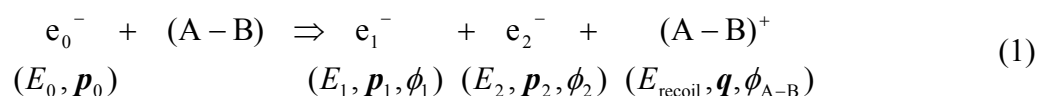


配向分子の電子運動量分光法の開発： 分子軌道の3次元観測を目指して

(分子研¹・東北大多元研²) ○高橋正彦¹・渡辺昇¹・宇田川康夫²

【序論】 福井謙一先生のフロンティア軌道法に代表されるように、化学において分子軌道の概念の重要性は言をまたない。こうした分子軌道の形そのものを実験的に観測する試みの一つに電子運動量分光がある。しかし、その長い歴史にも拘わらず、本分光の化学への応用は未だ定性的段階に止まる。その最大の原因は標的とする気相分子の空間的ランダム配向にあり、波動関数形が持つ情報の多くを失ってしまうからである。この実験的困難を克服するため、我々はまず検出効率の大幅な改善を目的とした画像観測電子運動量分光装置の開発を行い[1]、その結果従来の空間平均した実験を比較的容易に行えるようになった[2]。この成果を踏まえて、本研究では、波動関数形の三次元測定を行うための新しい分光法の開発を試みる。

【実験原理】 電子運動量分光では、コンプトン効果によるイオン化を利用するため、Bethe ridge 条件[3]で実験を行う。即ち、標的分子の高速電子衝撃イオン化で生成する非弾性散乱電子と電離電子のうち、散乱角が共に 45 度でエネルギーが相等しい二電子($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$, $E_1 = E_2$)を同時計測する。

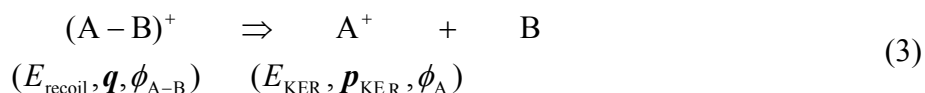


コンプトン散乱では、光電効果によるイオン化とは異なり、生成するイオン $(A-B)^+$ はスペクテータとなる($q \ll p_1 = p_2$)。従って、エネルギー及び運動量保存則は次式となる。

$$E_0 = E_1 + E_2 + E_{\text{bind}} \quad : \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0 \quad (2)$$

ここで、 E_{bind} はイオン化エネルギー、 $\mathbf{p}$ は電離電子が衝突前に分子内で持っていた運動量である。入射電子のエネルギー E_0 と運動量 $\mathbf{p}_0$ は既知であるから、式(2)の関係を利用して、軌道毎の電子運動量分布を得られることが分かる。しかし、標的分子の空間的ランダム配向により、観測結果は空間平均した $\mathbf{p}$ となる。これが、従来の電子運動量分光である。

本研究では、生成荷電粒子のうち従来は観測していないイオン分子 $(A-B)^+$ に着目する。イオン分子は不安定な場合が多く、しばしば解離を起こす。



もしイオン解離が分子回転よりも十分速く起これば、解離イオン A^+ の反跳方向はイオン化の際の分子軸方向と一致する($\phi_{A-B} = \phi_A$)。この axial recoil [4]の原理を利用して、(非弾性散乱電子、電離電子、解離イオン)間のエネルギー相関及び角度相関を測定すれば、分子軸を基準とした電子運動量分布を得ることが可能となる。

【実験装置】 装置の概念図を図 1 に示す。電子銃から出た高速電子と標的分子ガスを球型アナライザーの焦点で交差させる。生成した散乱電子のうち 45° 方向に離散するものを球型アナライザーでエネルギー分析後、二組の二次元検出器で計測する。一方、解離イオンは入射電子ビーム軸と垂直な面内に計 7 個配置した追い返し電場型イオン検出器で計測する。これにより、対象とする二原子分子が持つ分子軸まわりの対称性と運動量空間が常に有する反転対称性を利用して、 15° 間隔(ϕ_A)で分子軸を基準とした電子運動量分布を 3 次的に得ることができる。

