合を減らすことがその成功の鍵となる。本研究では N_2 の内殻励起を対象とした実験を行うことで、最適な測定条件を模索した。内殻励起分子は、オージェ過程を経由して分子の回転周期よりはるかに短時間でほぼ 100%イオン解離するため、本実験手法のテストに絶好である。パルス電子を試料ガスに照射し、特定の散乱角方向に非弾性散乱された電子を検出すると同時に散乱点下部に設置した電極にイオン引き込み電圧を印加し、電子衝突により生成したイオンを捕集した。以上の手順で検出された電子とイオンは共通の入射電子パルスで生成したものに限定されるため、連続電子線を用いた場合に比べて偶発信号の割合を大幅に減少させることができる。

【結果と考察】 例として、入射電子エネルギー1.5 keV, $\theta = 6^\circ$ で測定した N_2 の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する結果を示す。図 2 は散乱電子とともに計測された生成イオンの飛行時間(TOF)スペクトルである。測定結果に含まれる偶発信号の寄与を見積もるため、散乱電子が検出された直後に散乱点を通じた電子パルスによって生成されたイオンも同時に計測した(図中青点)。どちらのスペクトルにおいても N^+ 解離イオンは 5 μs 付近に中心をもつブロードな分布として観測されているが、検出電子と同じ電子パルスにより生成された N^+ は、異なるパルスで生成されたものよりも強度が強い。この差異が、真の同時計測信号の寄与である。

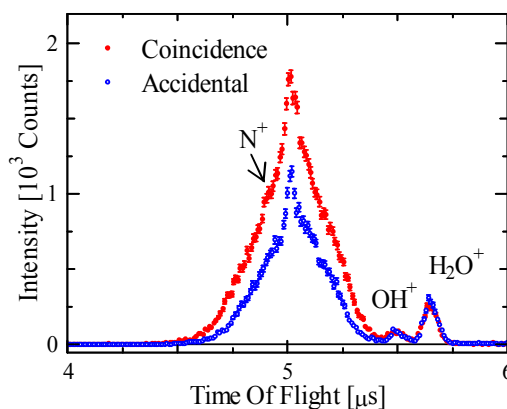


図 2. 生成イオンの TOF スペクトル.

真の同時計測信号を用い、分子座標系における EELS 断面積の強度分布を求めた(図 3)。電子衝突時において N_2 の分子軸が散乱面内にあった事象を選別し、分子軸と移行運動量ベクトル \mathbf{K} とが成す角 ϕ_K の関数として結果を示している。本測定条件においては双極子近似が成り立ち、光吸収実験と等価な測定結果が得られることが期待される。散乱理論によれば、このときの EELS 断面積は $\sin^2 \phi_K$ に比例する。実験結果は、図中に点線で示す理論予測と実験誤差の範囲内でよく一致しており、本測定手法により分子軸方向に依存した EELS 断面積の測定に成功したことを明確に示している。

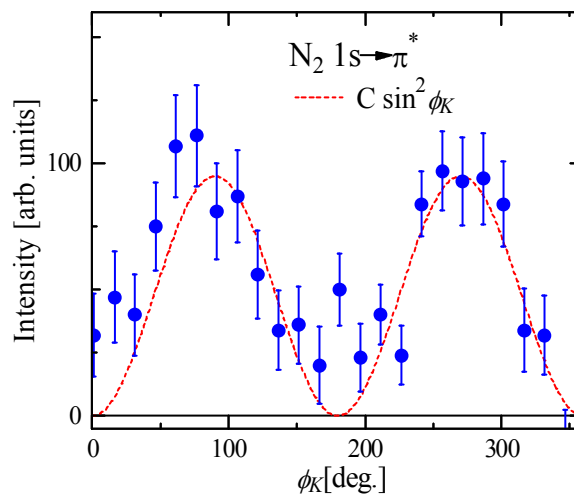


図 3. N_2 の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する分子座標系での EELS 断面積.

【参考文献】 [1] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).

[2] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 234309 (2011).

[3] N. Watanabe, T. Hirayama, D. Suzuki, and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **138**, 184311 (2013).

[4] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 234309 (2011).

[5] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).

[6] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa and J.H.D. Eland, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005).