

分子座標系におけるN₂の電子非弾性散乱断面積の測定

東北大多元研

○渡邊 昇, 山田 聡, 高橋 正彦

Molecular-frame electron scattering experiment on N₂○Noboru Watanabe, So Yamada, Masahiko Takahashi
IMRAM, Tohoku University, Japan

【Abstract】 In this study we have performed molecular-frame electron scattering experiments on N₂ using an electron-ion coincidence technique. Vector correlation between the scattered electron and the fragment N⁺ ion has been measured at incident electron energy of 1.4 keV for the dipole-forbidden $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ transition and for the inner-valence ionization. The electron scattering cross section thus obtained exhibits characteristic molecular-orientation dependence due to anisotropic shapes of the molecular orbitals participating in the transition. The present study opens up a way to explore stereodynamics of dipole-forbidden transitions to autoionization states, being inaccessible by photoabsorption experiments.

【序】 光や荷電粒子と分子との衝突で誘起される電子励起過程は、自然界における多くの反応の引き金となっている。我々は、多様な反応の出発点と位置づけられる電子励起過程の詳細な理解を目的に、高速電子の非散乱実験である電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた研究を展開してきた。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ため、その分布形状を解析することで、励起に関与する分子軌道の対称性やその空間的な広がり等を明らかにすることができる。しかしながら、従来の EELS 実験では標的气体分子のランダム配向により測定結果が空間平均されてしまい、分子軌道の異方的形状や電子-分子衝突の立体ダイナミクスに関する情報が失われていた。この空間平均の実験的困難を克服すべく、我々は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きた[1]。本発表では、この新しい測定手法を用い、inner-valence イオン化領域における N₂ の電子衝撃イオン化ダイナミクスを調べた結果[2]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が起こる axial recoil 条件下では、反兆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軸方向を規定した EELS 実験が可能となる。

実験装置の模式図を Fig. 1 に示す。パルス電子線を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 (PSD) で計測する。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、画像観測型イオン分析器へ解離イオンを引き込む。イオンの飛行時間と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る。実験に

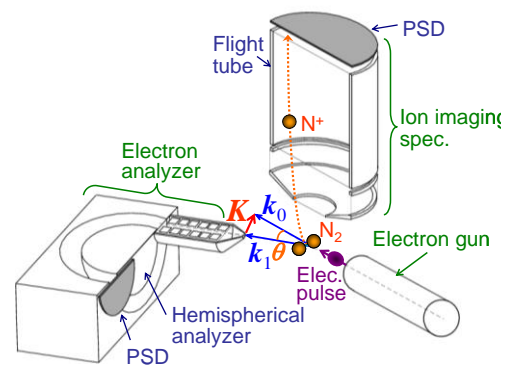


Fig. 1. Experimental set up.

は入射電子エネルギー1.4 keV を用いた. 異なる三つの散乱角 $\theta(=2.2, 4.2, 8.2^\circ)$ において測定を行い, 移行運動量 K 依存性を調べている.

【結果・考察】 $\theta=2.2^\circ$ および 8.2° での測定より得られた部分イオン収量スペクトルを Fig. 2(a)に示す. これらスペクトルは, 散乱電子と N^+ イオンの同時計測数を電子エネルギー損失 E の関数としてプロットすることで求めた. 測定領域には多くのイオン化閾値が存在しており, 得られた結果は複数のイオン化遷移の足し合わせとなっている. 個々の遷移を分離するため, N_2^+ 状態に応じて N^+ が異なる運動エネルギー分布を示す性質を利用して解析を行った. 得られた結果を Figs. 2(b)-(c)に示す. $C\ 2\Sigma_u^+$ および $F\ 2\Sigma_g^+$ イオン化遷移の寄与がそれぞれ支配的となるよう, $0.0 \sim 0.45\text{ eV}$ と $0.9 \sim 1.4\text{ eV}$ の運動エネルギー (KE) をもつ N^+ が検出された事象を抽出した. θ の増加に伴い分布形状が大きく変化しており, イオン化ダイナミクスが移行運動量に強く依存することがわかる.