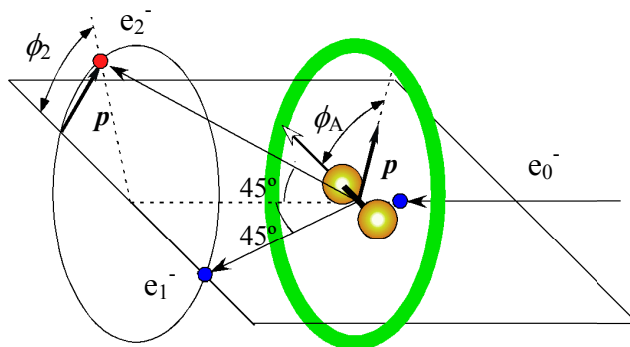


図 1：実験装置の概念図

【結果と考察】 予備実験として、パルス電子線を用いて解離イオン測定を行った。一例として、75eV 電子線と水素分子の衝突による H^+ イオンを追い返し電場 2.5eV で測定した結果を図 2 に示す。Dunn らの結果[5]との良い一致が示すように、trajectory 解析を行うことにより飛行時間から解離イオンの kinetic energy release を定量的に求め得ることが分かった。

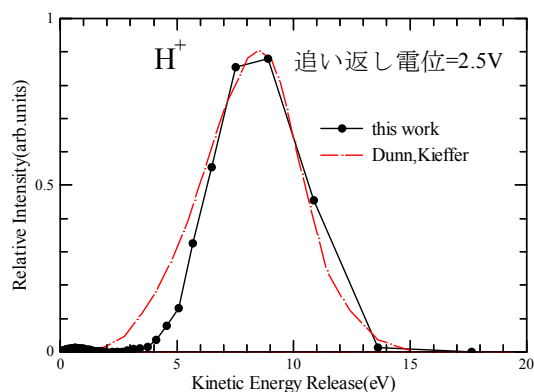


図 2：75eV の電子線で生成した H^+ 解離イオンの kinetic energy release。

(非弾性散乱電子、電離電子、解離イオン) 三重同時計測実験データの一例として、入射電子エネルギー1200eV で酸素分子を標的とし、散乱二電子の同時計測信号をスタート信号として得た解離イオンの飛行時間スペクトルを図 3 に示す。この図は検出した荷電粒子間の時間相関を表しており、S/B 比は不十分ではあるものの、飛行時間が約 2 - 7 μs の領域に真の三重同時計測信号が現れていることが見てとれる。現在、より良い統計を得るため積算を続けると共に、この信号が示すエネルギー相関と角度相関の解析を進めている。

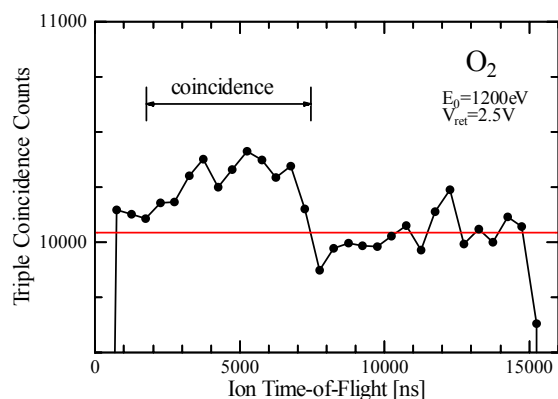


図 3：(非弾性散乱電子、電離電子、解離イオン) 間の time correlation の一例。横軸はイオンの飛行時間。

【文献】

- [1] M. Takahashi, T. Saito, M. Matsuo, and Y. Udagawa, Rev. Sci. Instrum. **73**, 2242 (2002).
- [2] 例えば、M. Takahashi, T. Saito, J. Hiraka, and Y. Udagawa, J. Phys. B **36**, 2539 (2003).
- [3] H. Bethe, Ann. Physik **5**, 325 (1930).
- [4] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).
- [5] G. H. Dunn and L. J. Kieffer, Phys. Rev. **132**, 2109 (1963).