

3P067 三重同時計測法による配向水素分子の(e,2e)散乱立体ダイナミクス

(分子研¹・東北大多元研²・Oxford大³)

高橋正彦^{1,2}, 渡辺昇^{1,2}, Yugal Khajuria¹, 宇田川康夫², John Eland³

【序】福井謙一先生のフロンティア軌道理論が端的に示すように、分子軌道の概念の重要性は言をまたない。こうした軌道の形そのものを観測する試みの一つに、電子運動量分光がある。本分光は binary(e,2e)分光とも呼ばれ、運動量空間において軌道毎の波動関数形を決定できる[1]。しかし、その長い歴史にも拘わらず、本分光の分子科学への応用は未だ定性的段階に止まる。その最大の理由は、標的気相分子の空間的ランダム配向により測定は空間平均したものに限定され、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、我々は分子イオンの axial recoil 解離を利用して波動関数形の 3 次元観測を試みる三重同時計測装置の開発を行い[2,3]、配向分子の(e,2e)分光実験を世界に先駆けて可能とした[2-4]。本装置を配向水素分子による電子線非弾性散乱の立体ダイナミクス研究に応用し、“molecular effects”を示唆する分子座標系での(e,2e)断面積を得たので報告する。

【実験の原理】電子運動量分光は、標的原子分子の電子線コンプトン散乱で生成する非弾性散乱電子と電離電子双方のエネルギーと運動量を同時計測法により測定する。入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 は既知なので、エネルギー及び運動量保存則を利用して、電離軌道(イオン化エネルギー E_{bind})を特定し、生成イオンの反跳運動量 q の分布を決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - (E_1 + E_2) \quad (1)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{p}_0 - (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \quad (2)$$

大きな移行運動量と大きなエネルギー損失を伴うコンプトン散乱条件下では、イオンは傍観者となり、電離電子が衝突前に分子内で持っていた運動量 p とイオンの反跳運動量 q は以下の関係を持つ。

$$\mathbf{p} = -\mathbf{q} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) - \mathbf{p}_0 \quad (3)$$

従って、軌道(イオン化遷移)毎の電子運動量分布を得ることができる。

図 1 に示す移行運動量を最大にする symmetric noncoplanar 配置で、即ち散乱角が共に 45° でエネルギーが相等しい二電子を検出すれば、イオンの反跳運動量の大きさ q は散乱二電子の方位角差 $\Delta\phi$ から求めることができる。また、 q は基本的には入射電子ビーム軸と垂直なので、垂直面内のイオン解離を検出すれば q と分子軸との角度 θ_{DMD} が決定できる。従って、(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン)の 3 つの荷電粒子間のベクトル相関測定により、分子座標系でイオンの反跳運動量あるいは電子運動量の分布が得られる。さらに、標的とする直線分子の分子軸周りの回転対称性を利用すれば、運動量空間分子軌道の 3 次元分布が得られる。我々はこの手法を (e,2e+M)分光と呼んでいる。

