

## 解離イオン同時計測 EELS 実験による $N_2$ と $O_2$ の価電子イオン化の研究

(東北大・多元研)○山田 聡, 渡邊 昇, 平山 司, 高橋 正彦

### Electron-ion coincidence spectroscopy study on the valence ionization of $N_2$ and $O_2$

(IMRAM, Tohoku University)

○So Yamada, Noboru Watanabe, Tsukasa Hirayama, 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いる。多様な反応の出発点と位置づけられる分子の電子励起過程を理解するため、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。高速電子の散乱実験から得られる EELS 断面積は電子励起過程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状に関する議論や励起バンドのキャラクタリゼーションを行うことができる。しかしながら従来の EELS では、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、分子の異方的形状に起因した電子衝突ダイナミクスの詳細に関する情報が失われていた。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進めている[2]。本研究では、この新しい測定手法の更なる精度向上を図るとともに、本手法を二原子分子の inner-valence イオン化に適用した。inner-valence イオン化領域では、電子相関が強く関与した複雑な励起が数多く起こり、その興味から、分子座標系における光イオン化実験などを用いた研究が盛んに行われてきた。分子座標系におけるイオン化断面積の移行運動量依存性を測定できる本手法を用いれば、inner-valence イオン化過程に関するより詳細な理解が期待できる。発表では開発を進めてきた測定手法を紹介するとともに、 $N_2$  と  $O_2$  の価電子イオン化を対象とした実験結果について報告する。

**【実験】** 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く解離する 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 [3,4]、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。電子銃で生成したパルス電子線を散乱点で試料ガスと交差させ、角度  $\theta$  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、電子を検出すると同時に散乱点下部に設置した電極に電圧を印加し、散乱点上方に解離イオンを画像観測型イオン分析器へ引き込む。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。

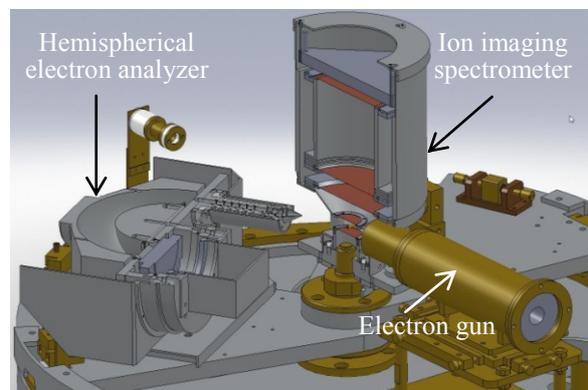


図 1. 装置模式図

**【結果と考察】** 図 2(a)は、入射電子エネルギー 1.4 keV、散乱角  $\theta = 2^\circ$  の条件で測定した  $N_2$  のエネルギー損失スペクトルである。図には、光電子分光で測定されたイオン化バンドの位置[5]を併せて示している。本エネルギー領域において、解離を伴うイオン化状態は、主に  $C^2\Sigma_u^+$ 、 $F^2\Sigma_g^+$  および  $H^2\sigma_g^-$  状態の 3 つに帰属される。しかしながら、通常の EELS 実験で得られるエネルギー損失スペクトルでは、様々なイオン化による連続的な強度分布が重なっており、これらの状態を選別することはできない。これに対し、我々は、個々のイオン化状態が有するポテンシャルカーブを反映して解離イオンが異なる運動エネルギー分布を示す性質を利用することで、同時計測した  $N^+$  の運動エネルギーからイオン化状態の選別を試みた。図 2(b)に、その解析結果を示す。 $C^2\Sigma_u^+$ 、 $F^2\Sigma_g^+$  および  $H^2\sigma_g^-$  状態の寄与がそれぞれ支配的となるように、 $N^+$  の運動エネルギーを 0~0.3 eV、0.5~1.3 eV および 1.8~3.7 eV の範囲に分け、同時計測数を損失エネルギーの関数としてプロットした。得られた結果は、報告されている光イオン化過程に対しての知見[6]と矛盾がなく、状態の選別に成功したことが分かる。