ここで $\theta = 8^\circ$ の結果に着目すると, $2\sigma_g$ 軌道から $1\pi_g$ 軌道への一電子遷移に帰属されるピークが $E \sim 32\text{ eV}$ に現れている. 生成励起分子は短時間で自動電離した後解離することで, N^+ を生じる. なお, 本遷移は光学禁制であり, 双極子相互作用が支配的な低散乱角では観測されていない.

次に $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ 遷移の分子軸方向依存性について考察する. Fig. 3(a)は, 移行運動量ベクトル \mathbf{K} と分子軸方向とが成す角 ϕ_K の関数として求めた散乱断面積の角度依存性 $f(\mathbf{K})$ である. $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ 遷移が観測された E 領域 ($30 \sim 33\text{ eV}$)における角度分布に加え, 直接イオン化のみが起こる $35 \sim 38\text{ eV}$ の結果も示している. 32 eV バンドの実験値は明確な ϕ_K 依存性を示しており, 45° と 135° で最大値をもつ. 一方, 直接イオン化の分布はブロードであり, 観測された二重ピーク構造が $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ 遷移によるものと結論できる. 本結果を理解するため, TDDFT 法による理論計算を行った (Fig. 3(b)). $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$ 遷移の理論値は, 観測された角度分布を定性的によく説明している. これに対して, $2\sigma_g \rightarrow 4\sigma_g$ 遷移の計算結果は実験と大きく異なっており, EELS 断面積が励起軌道の形状に依存した特徴的な角度分布を示すことがわかった. 発表では, $F\ 2\Sigma_g^+$ イオン化についても結果を示し, 移行運動量に依存した電子衝突イオン化ダイナミクスについて詳細に議論する.

【参考文献】 [1] 渡邊昇, 山田聡, 高橋正彦, 第10回分子科学討論会 神戸 2A08.

[2] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, Phys. Rev. A **95**, 060702(R) (2017).

[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] J. A. R. Samson, T. Masuoka, P. N. Pareek, and G. C. Angel, J. Chem. Phys. **86**, 6128 (1987).

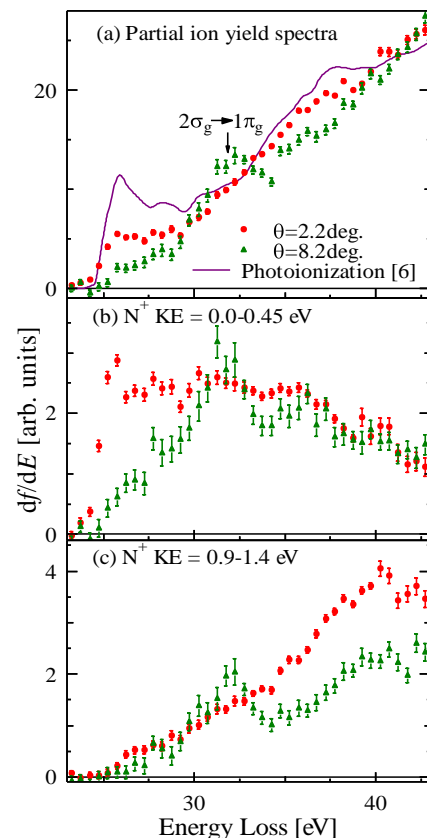


Fig. 2. Partial ion yield spectra constructed from the electron- N^+ coincident data.

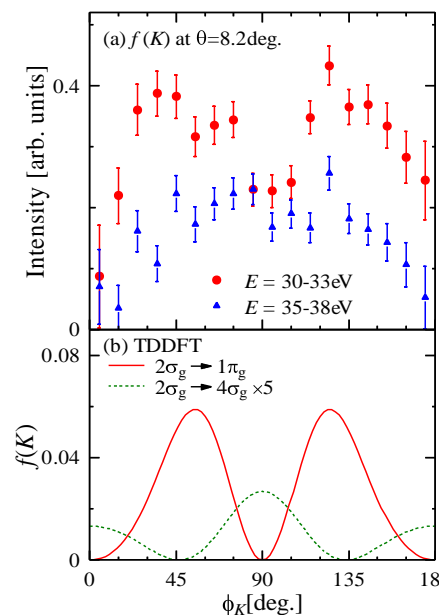


Fig. 3. (a) Molecular-frame EELS cross sections. (b) TDDFT calculations.