

原子衝突研究協会誌 2010年第7巻第2号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



**The Society for
ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2010年3月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第7巻 第2号

目次

総説：(e,2e)電子運動量分光の過去，現在，そして未来 (山崎優一，渡邊昇，高橋正彦)	... 4
第58回質量分析総合討論会，第1回アジア・オセアニア質量分析会議のお知らせ	... 27
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	... 27
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	... 28
今月のユーザー名とパスワード	... 28
編集後記 (田沼 肇)	... 28

(e,2e)電子運動量分光の過去, 現在, そして未来

山崎優一, 渡邊昇, 高橋正彦

東北大学多元物質科学研究所 量子電子科学研究室

masahiko@tagen.tohoku.ac.jp

平成 22 年 2 月 2 日原稿受付

1. はじめに

十分に大きなエネルギーをもつ電子を原子分子に衝突させると励起やイオン化が起こり, 非弾性散乱電子が生成する. こうした電子散乱の衝突の内容は一般に, 移行運動量(入射電子の散乱前後の運動量ベクトルの変化)の大きさに依存して著しく異なる. このことを鳥瞰的に表す一例として, Bethe 面[1]を図1に示す. これは, 入射電子エネルギー 3.0 keV の条件のもと, 電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS) 装置[2]を用いて測定した He 原子の一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength; GOS) を損失エネルギーと移行運動量 K の双方の大きさをパラメータとして三次元プロットしたものである. 周知のように, GOS は K がゼロの極限で双極子遷移が支配する光学的振動子強度と等しくなる[3]. 事実, このことを反映して, 小さな値の K での電子衝突(電子線の前方散乱)は光吸収ス

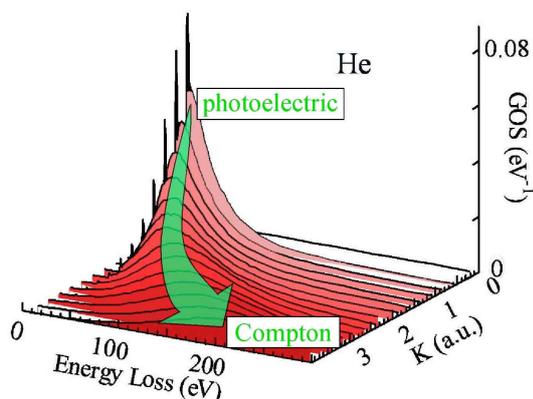


図 1. He 原子の Bethe 面

ベクトルと類似の EELS スペクトルを与える. しかし, この EELS スペクトルの形状は K が大きく(散乱角が大きく)なるにつれ, 劇的に変化する. すなわち, 励起を表すシャープなピークの強度が減少する一方で, イオン化を表すスペクトルの連続部分は高損失エネルギー側にシフトすると共にブロードになり, その高エネルギー極限では X 線コンプトンプロファイルと等しくなる[4]. 以上のように, 高速電子衝撃イオン化を支配する相互作用は K が大きくなるにつれ, 光子の言葉を借りて云えば, 光電効果からコンプトン効果へと次第に移り変わっていくのである[#1].

本稿で議論する binary (e,2e)分光ないしは電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) と呼ばれる手法[5,6]は, そうした電子線コンプトン散乱条件下[#2]で起こる電子衝撃イオン化の動力学的完全実験である. この一文だけで本稿の読者は次の三つのことを洞察されるかもしれない. 一つは, 従来のコンプトン散乱実験とは異なり, 非弾性散乱電子のみならず電離電子をも測定するので各エネルギー準位に存在する標的電子毎に分けたコンプトンプロファイルを観測, すなわち, 電子軌道一つ一つの形を運動量空間波動関数の二乗振幅として観測できること[7,8]. 二つめは, フーリエ変換の性質により反応性や分子認識などを支配する位置空間波動関数の原子核から遠く離れた部分を鋭敏に観測できること. これは, 変分原理に基づいて得られる理論的波動関

[#1] 光子の言葉を借りたのは, X 線であれ電子線であれ, projectile のエネルギーが十分に高ければ等しく Bethe 面を与えることによる.

[#2] 英名は Electron Compton Scattering なので直訳すれば電子コンプトン散乱となるが, 直感であいまいさなく理解できるように, 筆者らは X 線コンプトン散乱と対比させて電子線コンプトン散乱と表記する.

数がエネルギーの深い内殻電子など原子核近傍の電子の記述に重点を置く状況と対照をなす。三つめは、低速電子の前方散乱と比較して何桁も強度の弱い高エネルギー電子の大角散乱を対象とするので、より進んだ実験を行うには劣悪な統計やエネルギー分解能を改善する努力が絶えず求められること。これらがまさしく EMS が表裏一体に併せもつユニークな特質と実験的困難なのである。

EMS の歴史は古く長い。本分光は 1960 年前後に(p,2p)核反応[#3]の理論家の McCarthy[9,10]、および Smirnov と Neudatchin[11,12]がそれぞれ独立に提案した手法で、パイオニアの実験は 1970 年前後に Amaldi ら[13]、Camilloni ら[14]、Weigold ら[15]によってなされた。これ以降、豪の Weigold グループ、加の Brion グループ、および米の Coplan と Moore グループを中心として、四半世紀にわたる本分光の第一期ルネッサンスが始まった。この間、水素原子波動関数の実験的決定[16]、理論的波動関数の質的検討[17-20]、軌道順序の決定とサテライトバンドの帰属[21-24]、軌道の対称性の同定[25,26]、軌道電子運動量密度のフーリエ解析[27-29]、外殻価電子軌道における相対論的効果[30-32]、励起原子の(e,2e)反応[33]、錯体分子の電子構造[34]など多岐にわたる研究が展開された。そうした展開に、マルチチャンネル同時計測法[29,35-40]や単色電子線[24]などの技術的進歩が鼎の一つとなったことは言うまでもない。以上の先駆的研究の詳細については文献利用できる優れた総説[5,41-49]にゆずるが、重要なことは、EMS のもつ特質を物質科学から生命科学にわたる自然科学の広範な分野で遺憾なく発揮するために解決すべき数多くの課題が我々のグループを含む第二世代以降に託されていることである。例えば、気相分子を標的とした場合の空間平均の問題がそうである。一般に気体分子は各々でんでばらばらに回転運動しているため、得られる実験結果は空間平均したものに

なってしまう、波動関数をもつ情報の多くを失ってしまう。加えて、コンプトン散乱の描像が成り立つ実験条件、言い換えれば電子・分子衝突ダイナミクスに関する不十分な基礎的理解が実験結果の電子構造論的検討をしばしば妨げる。事実、これらの空間平均と電子衝突ダイナミクスの問題に起因する閉塞状態を、チオール分子の立体異性と超共役[39]、ノルボルナジエンと 1,4-シクロヘキサジエン[25]、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン[26]、およびグリオキサールとパイアセチル[50]における等価な官能基間の分子内相互作用、五員環芳香族化合物のサテライトバンドと電子相関[23,51,52]、アセトン分子の分子内回転異性体[53]などの研究を通して、我々も強く実感することとなった。

そこで、我々は上記の閉塞状態を乗り越えることを目指して、まず、画像観測法を取り入れた(e,2e)装置の開発[54]に取り組み、約 5 桁の検出効率の向上を図った。その成果を踏まえ、後述するように、直線分子イオンの axial recoil 解離を利用した(非弾性散乱電子・電離電子・解離イオン)三重同時計測により、分子軸方向を基準として電子運動量分布を測定する(e,2e+M)分光装置[55]の開発に着手した。その結果、本装置を用いて得た酸素分子[56]や水素分子[57]の実験データは、満足すべき統計ではないものの、分子軌道の運動量空間三次元イメージングの嚆矢となった[58]。一方で、EMS でそれまで全く考慮されていなかった Born 近似の二次項の two-step(TS)メカニズム[59,60]に着目して水素分子[61,62]、He 原子[63-65]、および Xe 原子[66]の実験を行い、また並行して TS メカニズムの寄与を取り入れた断面積計算の手法[64]を開発するなど、より詳細な電子衝突ダイナミクス研究を進めた。

以上のように、現時点ではその研究対象を気体・安定・単純系に限定してはいるものの、EMS の今後の展開に向けた貴重な一歩を踏み出すことができた。現在は、桁違いの高感度化を図る新

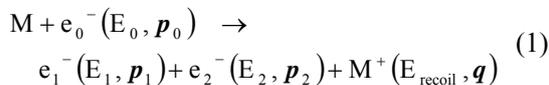
[#3] 反応物質をカンマの左側、生成物を右側に書く核物理の表記に従えば、電子衝撃イオン化過程を $M(e,2e)M^+$ と表すことができる。これが電子衝撃イオン化の動力学的完全実験を(e,2e)分光と呼ぶ所以である。またその反応式は化学の表記に従えば、 $M + e^- \rightarrow e^- + e^- + M^+$ となる。

しい装置の開発[67]と並行して、本分光のユニークな性質を pump-and-probe 実験で活用するための時間分解(e,2e+M)装置[68]の試作を進めるなど次世代の EMS 研究の具現化を目指している。こうした我々の試みを例にとって、本研究分野の現状と将来展望を次章以下に紹介しよう。

2. 基礎理論

2-1 散乱の運動学

(e,2e)分光は、入射電子 e_0^- の衝突イオン化で生成した非弾性散乱電子 e_1^- と電離電子 e_2^- を同時計測する手法である。標的原子分子 M をイオン化する(e,2e)反応は一般に次式で表せる。



ここで、 E_j と p_j ($j=0, 1, 2$) はそれぞれ入射電子、非弾性散乱電子、電離電子のエネルギーと運動量であり、同様に E_{recoil} と q は生成したイオン M^+ がもつ反跳エネルギーと反跳運動量である。二つの散乱電子はもちろん区別出来るものではないが、エネルギーの大きいものを“非弾性散乱電子”、小さいものを“電離電子”と慣習的に呼んでいる。また本分光で取り扱う電子のすべてが高いエネルギーをもつので標的とする気体原子分子の熱運動エネルギーは無視でき、標的は静止しているとみなしてよい。同様に、生成イオンの反跳エネルギー E_{recoil} も無視できる。従って、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、標的電子の束縛エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 q に関する次の 2 つの式を得る。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2 \quad (2)$$

$$q = p_0 - p_1 - p_2 \quad (3)$$

入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 は既知であるので、(2)式と(3)式から、(e,2e)反応の起こりやすさを表す散乱断面積を E_{bind} と q の双方をパラメータとして測定できる。これが(e,2e)分光一般の原理である。

本稿の冒頭でも見たように、(e,2e)反応の衝突の内容は移行運動量 $K (= p_0 - p_1)$ の大きさに依存して著しく異なる。移行運動量がごく小さい場合の

(e,2e)反応は、光電効果を利用した光電子分光と類似の情報を与える。一方、EMS が対象とするものは大きな運動量移行を伴う(e,2e)反応であり、その衝突は X 線コンプトン散乱と同様に入射電子と標的電子との二体衝突による clean knock-out 過程で一般に記述され、標的原子分子のイオンコア M^+ は傍観者として振舞う。従って、標的電子が衝突前に原子分子内でもっていた運動量 p は、生成イオンの反跳運動量 q と大きさが同じで逆符合の関係で結びつく。

$$p = -q = p_1 + p_2 - p_0 \quad (4)$$

以上の原理により、EMS を用いて、標的電子毎の電子軌道を運動量空間波動関数の二乗振幅(運動量分布)の形で観測できる。

ただし、上記の二体衝突による clean knock-out 過程を測定するには以下の二つの条件が必須である。

- (1) 入射電子、非弾性散乱電子、電離電子のいずれもが十分に高いエネルギーをもち、それら電子波が標的ポテンシャルの影響を受けず平面波で記述できること。
- (2) 標的への移行運動量 K のすべてを標的電子一つが吸収すること。