次に、各イオン化遷移に対し、分子座標系における EELS 断面積の移行運動量依存性を調べた。ここでは一例として、 $F^2\Sigma_g^+$  イオン化過程に対する結果を示す(図 3)。分子軸と移行運動量ベクトル  $\mathbf{K}$  とが成す角  $\phi_K$  の関数として表示している。異なる移行運動量で測定した角度分布の形状を比較するため、強度を  $\phi_K = 270^\circ$  で規格化した。図から、実験結果は移行運動量に依存した分布形状の変化をとらえることに成功したことが分かる。発表では、 $O_2$  の結果についても報告すると共に、実験結果に関する詳細な議論を行う予定である。

### 【参考文献】

- [1] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).
- [2] 渡邊昇, 山田聡, 平山司, 関淳志, 鈴木大介, 高橋正彦, 第8回分子科学討論会 2014 東広島, 1A16.
- [3] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).
- [4] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa, and J.H.D. Eland, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005).
- [5] M Eckstein, et al. J. Phys. Chem. Lett. **6**, 419-425 (2015).
- [6] G R Wight, M J Van der Wiel, and C E Brian, J. Phys. B, **9**, 675-689 (1976).

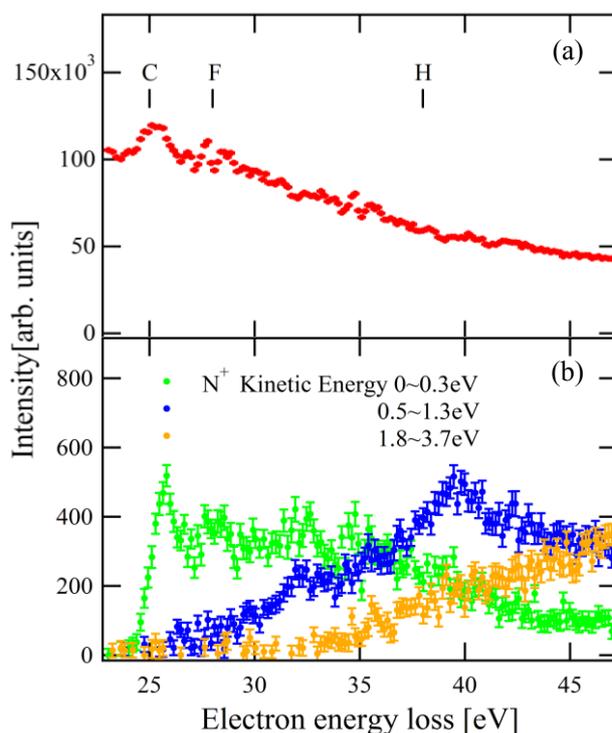


図 2.  $N_2$  の電子エネルギー損失スペクトル

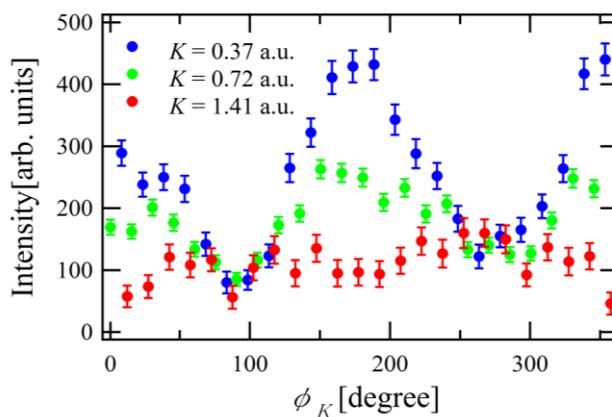


図 3.  $F^2\Sigma_g^+$  イオン化過程の分子方向及び移行運動量に依存した EELS 断面積