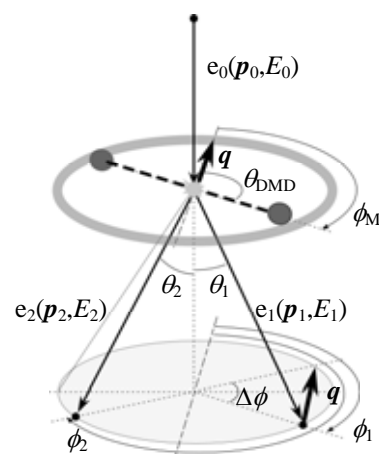


図 1: Symmetric noncoplanar 配置

【実験】図2に我々が開発した配向分子の電子運動量分光装置[3]の概念図を示す。電子銃からの高速電子ビームをマルチノズルから噴出した標的分子ビームと交差させ、散乱角 45° 方向に離散する生成電子を球型アナライザーでエネルギー分光する。一般に球型アナライザーは方位角の情報を保存するので、これに2組の二次元検出器を組み合わせることで、幅広いエネルギー領域と運動量領域に亘って一挙に測定が行える。さらに、入射電子ビーム軸と垂直面内のイオン解離を計7個の追返し電場型イオン検出器を用いて検出することにより、(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン)の3つの荷電粒子間のベクトル相関を測定でき、分子軸を基準とした(e,2e)断面積を得る。実験は、axial recoil を満足する直接解離を後続過程として伴う水素分子イオンの励起状態への遷移を対象として、衝突エネルギー1200 eV の条件下で行なった。この衝突エネルギーでは、我々が先に行なった従来の空間平均した電子運動量分光実験[5]により、Born 二次項の一つである two-step mechanism が著しい寄与をすることが分かっている。

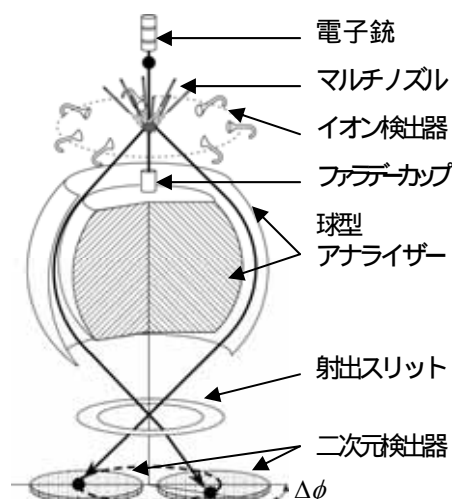


図2：配向分子の電子運動量分光装置の概念図

【結果と考察】得られた分子座標系での(e,2e)断面積を、分子軸を紙面上下方向として、図3に示す。図には、Born 一次項に相当する平面波撃力近似(PWIA)による理論的断面積も併せて示している。実験は全ての角度で理論よりも大きな断面積を示し、特に分子軸方向でその差が著しく大きいことが図から見て取れる。

実験と理論の差は大まかにはBorn二次項である two-step mechanism の寄与とみなせるので、このメカニズムでは散乱二電子がイオンの反跳運動量を分子軸方向に残すように離散する(e,2e)過程が起こりやすいことが分かる。このことは、分子軸が散乱面に対して垂直方向にある時に(e,2e)散乱は促進されることを意味する。こうした傾向はtwo-step mechanism が支配的な $2p\sigma_u$ イオン励起状態への遷移でより顕著に現れると期待され[5]、これを明確に支持するイオン終状態を分離した分子座標系での(e,2e)断面積を講演では示す。

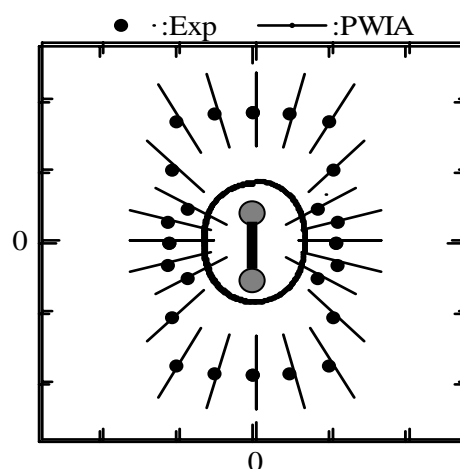


図3：配向水素分子の(e,2e)断面積

【文献】

- [1] E. Weigold and I.E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- [2] 高橋正彦、渡辺昇、宇田川康夫、2003 年分子構造総合討論会 (京都)
- [3] M. Takahashi et al., J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom., accepted.
- [4] M. Takahashi and Y. Udagawa, J. Phys. Chem. Solids, accepted.
- [5] M. Takahashi, Y. Khajuria, and Y. Udagawa, Phys. Rev. A 68 (2003) 042710.