条件(2)は、標的電子が衝突前に原子分子内でもっていた運動量 p の大きさが衝突後にもつ運動量 p_2 と比較して十分に小さいことを考え合わせれば、 $K \approx p_2$ と等価である。同様に、標的電子の束縛エネルギー E_{bind} の大きさは入射電子、非弾性散乱電子、電離電子のもつエネルギー E_0, E_1, E_2 のいずれよりも十分に小さいので、入射電子の損失エネルギー $E_{\text{loss}} (= E_0 - E_1)$ は $E_{\text{loss}} \approx E_2 = |p_2|^2/2$ となる。従って、 $E_{\text{loss}} \approx K^2/2$ あるいは $|K| \approx |p_2|$ の式で特徴付けられる Bethe ridge (図 1 に示した Bethe 面を貫いて走る山の背の部分) の高エネルギー極限、すなわち high-energy Bethe ridge 条件下で EMS 実験を行えばよいことが理解できる。

上記の high-energy Bethe ridge 条件下で起こる(e,2e)反応を実験観測する際には、図 2 に示す symmetric non-coplanar 配置が広く用いられてきている。この配置では、電子衝撃イオン化で生成

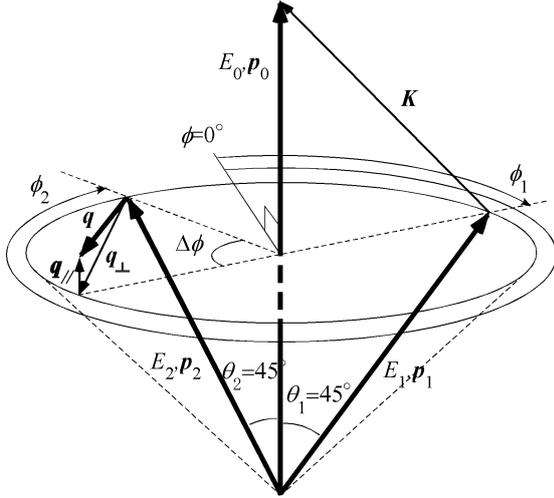


図 2. Symmetric non-coplanar 配置

する非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しくかつ入射電子ビーム軸を基準とした散乱角が共に 45° のもののみ ($E_1 = E_2 \approx (E_0 - E_{\text{bind}})/2$, $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$) を検出する。この場合、イオンの反跳運動量 q の大きさは検出二電子間の方位角差 $\Delta\phi (= \phi_2 - \phi_1 - \pi)$ のみの関数となる。

$$q = |q| = |-p|$$

$$= \left[(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + \left(\sqrt{2}p_1 \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

一方、測定する q の方向は入射電子ビーム軸と垂直であるとみなしてよい。これは、入射電子エネルギーが十分に大きい場合には $p_0 \approx \sqrt{2}p_1$ となるので q の平行成分 $q_{||}$ ($q_{||} = p_0 - \sqrt{2}p_1$) は比較的小さくなり、垂直成分 q_{\perp} ($q_{\perp} = \sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2)$) が支配的となるためである。

2-2 微分散乱断面積

散乱理論 [5,41-49] によれば、(e,2e) 反応の三重微分散乱断面積は一般に次式で与えられる。

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} = (2\pi)^4 \frac{p_1 p_2}{p_0} \sum_{\text{av}} \left| \langle p_1 p_2 \Psi_f | T | \Psi_i p_0 \rangle \right|^2 \quad (6)$$

ここで、 $d\Omega_1$ と $d\Omega_2$ は非弾性散乱電子と電離電子の散乱方向に対する微小立体角であり、 T は入口チャンネルから出口チャンネルへの遷移を支配す

る演算子である。入口チャンネルは入射電子の運動量 p_0 と標的中性始状態 Ψ_i で、出口チャンネルは二つの散乱電子の運動量 p_1, p_2 と標的イオン終状態 Ψ_f でそれぞれ決まる。 \sum_{av} は標的の縮重したあるいは実験的に分離できない状態に関する和を表す。また空間的配向がランダムな気相分子の集団を標的とする場合には、 \sum_{av} は分子軸方向 Ω に関する空間平均の意も含む。

上式右辺のイオン化振幅を表す T 行列要素 $\langle p_1 p_2 \Psi_f | T | \Psi_i p_0 \rangle$ を評価する際に最基礎とする近似が二体衝突近似 [5] である。これは演算子 T が入射電子と標的電子のみの座標に依存すると仮定するもので、恒等作用素 $\int d^3 p |p\rangle \langle p|$ を用いることにより T 行列要素を衝突振幅 $\langle p_1 p_2 | T | p p_0 \rangle$ と構造因子 $\langle p \Psi_f | \Psi_i \rangle$ の二つに分割できる。

$$\langle p_1 p_2 \Psi_f | T | \Psi_i p_0 \rangle = \int d^3 p \langle p_1 p_2 | T | p p_0 \rangle \langle p \Psi_f | \Psi_i \rangle \quad (7)$$

上式から、衝突振幅が実験で観測するイオン化振幅と構造因子とを結びつける役割を担うことが見て取れる。その役割の最も単純な表式は平面波 Born 近似 (Plane Wave Born Approximation; PWBA) を用いて以下のようにして得られる。まず、入射電子と散乱二電子が十分に高いエネルギーをもつとして、それらを平面波の形で記述する。

$$|p\rangle = (2\pi)^{-3/2} \exp(ip \cdot r) \quad (8)$$

そして、入射電子と標的との相互作用を摂動的に取り扱い散乱振幅級数の第一項のみを残す Born 近似 [1,69] と Bethe の積分公式 [70] を用いて次式を得る。

$$\langle p_1 p_2 | T | p p_0 \rangle = \frac{1}{2\pi^2 |p_0 - p_1|^2} \delta(p + q) \quad (9)$$

従って、PWBA による断面積は

$$\frac{d^3\sigma_{\text{PWBA}}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} = \frac{p_1 p_2}{p_0} \frac{4}{|p_0 - p_1|^4} \sum_{\text{av}} \left| \langle p \Psi_f | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (10)$$

となる。この式は、EMS データがどのようにして標的電子運動量密度 $\left| \langle p \Psi_f | \Psi_i \rangle \right|^2$ と直接的に結び

つくかを端的に教えてくれる。

実はEMSで最も広く使われてきている近似は上記のPWBAではなく、平面波撃力近似(Plane Wave Impulse Approximation; PWIA) [5]である。これは、入射電子および散乱二電子のエネルギーが十分高く、それらと標的イオンコアとの相互作用が無視できると仮定する一方で、二電子演算子 t を用いて電子-電子間の衝突を正確に取り扱うものである。その結果、 T 行列要素は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \Psi_f | T | \Psi_i \mathbf{p}_0 \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 | t | \mathbf{p} \mathbf{p}_0 \rangle \langle \mathbf{p} \Psi_f | \Psi_i \rangle \quad (11) \\ &= \langle \mathbf{p}'' | t | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p} \Psi_f | \Psi_i \rangle \end{aligned}$$

ここで

$$\mathbf{p}'' = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2), \quad \mathbf{p}' = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}) \quad (12)$$

である。PWIAによる断面積は

$$\begin{aligned} \frac{d^3 \sigma_{\text{PWIA}}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} &= \\ (2\pi)^4 \frac{P_1 P_2}{p_0} f_{ee} \sum_{\text{av}} & \left| \langle \mathbf{p} \Psi_f | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (13) \end{aligned}$$

で与えられる。式中の電子-電子衝突因子 f_{ee} [5,71]は

$$\begin{aligned} f_{ee} &= \frac{1}{4\pi^4} \frac{2\pi\eta}{\exp(2\pi\eta)-1} \times \left[\frac{1}{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1|^4} + \frac{1}{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2|^4} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1|^2} \frac{1}{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2|^2} \cos \left(\eta \ln \frac{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1|^2}{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2|^2} \right) \right] \quad (14) \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{1}{|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|} \quad (15)$$

である。

構造因子 $\langle \mathbf{p} \Psi_f | \Psi_i \rangle$ が一電子関数であることは明らかであろう。中性始状態 Ψ_i は一価イオン終状態 Ψ_f と比較して電子を一つ多くもっているからである。この理由のため、構造因子はしばしば次の

ように書かれる。

$$\langle \mathbf{p} \Psi_f | \Psi_i \rangle = (S_\alpha^f)^{1/2} \phi_\alpha(\mathbf{p}) \quad (16)$$

ここで、 $\phi_\alpha(\mathbf{p})$ はDyson軌道の運動量空間表示である。 S_α^f は spectroscopic factor あるいは pole strength と呼ばれる物理量で、その添え字 α は軌道の対称性を意味する。Hartree-Fock 波動関数で標的始状態 Ψ_i を記述できるとすれば、そのHartree-Fock型の電離軌道がDyson軌道を表すことになる。この標的Hartree-Fock近似(Target Hartree-Fock Approximation; THFA)では、 S_α^f は配置間相互作用展開したイオン終状態波動関数 Ψ_f に一電子空孔配置 ϕ_α^{-1} を見出す確率を意味する。従って、次の総和則を満足する。

$$\sum_f S_\alpha^f = 1 \quad (17)$$

またDyson軌道を用いてPWIAによる断面積を書けば、次式となる。

$$\frac{d^3 \sigma_{\text{PWIA}}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} = (2\pi)^4 \frac{P_1 P_2}{p_0} f_{ee} \sum_{\text{av}} S_\alpha^f |\phi_\alpha(\mathbf{p})|^2 \quad (18)$$

図3は symmetry non-coplanar 配置での f_{ee} がもつ散乱二電子間の方位角差 $\Delta\phi$ 依存性である。入射電子エネルギー $E_0 = 1024.6, 3024.6, 5024.6$ eVの条件下での f_{ee} を各々の $\Delta\phi = 0^\circ$ での値で割ることにより規格化してプロットしている。図から、入射電子エネルギーが十分高ければ、実験で通常カバーする方位角差 $\Delta\phi = 0 - 40^\circ$ の領域で f_{ee} はほぼ一定であることが分る。さらに、(18)式中の因子 $(2\pi)^4 \frac{P_1 P_2}{p_0} f_{ee}$ の値は、散乱二電子間の方位角

差と標的電子の束縛エネルギーの双方に対して殆ど依存しない[#4]。これは実験家にとって大変便利な性質で、入射電子エネルギーを変えて測定した構造因子情報が遷移毎の電子運動量分布の形および遷移間の相対強度の双方の観点で互いに異ならないかどうかを調べるにより、用いた実験条件がPWIAがよい近似となる高エネルギー極限に達しているか否かを知ることが出来る [50,61,63]。

さてそれでは、高エネルギー極限に達していな

[#4] これは、価電子のイオン化を対象とした場合のことである。もちろん、束縛エネルギーがかけ離れて大きい1s軌道などの内殻電子イオン化に対しては、強度補正が必要となる。

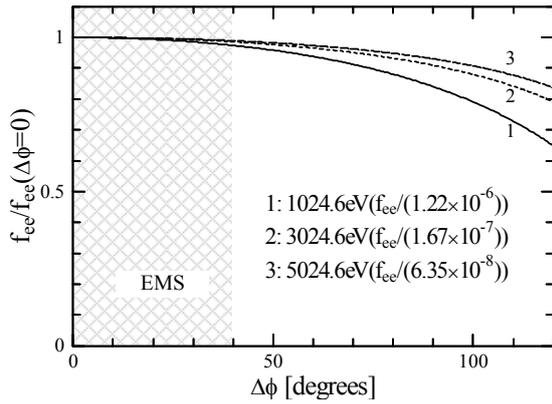


図 3. Symmetric non-coplanar 配置における f_{ec} 因子の $\Delta\phi$ 依存性の一例. 標的電子の束縛エネルギーを 24.6 eV, 入射電子エネルギーを 1024.6, 3024.6, 5024.6 eV として計算

