

## 解離イオン同時計測 EELS を用いた二原子分子の inner valence イオン化の研究

(東北大・多元研) 渡邊 昇, 山田 聡, 高橋 正彦

### Inner-valence ionization of diatomic molecules studied by electron-ion coincidence spectroscopy

(IMRAM, Tohoku University)

Noboru Watanabe, So Yamada, 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で誘起される電子励起やイオン化をその引き金としている。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詳細に理解するため、我々は電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた研究を進めてきた。電子散乱実験から得られる EELS 断面積は、個々の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ことから、その分布形状より励起電子軌道の形に関する議論や遷移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 実験では標的気体分子のランダムな配向により測定結果が空間平均されてしまい、分子の異方的形状に起因した電子衝突ダイナミクス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 [1]。本研究では、この新しい測定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深く関与した複雑な電子遷移が起こり、それに対する興味から、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 領域のイオン化ダイナミクス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、 $N_2$  の価電子イオン化を対象とした実験結果を中心に報告する。

**【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 [2, 3]、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。

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。このとき、散乱点下部に設置した電極にパルス電圧を印加し、散乱点上方に配置した画像観測型イオン分析器へ解離イオンを引き込む。分析器内に入射したイオンは平行電場によって散乱面に対して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

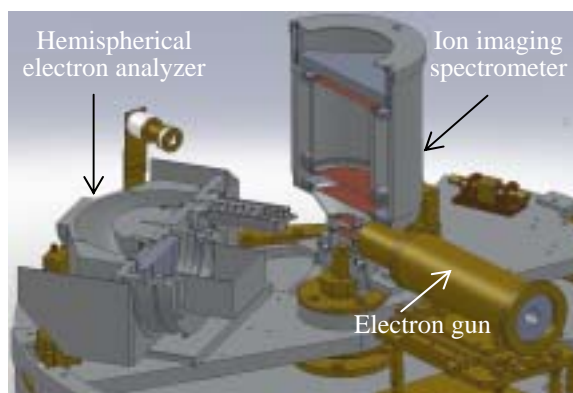


図 1 . 装置模式図

オンの飛行時間と二次元検出器上の到達位置から解離時の反兆運動量を決定でき、電子が衝突した瞬間の分子軸方向がわかる。測定は、入射電子エネルギー 1.4 keV、散乱角  $\theta = 2, 4, 8^\circ$  で行った。