い場合の理論は如何か. 実は, これが結構問題なのである. この辺りの事情を平面波 Born 級数モデルで説明しよう. このモデルによれば, Born 近似の二次項を 5 つに分割することができる [59]. このうち一つは channel coupling を表す項で, これに関しては EMS では無視できることが実験的に分かっている [72]. 問題は残りの 4 つの項で, それらのうちの二つが歪曲波効果, 残りの二つが two-step (TS) メカニズム [59,60] の寄与に対応する. 歪曲波効果に関しては, その断面積が次式で与えられる歪曲波 Born 近似 (Distorted Wave Born Approximation; DWBA) によって検討が可能である [73,74].

$$\frac{d^3\sigma_{DWBA}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} = (2\pi)^4 \frac{p_1 p_2}{p_0} \sum_{av} S_{\alpha}^f \left| \left\langle \chi^{(-)}(\mathbf{p}_1) \chi^{(-)}(\mathbf{p}_2) \middle| V \middle| \chi^{(+)}(\mathbf{p}_0) \phi_{\alpha} \right\rangle \right|^2 \quad (19)$$

ここで, V は入射電子と標的電子間の Coulomb 相互作用で, $\chi^{(+)}(\mathbf{p}_0)$ は標的始状態の静的ポテンシャル中で運動する歪曲波である. 同様に, $\chi^{(-)}(\mathbf{p}_1)$ と $\chi^{(-)}(\mathbf{p}_2)$ は生成イオンの静的ポテンシャル中で運動する歪曲波を表している. ただし, DWBA 計算は現在のところ散乱ポテンシャルが一中心の原子についてのみ可能で, 多中心の分子に関しては水素分子についてすら信頼できる計算は我々の知る限り報告例がない. 一方, TS メカニズムに関しては, 第 1 章でも述べたように, EMS が対象とする大きなエネルギー損失と大きな運動量移行を伴

う電子衝撃イオン化過程に対して我々は計算を行った [64]. TS メカニズムの寄与は対象とするイオン化遷移毎に大きく異なることを見出しつつある. しかし, 歪曲波効果と TS メカニズムを同時にかつ同等の重みで取り扱った計算例はまだ存在しない.

以上が, EMS の理論の現状である. 第 4 章で概説する電子 - 分子衝突の立体ダイナミクス研究を深化させるには上記の二次項やそれらの干渉など高次効果の理解が必須である. この観点からも当該理論分野の迅速な発展を我々は待ち望んでいる.

3. 実験

EMS 実験において, 満足すべき信号強度とエネルギー分解能の双方を同時に得ることは一般に困難である. これには, 二つの理由がある. 一つは, (10)式からも推察できるように, 本分光で対象とする高速電子の大角散乱の $(e,2e)$ 断面積は低速電子の前方散乱のそれと比較して何桁も小さいこと. 二つめは, 他の分子分光と比較してエネルギー分解能が劣悪であること. 一般に EMS のエネルギー分解能 ΔE_{EMS} は入射電子線のエネルギー幅 (ΔE_0) と散乱二電子を検出する際のエネルギー分解能 (ΔE_1) および (ΔE_2) を用いて次式で与えられる.

$$\Delta E_{EMS} = \sqrt{(\Delta E_0)^2 + (\Delta E_1)^2 + (\Delta E_2)^2} \quad (20)$$

従って, 電子運動量分布をより正確に測定しようと入射電子エネルギーを高くすれば, 検出したい電子のエネルギーも必然的に高くなるので, エネルギー分解能も悪くなってしまふ. 以上の二つが, より進んだマルチチャンネル同時計測装置の開発に本分光研究分野全体が精力を注いできた背景である. ここでは, 我々が開発した $(e,2e)$ 分光器 [54] をその一例として紹介しよう.

3-1 $(e,2e)$ 分光器

開発した $(e,2e)$ 分光器は, ベルジャー型 (内径 998 mm) のアルミニウム製真空チェンバー内に収められており, 排気ポンプとしては $3400 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ のター

ボ分子ポンプを使用している。またチェンバー内部は二重の μ メタルで磁気遮蔽され、残留磁場は約 2 mG である。図 4 に示す (e,2e) 分光器の主要部は、電子銃、8 つのガスノズルからなる標的ガス導入系、二組の三電極 rectangular 型減速電子レンズ [75]、球型電子エネルギー分析器 [76]、エネルギー分析器のへり効果を改善するための Herzog 板 [77]、および二組の delay-line 型二次元検出器 (RoentDek, DLD40) である。入射電子ビームは、タングステンフィラメントを熱電子源とする自作電子銃で生成する。この電子銃は、ビーム強度とクロスオーバーポイントをコントロールするための Wehnelt 電極と三電極加速電子レンズを兼ね備える。生成した入射電子ビームは内径 1 mm のアパーチャー 2 枚を通過させたあと、イオン化室に導入する。一方、標的ガスは、均一でかつ大強度の標的密度分布を得るためにコニカル型に配置した 8 つのガスノズル (内径 0.5 mm) を通してイオン化チェンバーに導入する。入射電子ビームと標的ガスビームを球型アナライザーの焦点で交差させ、電子衝撃イオン化で生成した散乱電子のうち散乱角が 45° 方向のもののみをそれぞれ方位角領域 $\phi_1 = 70 - 110^\circ$ 、及び $\phi_2 = 250 - 290^\circ$ 方向に張った二組のアパーチャーで角度選別したあと、球型アナライザー (平均軌道半径 100 mm) に入射させる。この際、比較的高エネルギー分解能を必要とする実験では、電子レンズを用いて散乱電子を予め減速しておく。球型アナライザーの偏向角は 90° で、その内径と外径はそれぞれ 85、115 mm である。またへり効果の補正をはかるため、球型アナライザーの入射側と出射側の双方に Herzog 板を設置している。球型アナライザー、およびその背後に設置した出射スリットを通過した散乱電子を、最終的に二組の二次元検出器で検出する。球型アナライザーは一般に、散乱電子の方位角情報を保存するので、電子検出位置からエネルギーと方位角を知ることができる。従って、球型アナライザーと二組の二次元検出器を組み合わせることにより、幅広い束縛エネルギー (E_{bind}) 領域と幅広い反跳運動量 (q) 領域にわたってマルチチャンネル的に (e,2e) 断面積の観測が

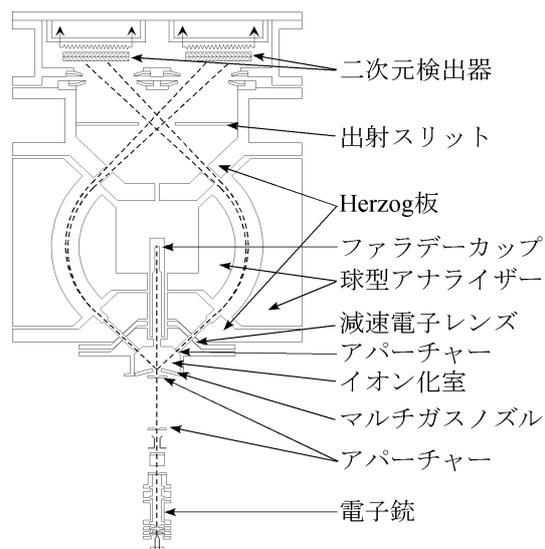


図 4. マルチチャンネル(e,2e)分光器 [54] の断面図

可能となり、従来のシングルチャンネル測定と比較して検出効率が大幅に向上する。またこれは、入射電子ビーム強度の変動や標的密度分布のふらつきは全ての観測チャンネルに同じ影響をもたらすので、得られる実験データの信頼性が大幅に高まるという利点を併せもつ。

3-2 多重同時計測電子回路

用いた二組の二次元検出器はそれぞれ、電子を検出するごとに、マイクロチャンネルプレート (MCP) からの検出時間情報を与える 1 つの time-reference 信号、および互いに垂直方向に張った二組の delay-line 両端からの検出位置情報を与える 4 つの信号の、計 5 つの信号を出力する。従って、観測する (e,2e) 事象は計 10 個の信号からなる。そうした信号を図 5 に示す電子回路を通したあと、コンピュータに取り込む。電子回路の主な特徴は次の 4 点である。

(i) 二組の二次元検出器からの time-reference 信号はそれぞれ、15 ns および 50 ns のパルス幅をもつロジック信号に変換する。ここで、15 ns のパルス幅をもつ信号には 35 ns の遅延時間を与えておく。二つの time-reference 信号の AND 論理積は時間デジタル変換器 (RoentRek, TDC8) の common start 信号として用いる。一般に AND 論理積は二つの電子が短時間内に検出されたときのみ発生するので、異なる二つの事象からそれぞ

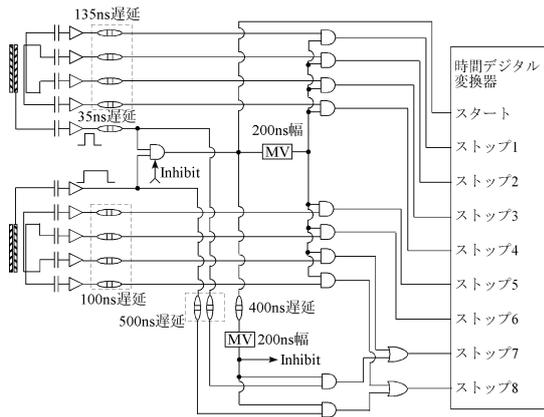


図 5. 同時計測電子回路 [54]. 図中の MV はマルチパイプレータ

れ生成した二つの電子を偶発的に観測する偶発的コインシデンス過程による TDC の不感時間を大幅に減少する.

(ii) 15 ns 幅および 50 ns 幅の time-reference 信号と関連する delay-line 信号には 135 ns および 100 ns の遅延時間をそれぞれ与える. これらの遅延時間の役目は, すべての delay-line 信号が上記の common start 信号に遅れて TDC に来るようにすることである. また一つの delay-line 両端からの二つの信号の時間差が散乱電子の検出位置の x 座標を, もう一方のそれが y 座標を決めるので, この遅延時間は電子検出の位置分解能に影響を与えない.

(iii) 二つの time-reference 信号の AND 論理積と関連する delay-line 信号のみ捕集するため, 前者のパルス幅を 200 ns に広げたものと後者の AND 論理積を取る. その後, 各々の delay-line 信号を TDC がもつ 8 つの独立したストップチャンネル(時間分解能 0.5 ns, マルチヒット機能は 16 発まで)で計測する.

(iv) 上記(i)の AND 論理積を取ることによって, 二つの time-reference 信号のいずれかの時間情報を失ってしまう. そこで, 二つの time-reference 信号を分岐したものに 500 ns の遅延時間を与え, それらを二つの time-reference 信号の AND 論理積に 400 ns の遅延時間を与えたものとの AND 論理積を取ったあと, ストップチャンネル 7 と 8 の delay-line 信号との OR 論理和を計測する.

以上のようにして, 最速の時間応答を保ちつつ,

EMS に必要な情報を全て効率よく捕集することができる. 加えて, 各 delay-line からの両端からの信号 t_1, t_2 とこれらと関連する time-reference 信号 t_{MCP} との間になりたつ時間総和則

$$(t_1 - t_{MCP}) + (t_2 - t_{MCP}) = \text{constant} \quad (21)$$

を利用して, 解析の際に電気ノイズ信号データを取り除くことができる.

3-3 エネルギーと角度補正

弾性散乱を用いて(e,2e)分光器のエネルギーと角度補正を図ることが可能である. ここでは, 散乱電子の散乱角選別のために方位角領域 $\phi_1 = 70 - 110^\circ$ 及び $\phi_2 = 250 - 290^\circ$ 方向に張った二組のアパーチャーの代わりに, 同じ方位角領域にわたって 4° ステップで各々計 11 個の穴(内径 0.5 mm)を開けた一対のマスクを用いる. 散乱点とマスクの間の領域はフィールドフリーなので, マスクを通過した一連の弾性散乱電子のエネルギーと方位角は予め分かっていることになる. 図 6 がそうした測定の一例である. この測定は, 球型アナライザーのパスエネルギーを 600 eV に固定する一方で, 弾性散乱電子のエネルギーを 575 eV から 620 eV まで 5 eV ステップで掃引したものである. 図から, 11 個のスポットからなる幾つかの同心円があり, またそれら同心円の半径が弾性散乱電子のエネルギーにユニークに対応することが見て取れる. こうした測定を用いる二次元検出器毎に行

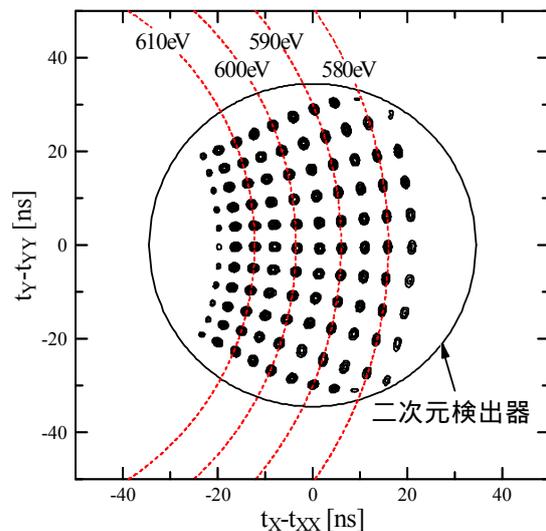


図 6. 観測した弾性散乱電子のイメージ画像 [54]

い, (e,2e)分光器のエネルギーと方位角の補正を行う。

3.4 データ解析

上記の分光器と電子回路を用いて行う(e,2e)実験のデータセットは10次元である。すなわち, (e,2e)事象ごとに散乱二電子の検出時間に関する計2つの情報と検出位置に関する計8つの情報を含む。これらのうち位置情報を直ちにエネルギー(E_1 と E_2)および方位角(ϕ_1 と ϕ_2)に変換し, 散乱二電子間のエネルギー相関を調べて, EMS で必要とするエネルギー等分配($E_1 = E_2$)の事象を選別する。そして, それら EMS データを十分に細かく等間隔に分割した個々の($E_{\text{bind}}, \Delta\phi$)ビンに保存する。ただし, この段階のデータが真のコインシデンス事象のみである保証はない。偶発的コインシデンス事象が何がしか含まれているかもしれないからである。そこで, 以下のように, 検出した散乱二電子間の時間相関を調べて, 真のコインシデンス事象のみを抽出する。

図7は, 観測した(e,2e)事象の数を散乱二電子の検出時間差の関数としてプロットしたタイムスペクトルの一例である。検出時間差が0 ns 付近に一本のシャープな真のコインシデンスピークを見て取れる。一方, 偶発的コインシデンス事象では散乱二電子の検出時間に互いに相関が無いので, カバーする検出時間差領域にわたって均一の強度で広がったバックグラウンド成分として現れている。真のコインシデンス事象のカウント数 N_t は, 真のコインシデンスの時間窓 Δt_c 内のカウント数 N_c と偶発的コインシデンスの時間窓 Δt_a 内のカウント数 N_a , および時間窓の比 $R(=\Delta t_a/\Delta t_c)$ を用いて表される

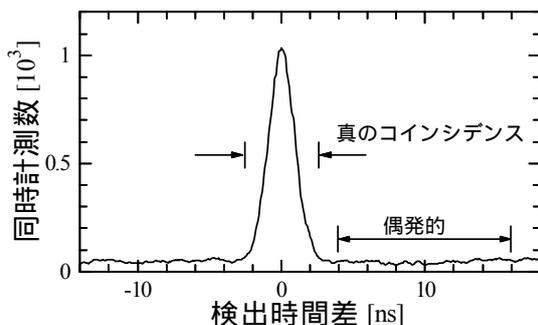


図7. 散乱二電子の検出時間の相関を表すタイムスペクトル

下式

$$N_t = N_c - \frac{N_a}{R} \quad (22)$$

により得られる。またその統計誤差 ΔN_t は

$$\Delta N_t = \sqrt{N_c + \frac{N_a}{R^2}} \quad (23)$$

で与えられる。

4. 実験結果例

第1章で述べたようにEMSを用いて行われた研究は多岐にわたる。ここではそうした研究の一電子過程と二電子過程の例としてそれぞれ, Ar, Kr, Xe 原子の外殻電子イオン化[78]およびXe原子の内殻電子イオン化[66]を対象とした(e,2e)実験を紹介する。また, 新しい研究の潮流の例として, 水素分子を対象とした(e,2e+M)実験[57,58]を紹介する。

4-1 一電子過程

希ガス原子のイオン化過程は, 基礎的重要性のみならず様々な理論的モデルの絶好の検証の場として, 古くより多くの関心がもたれてきた。EMSもその例外ではなく, これまで数多くの研究がなされてきた。その結果, 入射電子エネルギーが1.0 keV以上であれば, およそ1.5 a.u.以上の高運動量領域の外殻電子イオン化の記述に関してPWIAはDWBAや歪曲波撃力近似(Distorted Wave Impulse Approximation; DWIA)[5,41]には及ばないが, 1.5 a.u.以下の低運動量領域では比肩し得るとのコンセンサスが生まれるにいたった。この様子を, Ar, Kr, Xe 原子の外殻電子イオン化実験[78]を通して見てみよう。

図8は, 入射電子エネルギー2.0 keVで得られたAr, Kr, Xe 原子の(e,2e)束縛エネルギースペクトルである。図中の棒線は, Ar ($n=3$), Kr ($n=4$), およびXe ($n=5$)の np^{-1}, ns^{-1} イオン化主遷移とそれらのサテライトバンドを示している。残念ながらエネルギー分解能が劣悪である故, np^{-1} イオン化主遷移のスピ軌道成分($np_{3/2}^{-1}$ と $np_{1/2}^{-1}$ イオン終状態)は云うに及ばず, ns^{-1} イオン化にいたっては主遷移とサテライトとの分離すら満足にでき

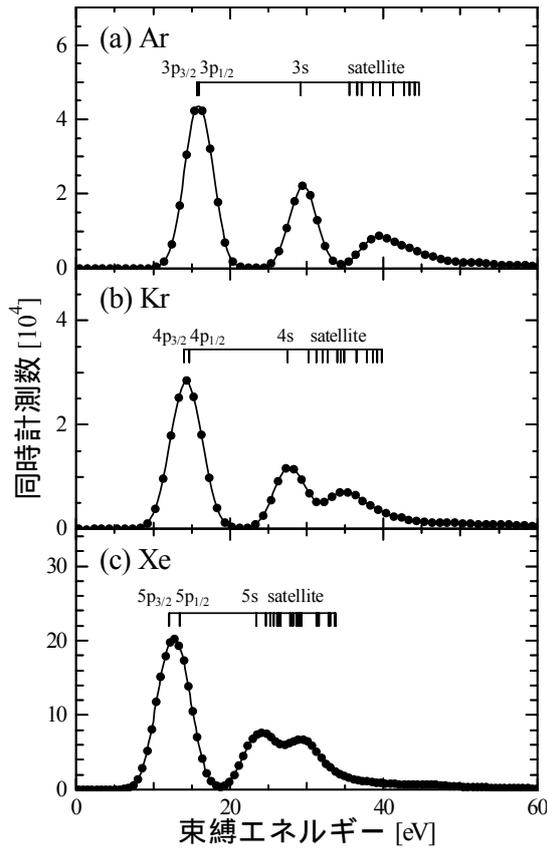


図 8. Ar, Kr, Xe 原子の(e,2e)束縛エネルギースペクトル[78]

ていない.そこで,スピン軌道成分の和として np 原子軌道の運動量分布を求めた.一方, ns 原子軌道に関しては,主遷移およびサテライトバンド全体の和として運動量分布を求めた.具体的には, Ar では 23 - 50 eV, Kr では 21 - 48 eV, Xe では 19 - 45 eV の束縛エネルギー領域で観測した真のコインシデンス事象の数の総計を運動量の関数としてプロットする.2-2 節で記した THFA を思い起こせば,上の幅広い束縛エネルギー領域で得た ns 軌道運動量分布の spectroscopic factor S_{α}^f を 1.0 として取り扱ってよいことに注意されたい.以上のようにして求めた Ar ($n=3$), Kr ($n=4$), Xe ($n=5$) の np 及び ns 軌道の運動量分布が図 9 である.図には, PWIA および DWIA による理論的運動量分布も併せて示している.ここでは,実験と理論の比較のため, CI 計算によって示唆された Ar 3p, Kr 4p, Xe 5p イオン化主遷移の spectroscopic factor の値, 0.975, 0.977, 0.976 [79] を考慮して, np 軌道の運動量分布の 0 - 3.6 a.u. の面積が DWIA 計算のそれと一致するように

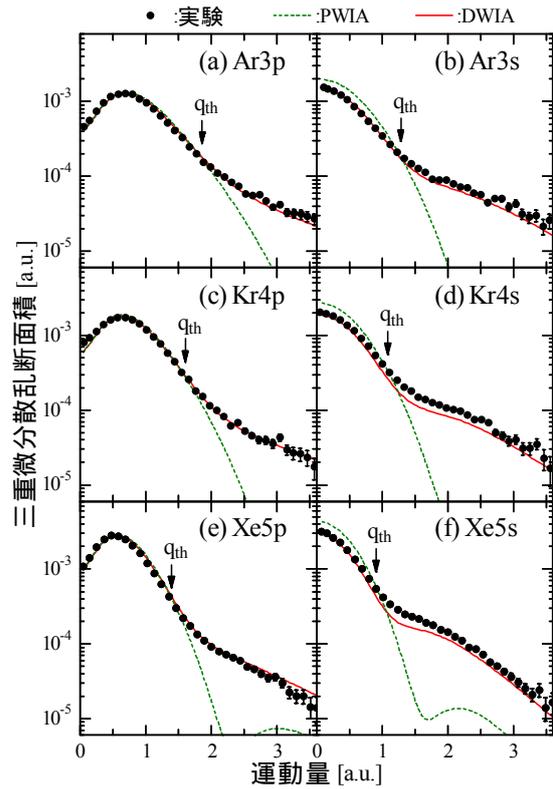


図 9. Ar, Kr, Xe 原子の外殻軌道の運動量分布 [78]

実験および PWIA 計算の結果をスケール倍している.