**【結果と考察】** 図 2(a)は、 $N_2$ を標的に $\theta = 2^\circ$ で測定した散乱電子と  $N^+$ イオンの同時計測信号数を、電子エネルギー損失  $E$  の関数として示した結果である。このエネルギー領域には多くのイオン化閾値が存在しており、得られたスペクトルはそれら遷移の足し合わせとなっている。そこで、個々のイオン化遷移に応じて  $N^+$ 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、イオン終状態の選別を試みた。その解析結果を、図 2(b)に示す。 $C^2 \Sigma_u^+$ 、 $F^2 \Sigma_g^+$ および  $2 \sigma_g^{-1}$  遷移の寄与がそれぞれ支配的となるよう、 $N^+$ の運動エネルギーを  $0.0 \sim 0.4$  eV、 $0.8 \sim 1.2$  eV および  $3.5 \sim 5.0$  eV の領域に分け、対応する同時計測数を  $E$  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関する知見[4]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する EELS 断面積の分子配向依存性を調べた。一例として、 $F^2 \Sigma_g^+$  遷移に対する予備的な解析結果を示す。図 3 は、 $E = 38 \sim 40$  eV における  $F^2 \Sigma_g^+$  遷移の EELS 断面積を、移行運動量ベクトル  $K$  と分子軸方向とが成す角  $\phi_K$  の関数として示した角度分布である。異なる散乱角で測定した分布の形状を比較するため、 $\phi_K = 95^\circ$  で強度を規格化している。図から見て取れるように、EELS 断面積は明確な角度依存性を示しており、特に  $\theta = 2^\circ$  ( $|K| = 0.4$  a.u.) では、分子軸方向が  $K$  と平行となるときに大きな遷移確率をもつことがわかった。この結果は、光イオン化断面積に現れる形状共鳴を考えることで理解できる。 $N_2$  の  $F^2 \Sigma_g^+$  光イオン化において、 $E \sim 40$  eV で生じる  $\sigma_u$  形状共鳴により  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  平行遷移の強度が増大するため、 $N^+$ イオンは入射光の電場ベクトル方向に強く放出される。同様のことは、双極子相互作用が支配的となる前方散乱条件での電子散乱においても起こる筈である。 $|K| \sim 0$  となる低散乱角において EELS は光吸収実験と同様な結果を与え、このとき  $K$  は光吸収における電場ベクトルと等価な役割を果たす。このため、散乱角の小さな  $\theta = 2^\circ$  において、 $\phi_K = 0^\circ$  と  $180^\circ$  方向で  $F^2 \Sigma_g^+$  遷移が強く観測されたと考えられる。一方、 $\theta$  が大きくなり移行運動量の大きさが増すと多重極遷移の寄与が強くなり、上記の議論は成り立たなくなっていく。実際、測定した角度分布は  $|K|$  の増加に応じた明確な変化を示しており、 $\theta = 8^\circ$  ではむしろ  $K$  と垂直な方向で最大値をもつことが明らかとなった。以上の結果は、形状共鳴領域における  $F^2 \Sigma_g^+$  イオン化のダイナミクスが多重極遷移の寄与に応じて大きく変化する様子を、角度分布の  $K$  依存性としてとらえたことを意味している。発表では他のイオン化遷移についても結果を報告し、移行運動量の大きさに応じたイオン化ダイナミクスの変化について議論する予定である。

**【参考文献】**

- [1] 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 東広島, 1A16.
- [2] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).
- [3] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa and J.H.D. Eland, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005).
- [4] G. R. Wight, M. J. Van der Wiel and C. E. Brian, J. Phys. B **9**, 675 (1976).

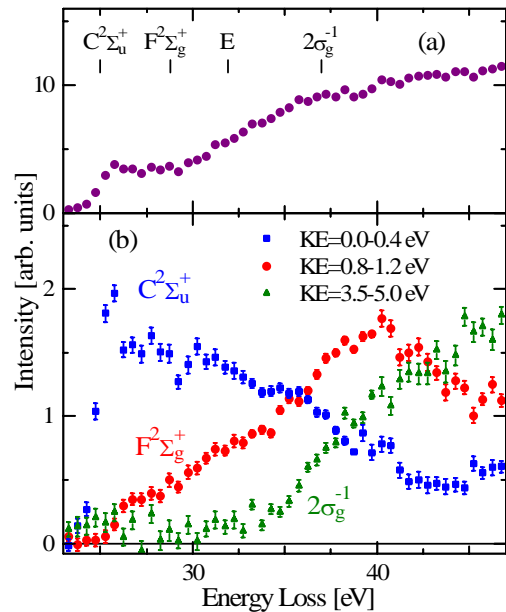


図 2 .  $N_2$  の解離イオン化過程に対する電子エネルギー損失スペクトル

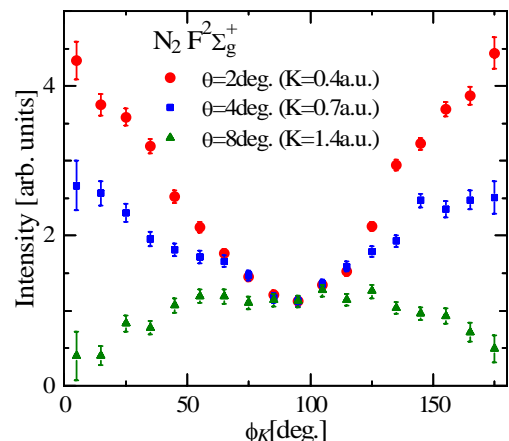


図 3 .  $F^2 \Sigma_g^+$  イオン化の分子座標系における EELS 断面積