図 9 から, 実験的運動量分布は軌道の性質を反映した特徴的な形をもつことが見て取れる. すなわち, 0.6 a.u. 付近に最大値をもつ np 軌道の運動量分布は運動量の値が小さくなるにつれ強度が減少するのに対し, ns 軌道のそれは運動量原点で最大値をとる. さらに, Ar から Xe へと標的が重くなるにつれ, np および ns 軌道の運動量分布は共に次第にシャープになっていく. こうした観測結果を, (e,2e)断面積を電離軌道の運動量空間波動関数に結び付ける PWIA を用いて, 以下のように理解することができる. 一般に, 位置空間波動関数を運動量空間関数にフーリエ変換しても関数の角度部分は同じであるが, 動径部分は大きく変わる. このことを端的に言えば, r の大きい領域で振幅の大きな位置空間関数は, 運動量空間では p の小さな領域で振幅が大きい. 従って, 位置空間で最も大きく広がった軌道は運動量空間では逆に最も小さくなり, その結果, 運動量分布はシャープになるのである. 実際, そうした運動量分

布の形をPWIA計算はおよそ1.5 a.u.以下の低運動量領域でうまく再現する。

一方、1.5 a.u.以上の高運動量領域に目を転じると、実験とPWIA計算との間に運動量分布の形に関する僅かな差異があることが分かる。ここでは差異を見やすくするため、運動量分布の強度を対数表示でプロットしていることに注意されたい。PWIA計算が実験との乖離を見せ始める運動量の大きさ q_{th} を参考にすると、次の二つの傾向があることが見て取れる。一つは、最外殻電子軌道で最も弱く束縛された np 軌道に対する q_{th} の値は、比較的強く束縛された ns 軌道に対するそれよりも常に大きいこと。二つ目は、ArからXeへと標的が重くなるにつれ、 q_{th} の値は次第に小さくなっていくこと。この二つの傾向は、高運動量領域は原子核に近い r 領域での(e,2e)過程を含み、そこではPWIAが想定する入射電子や出射電子を表す平面波が核の影響を受けて比較的歪曲されやすいだろうとの直感とも合致する。事実、そうした歪曲波効果を取り入れるDWIA計算は、カバーした運動量の全領域にわたって実験的運動量分布を見事に再現する。

DWIAがPWIAよりもうまく(e,2e)過程を記述する様は、運動量分布の強度の観点においても見ることができる。上記したように np 軌道の運動量分布はすべて規格化してあるので、実験と理論の強度に関する比較で対象とできるものは ns 軌道の運動量分布である。Spectroscopic factorの値を1.0と想定する図中のPWIA計算は実験結果よりも明らかに大きな強度を与えるが、DWIA計算は分布の形のみならず強度も実験を定量的に再現する。何故PWIAが ns 軌道の(e,2e)断面積を大きく見積もるのか、ないしは np 軌道のそれを小さく見積もるのかについての理由は現在のところ不明ではあるが、確かなことは、PWIAが形と強度の双方の観点でよい近似となる高エネルギー極限を実現するには用いた入射電子エネルギー2.0 keVよりも高いエネルギーを必要とすることである。

4-2 二電子過程

次の実験例は、EMSと光電子分光により得られた

Xe原子の束縛エネルギースペクトルの比較による二電子過程の研究である。光子エネルギーが十分に高い場合、光電子分光の強度 I_{PES} は一般に瞬間近似[80,81]を用いて次式で与えられ、spectroscopic factor S_{α}^f に比例する。

$$I_{PES} \propto S_{\alpha}^f \left| \langle \phi_{\epsilon\alpha} | r | \phi_{\alpha} \rangle \right|^2 \quad (24)$$

ここで、 $\phi_{\epsilon\alpha}$ は光電子波で、 ϕ_{α} は前出のDyson軌道である。一方、EMSの強度も、PWIAであれDWBAであれprojectileと標的の相互作用が一次であれば、同様にspectroscopic factor S_{α}^f に比例することは(18)式や(19)式が示すとおりである。従って、高エネルギー光電子分光(High-Energy PhotoElectron Spectroscopy; HEPES)とEMSにより得られたXe原子の束縛エネルギースペクトルはspectroscopic factor S_{α}^f の観点では互いに等しいことが予想される。このことは、プロジェクトイルのエネルギーが十分に高ければ、イオン化強度は用いたプロジェクトイル種に依らず、主として生成したイオンの電子相関で決まることを意味する。

図10の(a)と(b)はそれぞれ、入射電子エネルギー2.1 keVの条件下で測定したXe原子のEMSスペクトル[66]、およびSvenssonらがAl K α X線を用いて測定したXe原子のHEPESスペクトルである[82]。これらをspectroscopic factor S_{α}^f の観点で比較するには、(18)式や(19)式の行列要素と(24)式の行列要素に対する軌道の性質の現れ方の違いを考慮しなければならない。そこで、まず図10(b)中に示すように、HEPESスペクトルを5p軌道から4s軌道までの5つの主遷移とそれらのサテライトバンドを各々含むIからVまでの5つのスペクトルに分割した。そして、5つのスペクトルをEMSスペクトルのエネルギー分解能で畳み込んで得たモデルスペクトルを独立したフィッティングカーブとしてEMSスペクトルの再現を試みた。その結果が、図10(c)である。図から、HEPESのモデルスペクトルは観測したイオン化エネルギー全領域にわたってEMSスペクトルを概ね良く再現していることが見て取れる。ただし、イオン化エネルギー100 - 140 eVの領域に有意な差がある。HEPESと比較して、EMSスペクトルはかなり大きな強度を示している。この差異は、他の広いエネルギー領域で

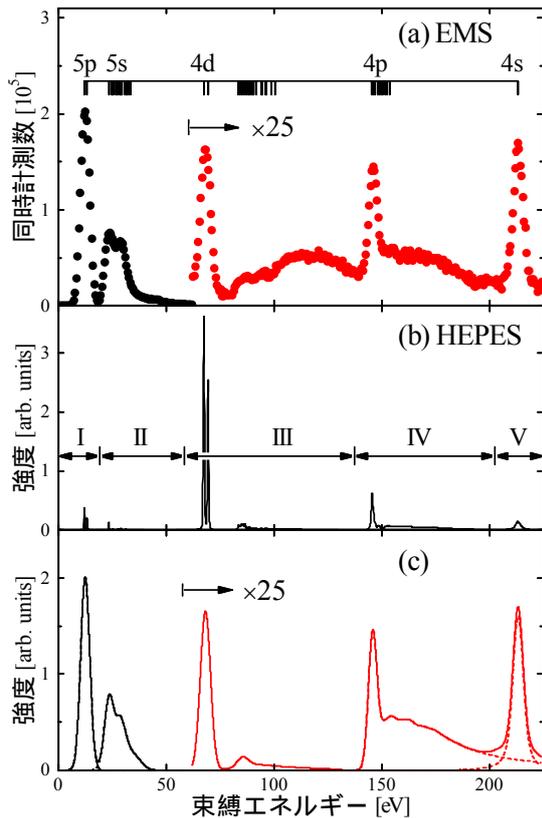


図 10. (a)EMS [66] および(b)HEPES [82] により得られた Xe 原子の(e,2e)束縛エネルギースペクトル. 図(c)は EMS スペクトルの最小二乗フィットの結果

EMS と HEPES が互いに良い一致を示すことから、一次の相互作用の枠組みでは理解しがたいことは容易に想像がつく。

議論を進める前に実験家として最低限確認しておくべきは、EMS スペクトルに対する多重散乱の影響の有無である。標的ガス圧を 2 倍にして同様の実験を行った結果、スペクトルの形状にはまったく変化が見られず、多重散乱の影響は無いことが分かった。従って、EMS と HEPES の差異は、プロジェクトイルと標的の二次以上の高次相互作用で理解できるはずである。そこで、EMS と HEPES の差異を浮き彫りにするため、EMS スペクトルからモデルスペクトルを差し引いた差スペクトルをつくった。その手順は次のとおりである。まず、EMS スペクトルの満足すべき再現が得られるように 1 つのガウシアンカーブをフィッティングカーブに加えた結果が図 11(a)である。そして、そのフィッティングで用いた 5 つのモデルスペクトルの和を EMS スペクトルから差し引いた差スペクトルが図 11(b)で

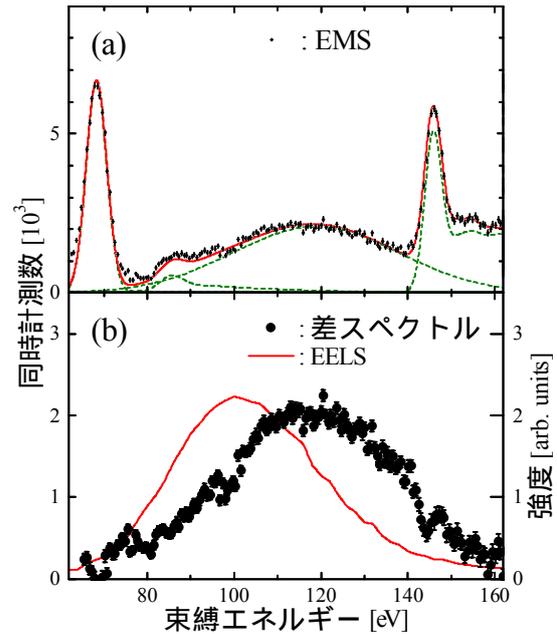
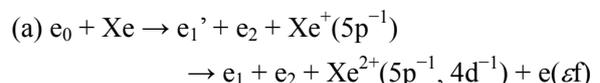
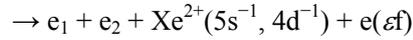
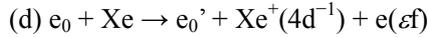
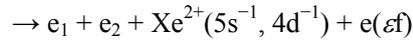
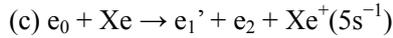
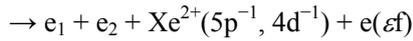
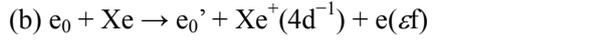


図 11. (a)EMS スペクトルの最小二乗フィットの結果. (b)は EMS と HEPES の差スペクトルと EELS スペクトルとの比較 [66]

ある。イオン化エネルギー 120 eV を中心とした、約 50 eV 幅のブロードなバンドが明確に現れている。この差スペクトルを見てすぐさま、Xe 4d 電子が電離する際に ef 部分波への振幅が著しく大きくなる巨大共鳴 [83] を思い起こされる読者がおられるかもしれない。実際、図 11(b)中に併せて示した、光学的振動子強度 [84] と Bethe-Born の式を用いて得た EELS スペクトルに現れている Xe 4d 巨大共鳴プロファイルと形状が類似している。ただし、次の 2 点の相違があることにもお気づきであろう。一つは、差スペクトルの中心位置 (~ 120 eV) が Xe 4d 巨大共鳴プロファイル (~ 100 eV) と比較して 20 eV 程度高エネルギー側にシフトしていること。二つめは、差スペクトルの幅 (~ 50 eV) が Xe 4d 巨大共鳴プロファイル (~ 40 eV) と比較して 10 eV 程度ブロードであること。こうした観測結果を二次の相互作用の一つの two-step (TS) メカニズム [59,60] を用いて以下のようにして理解できる。

一般に、TS メカニズムは二つの半衝突からなっており、結果的に二つの標的電子の状態を変える。TS メカニズムが Xe の EMS スペクトルに寄与する過程には次の 4 つが存在する。





上式は, Xe 原子の 5p あるいは 5 電子の(e,2e)過程と入射電子ないしは出射電子と 4d 電子との相互作用で起こる巨大共鳴過程の二つの半衝突を含むことを表している. こうした TS 過程が(e,2e)断面積へ寄与する散乱振幅の二乗 $|f_{TS}|^2$ は, 上記の過程(a), (b), (c), (d)の散乱振幅 $f(5p,4d)$, $f(4d,5p)$, $f(5s,4d)$, $f(4d,5s)$ を用いて, 次のように書ける.

$$|f_{TS}|^2 = |f(5p,4d) + f(4d,5p)|^2 + |f(5s,4d) + f(4d,5s)|^2 \quad (25)$$

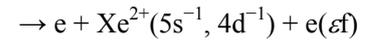
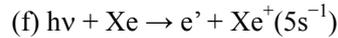
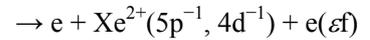
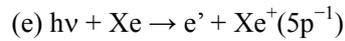
一方, 束縛エネルギー E_{bind} は, 巨大共鳴の際の電子損失エネルギー E_{gr} と Xe 原子あるいは Xe^+ イオンの 5p(5s)電子のイオン化エネルギー $E_{5p}(E_{5s})$ を用いて,

$$E_{bind} = E_{gr} + E_{5p}(E_{5s}) \quad (26)$$

で与えられる. ここで注意すべきは, EMS の実験条件である. そこでは入射電子と出射電子のいずれもが keV オーダーの高いエネルギーをもつので, 上記の TS 過程に含まれる巨大共鳴は前方散乱(擬似的光吸収)が支配的となる. 加えて, 光イオン収量実験[85]によれば, Xe^+ イオンの巨大共鳴プロファイルは中性の Xe 原子のそれと形, エネルギー位置の双方で類似であることが分かっている. 従って, 図 11(b)に示した前方散乱 EELS スペクトルでの巨大共鳴プロファイルのピーク位置 100 eV を(26)式の E_{gr} の値として考えてよい. さらに, 話を簡単化するため, 5p(5s)電子のイオン化エネルギー $E_{5p}(E_{5s})$ を中性 Xe 原子の主遷移のイオン化エネルギー 13 eV(23 eV)で代表させよう. そうすると, (25)式右辺の二つの成分 $|f(5p,4d) + f(4d,5p)|^2$ と $|f(5s,4d) + f(4d,5s)|^2$ はそれぞれ, $100 + 13 = 113$ eV, $100 + 23 = 123$ eV を中心位置として EMS スペクトルに寄与することになり, それらの値の平均 $(113 + 123) / 2 = 118$ eV は観測した値

120 eV とよく一致する. 差スペクトルと Xe4d 巨大共鳴プロファイルのエネルギー幅の差 10 eV も, E_{5p} と E_{5s} の違いを考えれば合点がいく. このようにして, Xe 4d 巨大共鳴現象を二次の相互作用の中で初めて見出した.

以上のような二次の相互作用は, 電子衝突に固有の現象ではない一般的なものであることを書き添えておく. 二次の相互作用は光衝突にも存在するはずで, 実際, 当該分野では final state correlation 等の名称で知られ, 古くより活発に研究がなされてきた. 例えば Xe 原子の光イオン化では, 上記の TS 過程(a)と(c)に類似の次の二つ(e)と(f)が存在しよう.



それでは何故, こうした過程の寄与が Xe 原子の HEPES では見えないのか? それは, 図 10 の EMS スペクトルと HEPES スペクトルの強度分布を比較してみれば分る. EMS スペクトルでは, 5p と 5s 電子のイオン化強度が 4d 電子のそれよりも桁違いに大きい(62 eV 以上のエネルギー領域ではスペクトルを 25 倍に拡大していることに注意されたい)のに対し, HEPES スペクトルでは逆に 4d 電子のイオン化強度が 5p や 5s 電子のそれよりも遥かに大きい. 従って, 上記(e)と(f)の寄与はもともと比較的小さい上に大強度の 4d 電子のサテライトバンドに隠れて観測の網にかかっていないことが理解できる. まさに自然が造った偶然の所産である.

本研究[66]で取り上げた TS メカニズムに興味を覚える読者には, 以下の研究を紹介する. まずは, 励起を伴うイオン化過程を対象とした運動量分布の対称性の議論から, EMS で TS メカニズムの寄与を初めて見出した水素分子の実験研究[61]である. 理論にも重きをおかれる読者には, 実験および二次 Born 近似計算の両面から議論を進めた, He 原子の励起を伴うイオン化過程[63,64]と二重イオン化過程[65]に関する研究, および水素分子の励起を伴うイオン化過程の後

続研究[62]を是非ご参照頂きたい。いずれにせよ、歪曲波効果やTSメカニズムに代表される高次効果は古くて新しい課題であり、次節で紹介する標的分子軸の空間的方向を規定した EMS 実験の展開や電子・分子の衝突立体ダイナミクス一般の解明に向けて高次効果の理解が飛躍的に進むことを期待している。

4-3 三重同時計測(e,2e+M)実験

そもそも EMS がその真骨頂を発揮すべき“運動量空間科学”に対する研究者の関心は、化学結合論で著名な C. A. Coulson らによる 1940 年代初頭の一連の論文[86-91]にまで遡ることができる。運動量空間で波動関数を考えることの利点はフーリエ変換の性質に由来する。4-1 節で議論したと重複するが、フーリエ変換はある関数を表裏逆にひっくり返すような働きをもち、その結果、化学結合や反応性、分子認識などに重要な役割を担う、位置空間で分子の外側に大きく広がった波動関数のすその環境の違いによる変化を運動量空間では鋭敏に見ることができるはずである。また、運動量空間では分子を構成する原子はすべて運動量原点に存在し、位置空間で必須の分子構造というフレームワークから解放された電子論的議論が可能となる。こうした特質に着目して、近年では“運動量空間科学”は創薬にも重要な役割を担えとの理論的提案[92,93]までなされている。その一方で、EMS 実験で得られる情報は依然、気体分子のランダムな空間的配向に基づく空間平均により波動関数の動径部分のみに限定されている。「空間平均という実験的困難を克服して、三次元運動量分布を、分子軌道一つ一つの運動量空間波動関数の立体的な形を自由自在に観測できたら...」と、これまで幾人が夢見たことであろう。

本節では、上記の夢を将来的に実現するための貴重な一歩と我々が信じる (e,2e+M) 分光 [55-58] について概説する。本分光で鍵の一つとなるアイデアは、生成した分子イオンが分子回転よりも速やかに解離を起こせば、解離イオンの反跳方向はイオン化の際の標的分子軸方向と同

じとする axial recoil 近似[94-96]である。これは原子衝突物理の分野で今や基本的技術の一つとなったもので、本稿の読者の多くがすでにご存知であろう。そうした axial recoil 解離イオンを EMS が従来観測していた非弾性散乱電子および電離電子と併せて三重同時計測する手法が、(e,2e+M) 分光である。

実験原理をまず説明する。図 12 に基礎とする symmetric non-coplanar 配置を再掲する。前述したように、この配置で観測する運動量 q は入射電子の運動量 p_0 と垂直な成分垂直成分 q_{\perp} ($q_{\perp} = \sqrt{2}p_1\sin(\Delta\phi/2)$) が支配的である。さらに、方位角領域 $\phi_1 = 70 - 110^\circ$ 、及び $\phi_2 = 250 - 290^\circ$ 方向に張った二組のアーチャーを用いた場合、 $\phi = 0^\circ$ あるいは $\phi = 180^\circ$ 方向を向いた運動量ベクトル q_{\perp} を角度分解能 $\pm 10^\circ$ で観測することになる[55]。一方、axial recoil 近似によれば、残ったイオン分子が衝突後に解離 ($(A-B)^+ \Rightarrow A^+ + B$) して生成した解離イオン A^+ の反跳方向 ϕ_M は電子衝突時の分子軸の空間的向きと同じである。従って、解離イオンを入射電子ビーム軸と垂直な面内

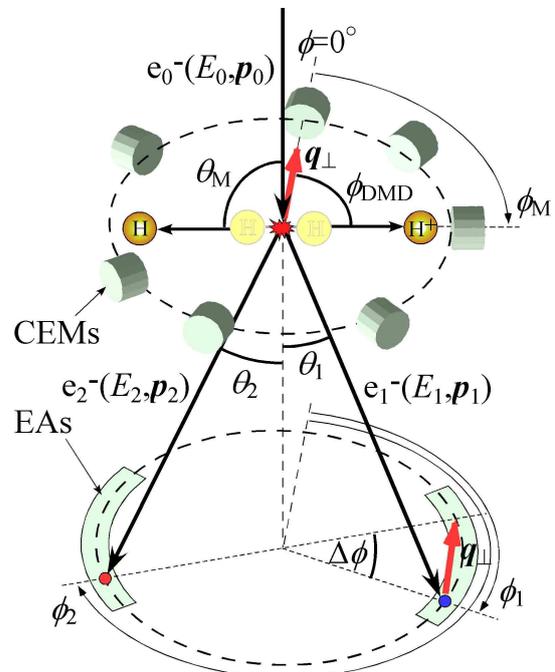


図 12. Symmetric non-coplanar 配置に基づいた (e,2e+M) 実験の原理。EAs は散乱角 $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$ 方向の散乱二電子を選別するためのアーチャー。CEMs は $\theta_M = 90^\circ$ 方向に反跳する解離イオンを検出するためのチャンネルトロン

で検出すれば、 ϕ_M は分子軸と標的電子運動量ベクトル q との角度 ϕ_{DMD} と等しい。

$$\phi_{DMD} = \phi_M \quad (27)$$

従って、(非弾性散乱電子・電離電子・axial recoil 解離イオン)三重同時計測を行い、それら三つの荷電粒子間のベクトル相関(エネルギー相関と角度相関)を調べれば、“配向分子の(e,2e)電子運動量分光”と等価な情報、すなわち分子軸を基準とした運動量分布を得ることができる。

以上の実験原理に従って開発した(e,2e+M)分光装置[55]の模式図が図13である。散乱二電子を検出するセットアップは、前述したマルチチャンネル(e,2e)装置[54]と基本的に同じである。解離イオン種は、入射電子ビーム軸と垂直な面内で $\phi_M = 0, 45, 90, 150, 195, 240, 285^\circ$ の7つの異なる方位角にそれぞれ配置したチャンネル型イオン検出器を用いて検出する。このイオン検出器は荷電粒子検出器であるチャンネルトロンの前に追いつき電場を掛けることが可能で、これにより熱運動エネルギーをもつ親イオンや低い運動エネルギーをもつ解離イオンを除去し、axial recoil 解離イオンのみを選択的に検出する。検出した解離イオンの質量と運動エネルギーはその飛行時間から分る。

三重同時計測(e,2e+M)実験の例として、水素分子の励起を伴うイオン化過程を対象として行った結果[55,57,58]を示す。水素分子の励起イオン化過程は、中性始状態の水素分子がもつ2つの $1s\sigma_g$ 電子のうち一方が電離し他方が励起する、いわゆる二電子励起過程の一種である。この過程を対象とした理由は、以下の3つである。

- (1) 二電子系等核二原子分子の水素分子は最も単純な分子であるため、高度な理論計算との比較が可能である。
- (2) PWIA によれば、励起イオン化過程は、イオン基底状態への一電子遷移とは異なり、標的水素分子に電子相関がなければ起こりえない。つまり、波動関数を配置間相互作用的に考えれば、水素分子の励起イオン化過程を対象とした(e,2e+M)実験は、標的波動関数の電子相関により含まれる励起分子軌道の形と重みを直接的にプローブす

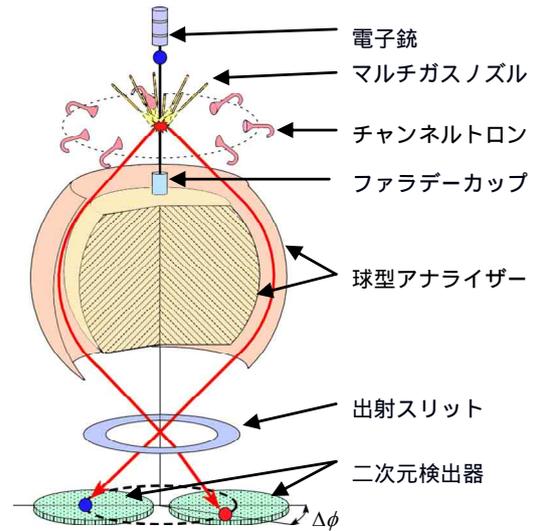


図13. (e,2e+M)分光器[55]の模式図

る。

(3) 水素分子イオンの励起状態の全てが後続過程として直接解離を伴うため、axial recoil 近似の適用に絶好である。加えて、解離生成物が最も質量の小さい H^+ イオンであるため、飛行時間法を用いて運動エネルギーを比較的高分解能で測定できる。

実験は、入射電子エネルギー1.2 keV、追いつき電圧2.5 Vの条件下で行った。図14が、散乱二電子と解離イオンの三つの荷電粒子の検出時間の相関を表す三次元タイムスペクトルである。ここで、 Δt_{ee} は検出二電子間の時間差、 Δt_{eM} は検出二電子のいずれかと解離イオン H^+ との時間差である。検出したい3つの荷電粒子は一つの事象で生成したものであるため、それらは必ず時間相関をも

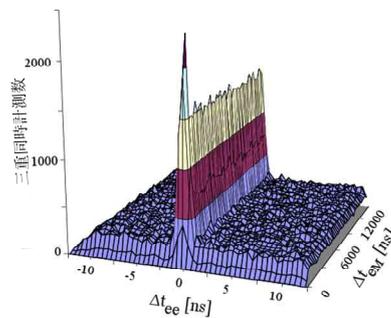


図14. 散乱二電子および解離イオン H^+ の3つの荷電粒子の検出時間の相関を表す三次元タイムスペクトル[55]

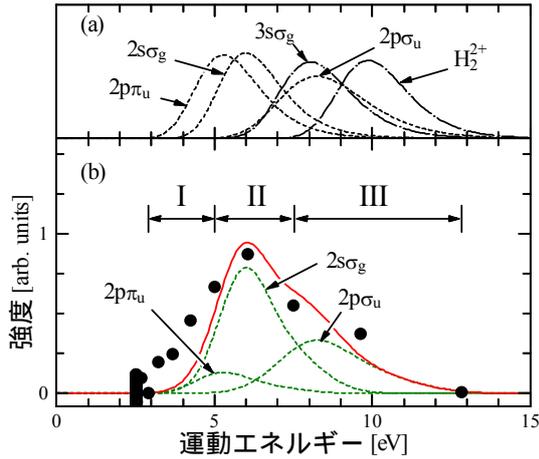


図 15. (a) 解離イオン H^+ の運動エネルギー分布の理論的予測. 図(b)は $(e,2e+M)$ 実験で検出した解離イオン H^+ の運動エネルギー分布, および図(a)の理論的分布を用いた最小二乗フィットの結果[57]

ち, シャープなピークを形成する. 実際, $\Delta t_{ec} \sim 0$ ns, $\Delta t_{eM} \sim 1500$ ns の領域に真の三重同時計測事象によるそのようなピークを見ることができる. 一方, $\Delta t_{ec} \sim 0$ ns 軸に沿った大きなバックグラウンドは, 検出二電子は一つの事象で生成したものであるが別の事象で生成した解離イオンを検出した偶発的な三重同時計測信号を表しており, これは主として高速電子線の前方散乱で生成した解離イオンによるものである. 以下は余談ながら, 本稿の読者がよくご存知のように, 衝突で生成する全荷電粒子の多重同時計測検出は COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) など他の実験手法でも数多く報告されている. しかし, その全てが断面積の大きな光電効果ないしは荷電粒子の前方散乱, あるいは比較的小さな運動量移行条件下での実験であることにご留意頂きたい. 本研究は, 大きな運動量移行を必然とするコンプトン散乱条件下での多重同時計測に世界で初めて成功したのである.

本研究の多重同時計測の成功は, 散乱二電子および解離イオンのエネルギー相関からも見て取ることができる. 図 15(a)は, 水素分子イオン H_2^+ の $2s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$, $3s\sigma_g$ 励起状態, および二重イオン化状態 H_2^{2+} からそれぞれ生成する解離イオン H^+ の理論的運動エネルギー分布である. これら

は, Sharp のポテンシャルエネルギー曲線[97]と Le Roy の BCONT プログラム[98]を用いて Franck-Condon プロファイルを計算して得た. これらのうち電子遷移強度が比較的強い $2s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$ 励起状態からの解離イオンの理論的運動エネルギー分布をフィッティングカーブとして三重同時計測で観測した実験的分布を再現したものが図 15(b)である. そして, $2p\pi_u$, $2p\sigma_u$, $2s\sigma_g$ 励起状態からの解離イオンをそれぞれ支配的とすべく, 図中の両端矢印で示すように, 観測した実験的分布を I, II, III の3つの領域に分割した. さらに, 各領域 I, II, III 内の運動エネルギーをもつ解離イオンと散乱二電子との三重同時計測数を縦軸にとった $(e,2e+M)$ 束縛エネルギースペクトルをそれぞれ作成した. その結果が図 16(a), (b), (c)である. 図 16(d)はそれらの総和である. ここでご注目頂きたいエネルギー相関は, 次の2点である. 第一は, 水素分子イオン基底状態への遷移を示す $1s\sigma_g$ 遷移バンドが $(e,2e+M)$ 束縛エネルギースペクトルには現れていないことである. $1s\sigma_g$ イオン基底状態は前期解離を起こすことが知られているが, これによる解離イオンは 0.5 eV 以下の低い運

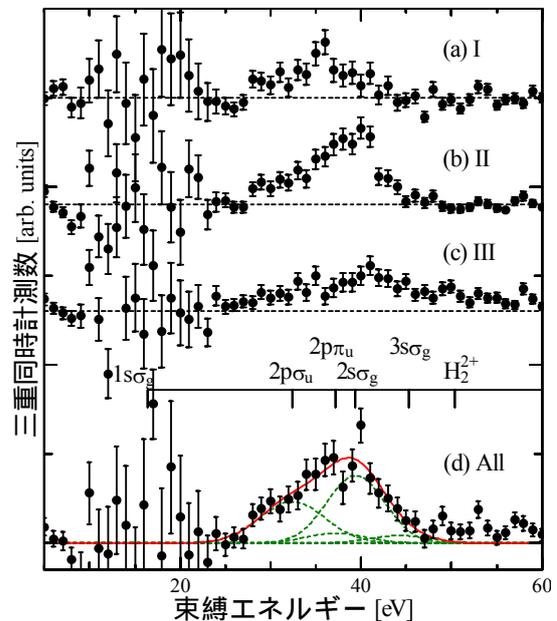


図 16. 水素分子の $(e,2e+M)$ 束縛エネルギースペクトル. 図(a), (b), (c)はそれぞれ, 図 15(b)の領域 I, II, III の運動エネルギーをもつ H^+ イオンとの同時計測によるもの. 図(d)はそれらの総和[57]

動エネルギーしかもたず、従って追い返し電圧 2.5 V の条件下では検出されない。1s σ_g 遷移がもつ、イオン励起状態への遷移と比較して数十倍の電子遷移強度の跡形を束縛エネルギー約 16 eV 付近の大きな実験統計誤差に見るのみである。第二は、各領域 I, II, III に対応して、2p π_u , 2p σ_u , 2s σ_g 励起状態への遷移バンドが図 16(a), (b), (c) の(e,2e+M)束縛エネルギースペクトルでそれぞれ相対的に大きく現れていることである。こうした結果から、我々は(e,2e+M)実験を成功させたことを確信した。

他方、解離型ポテンシャルのイオン励起状態への遷移は本質的にブロードであり、それらは互いに重なり合っただ束縛エネルギースペクトル上に現れる。こうした励起イオン化遷移毎の寄与を分離して得るため、計算で求めた Franck-Condon プロファイルをフィッティングカーブとして波形分離を行った。その結果を破線で図 16(d)に併せて示してある。こうした波形分離をイオン検出器毎の(e,2e+M)束縛エネルギースペクトルに対して行い、得られた遷移毎の強度を分子軸からの角度の関数としてプロットすることにより、分子軸方向を基準とした運動量角度分布を得た。

図 17 は、分子軸を紙面上下方向としてプロットした、2s σ_g および 2p σ_u イオン励起状態への遷移に対する運動量角度分布である。図から、実験の統計は満足すべきではないものの、EMS 研究に質的展開をもたらしたことが分かる。すなわち、運動量角度分布は決して等方的ではなく異方性を持ち、さらにその角度分布は遷移毎の性質を反映した特徴的な形を示すことが実際に見えたのである。上記したようにPWIAの枠組みでは、2s σ_g および 2p σ_u 遷移はそれぞれ、電子相関の効果により標的水素分子波動関数に含まれる 2s σ_g , 2p σ_u 分子軌道の形をプローブする。実際、2s σ_g および 2p σ_u 遷移に対する実験結果は、前者が s 軌道様の比較的丸い形をもつものに対し、後者は p 軌道様のひょうたん型の角度分布を示すなど、PWIA の予測と定性的に一致する。このようにして、従来は空間平均した運動量分布と理論計算との比較を通じて間接的に探っていた分子軌道の運動量空

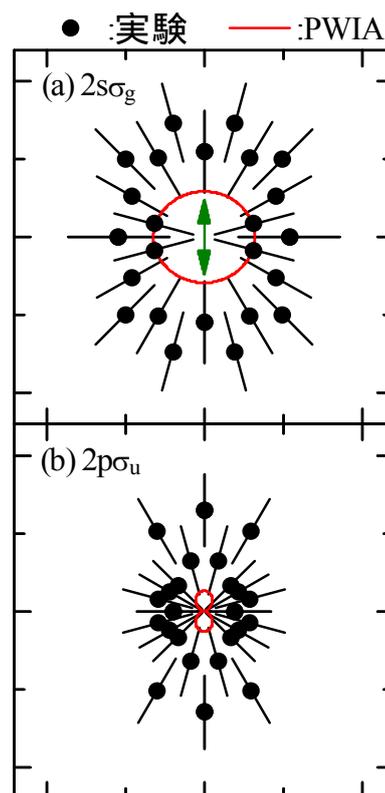


図 17. 配向水素分子の(e,2e)断面積。緑の矢印は分子軸方向を示す [57]

間における三次元的な形を直接的に観測可能であることを実証した。

さらに、我々は入射電子エネルギーを 2.0 keV に上げた水素分子の(e,2e+M)実験も行った。その結果、例えば図 17(b)で見た 2p σ_u 遷移の運動量角度分布の劣悪な統計は比較的改善され、分子軸に平行および垂直な方向にそれぞれローブと節面を明確に見ることができるようになっている [99]。これは未発表のデータなので残念ながら本紙面では紹介できないが、こうした結果は荷電粒子の検出方法を引き続き質および効率の両面で改良を重ね続けていけば、量子化学理論と肩を並べて波動関数形の議論を実験的に行える日がやがて来るだろうことを強く示唆する。一方で、衝突ダイナミクスの観点から言えば、実は入射電子エネルギー 1.2 keV の実験条件下では TS メカニズムの寄与がとりわけ 2p σ_u 遷移に対して顕著であることが、従来の空間平均した EMS 研究から分かっている [61,62]。ここで(e,2e+M)実験との関連で興味深いことは、TS メカニズムの顕著な寄与があるにも拘わらず、図 17(b)の実験的運動量角度分

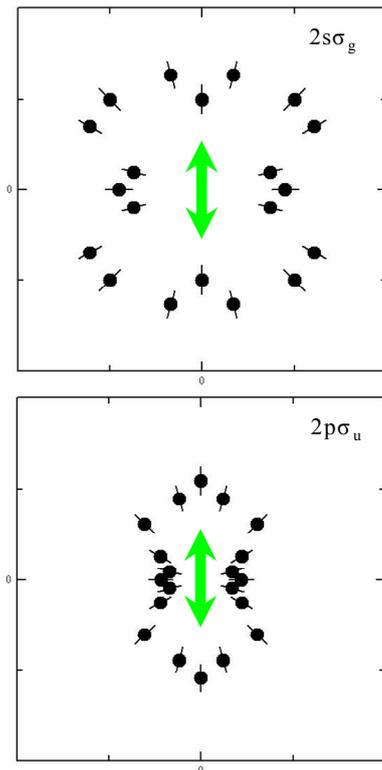


図 18. 解離イオンの運動エネルギー解析から得た配向水素分子の(e,2e)断面積. 緑の矢印は分子軸方向を示す[100]

布が p 軌道様の形状を示していることである。これは、TS メカニズムを形成する幾つかの互いに異なるプロセス間の干渉効果により実験的運動量角度分布は PWIA による理論的分布と比べて分子軸方向により大きな強度をもつことを予測する二次 Born 近似計算の結果[62]と矛盾ないように見えるが、こうした電子 - 分子衝突の立体ダイナミクスに関する詳細な議論はより進んだ実験を待たねばならない。他方、上記の入射電子エネルギー 2.0 keV 条件下での水素分子の(e,2e+M)実験データから解離イオンの運動エネルギー分布を抽出し、その解析法の検討を詳細に行い、最終的には図 15(b)と同様の波形分離により励起イオン化遷移毎の運動量角度分布を求めた。その結果[100]が図 18 である。ここで鍵としたアイデアは、解離イオンがもつ運動エネルギーは、解離前の終イオン電子状態への遷移エネルギーと解離極限とのエネルギー差によって決まることである。加えて、そのエネルギー差は電子状態毎のポテンシャルエネルギー曲線の形に固有であるから、解

離イオンがどの電子遷移のこういった核間距離で始まった解離過程に由来するかを判別する指紋として、解離イオンの運動エネルギー情報を利用できるはずである。事実、図 18 に示す運動量角度分布は、図 17 のものと類似の形を示している。以上の予備的結果は、現在の追い返し電場を用いた飛行時間法と比較してイオンの運動エネルギー分布をはるかに精密に与える画像観測法などの計測法を(e,2e+M)分光実験に取り入れることができれば、非弾性散乱電子、電離電子、解離イオンの三つの荷電粒子の間のベクトル相関がもつ情報をフルに活用可能になることを示唆する。つまり、分子の空間的配向のみでなく核間距離をもパラメータとする(e,2e+M)分光実験を将来的に展開できるはずである。

5. より進んだ実験手法の開発

以上見てきたように、現時点ではその研究対象を気体・安定・単純系に限定してはいるものの、EMS 研究の今後の展開に向けた貴重な一步を踏み出すことができた。本章では、分子の空間的配向のみでなく核間距離をもパラメータとする(e,2e+M)分光など俄然、視野に入ってきた近将来の課題に挑むための実験手法として現在立ち上げを進めている(e,2e+M)分光装置 2 号機[67]を概説する。さらに、技術面で飛躍的にクアンタム・ジャンプして EMS の真骨頂を自然科学の広範な分野で遺憾なく発揮するために、その開発に着手した時間分解(e,2e+M)装置[68]の概要を紹介する。

5-1 2π-azimuth 型(e,2e+M)分光装置

(e,2e+M)分光の開発および実験[55-58,99,100]によって分子軌道の運動量空間三次元イメージングの可能性を実証した。次なるステップは、原理原則の実証に止まらず、波動関数形の議論が実験的に行えるように(e,2e+M)分光の技術的改良を図ることである。この目的に向けて、我々は荷電粒子の検出方法を質および検出効率の両面で桁違いに改善を図る(e,2e+M)分光装置 2 号機の開発を進めている。図 19 に模式的に示す本装置

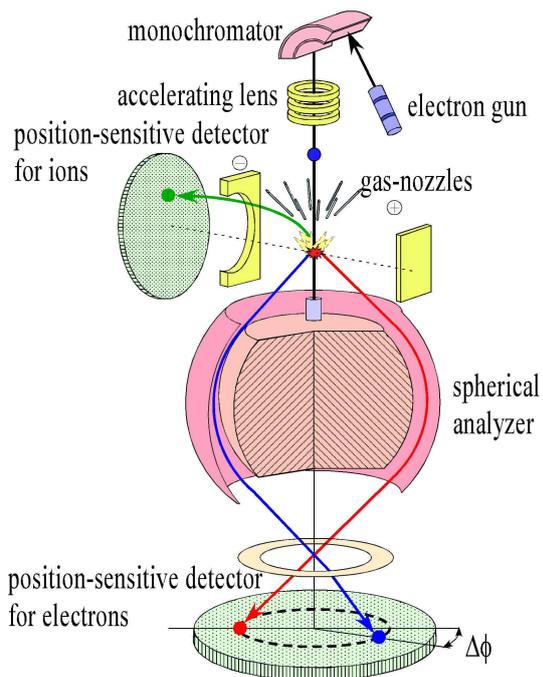


図 19. 2π-azimuth 型(e,2e+M)分光器[67]の模式図

の最大の特徴は、散乱二電子をほぼ全方位角 2π 領域にわたって検出する点にある。具体的には、三組の delay-line を有する六角形 delay-line 型二次元検出器 (RoentDek, HEX120) を用いて、同時に飛び込んできた二つの散乱電子の位置を計測する[101]。これにより、散乱電子一つ当たりの方位角カバー領域が従来と比べて大幅に広がる。その具体的例として、3-3 節と同様の弾性散乱電子測定を行った結果を図 20 に示す。現実的には球型アナライザーの内球等の支持の関係で全方位角 360° の散乱電子を完全に観測できるわけではないが、それでもほぼ全方位角 2π といってよい 320° の方位角領域をカバーしている。この値は、図 6 でみた従来の個々の電子に対する方位角領域幅 40° と比較して 8 倍の大きさである。従って、散乱二電子のネットの検出効率は一般に個々の電子のその二乗に比例するので、従来と比較して桁違いに大きな EMS 信号強度を得ることが可能となる。この極限的とも云える散乱二電子の高い検出効率を、主として以下の 2 点で活用したい。

(1) 超高エネルギー分解能

信号強度と trade-off の関係にあるエネルギー分解能の改善を図る。具体的には、球型アナライザ

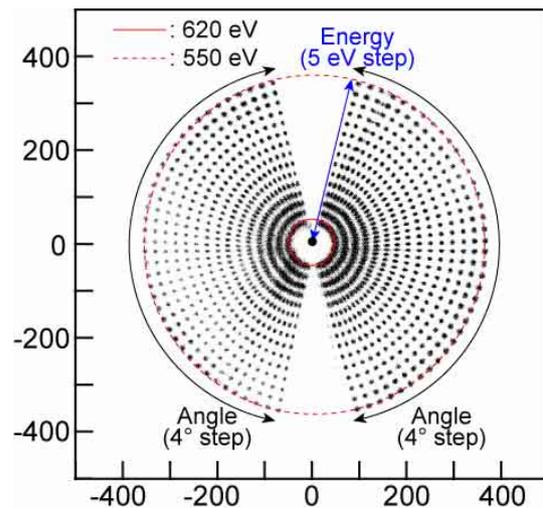


図 20. 2π-azimuth 型(e,2e+M)分光装置[67]で観測した弾性散乱電子のイメージ画像

ーの入射スリット幅を細くすることにより散乱二電子のエネルギー分解能 $\Delta E_1, \Delta E_2$ を、また図 19 に示すような単色電子線への置き換えにより入射電子線のエネルギー幅 ΔE_0 をそれぞれ改善することにより、全体として EMS のエネルギー分解能 ΔE_{EMS} を大幅に向上させる。このうち、入射電子線のエネルギー幅 ΔE_0 の改善に関しては、表面フォロジを制御したカーボンナノファイバーの電界電子放出の利用も計画している[102]。以上により、現在の最高分解能 ($\Delta E_{EMS} \sim 0.5 \text{ eV}$) [24,103,104] を遙かに凌ぐ超高分解能化 ($\sim 0.1 \text{ eV}$) の具現化を図る。単純系の振動分離した EMS 実験や、原子・分子クラスター、生体関連分子などの巨大、複雑系の実験を目指している。

(2) 解離イオンの全立体角 4π 検出

同時計測画像観測法を駆使して、図 19 に示すように、解離イオンの全立体角 4π 検出を図る。従来は入射電子運動量 p_0 と垂直な面内に限定されていたが、本手法ではあらゆる空間的方向の標的分子を対象とした実験が可能となる。これにより、運動量空間波動関数の三次元精密観測や電子線コンプトン散乱条件下での電子・分子衝突の立体ダイナミクス研究の展開を目指す。また、解離イオンの多重計測を行えば、配向分子の電子衝撃二重イオン化(e,3e)実験も可能となる。それは、二重イオン化で生成した二つの解離イオンを検出することにより解離前の二重イオン化親イオンの

分子軸方向と反跳運動量を求めることができ、さらにその反跳運動量を別途観測する二つの散乱電子の運動量と組み合わせたものは(e,3e)実験で通常観測する散乱三電子と同等の情報を与えるからである。

5-2 時間分解(e,2e+M)分光装置

化学反応を実時間で観測したいという物理化学者全体の夢は、極短パルスレーザーの発展によって現実のものとなりつつある。これまで、極短パルス電子線の回折像による原子核配置の変化[105-107]、振動分光法による官能基の振動数変化、あるいは吸収・発光分光や光電子分光による電子状態変化[108]などを通して、化学反応途中の系を実時間追跡する素晴らしい研究が展開されてきている。これらに対し、本研究は、化学反応は物質内電子の運動が先導して起こる核配置の変化であるとして、物質内電子の運動の変化そのものの観測を試みる。具体的には、安定状態にある気体分子内の電子運動量分布を三次元的に与える(e,2e+M)分光を、過渡不安定状態をも対象とする時間分解(e,2e+M)分光へと展開し、過渡系電子波動関数が運動量空間において時間発展する様をスナップショット的に観察する手法の開発・確立を目指す。さらに、本手法を用いて、励起エネルギー移動、電子移動、プロトン移動、異性化反応など単分子の動的過程に対して従来とは異なる視点から研究を行う運動量分光学の構築を試みる。

上記の目的に向けて我々が2008年度より整備を開始している時間分解(e,2e+M)分光装置[68]の概念図を図21に示す。本装置は(1)メイン真空チャンバー、(2)大型排気ポンプ、(3)超音速分子線源、(4)極短パルスポンプレーザー、(5)極短パルス電子線源、(6)2 π -azimuth型(e,2e+M)分光器、および(7)多次元同時計測電子回路の七つの設備から成る。本実験では、ポンプレーザー光パルスにより単分子を励起し、緩和途中の過渡状態にある物質内電子運動量分布をポンプパルスからの遅延時間の関数として、10 - 30 keVの極短パルス電子線でプローブする。現在、チャンバーの

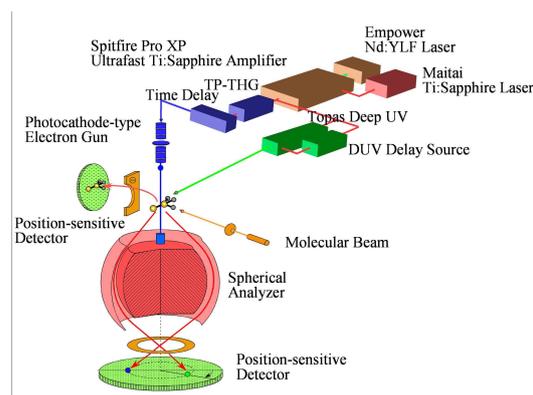


図21.時間分解(e,2e+M)分光装置[68]の概念図

製作は終え、電子線回折研究分野で広く実績のあるフォトカソード型パルス電子銃[105-107]の試作を進めている。フォトカソード型パルス電子銃では、フェムト秒レーザーパルスを基板に蒸着した金などの薄膜に照射して光パルスを光電子に変換することにより、極短パルス電子線を発生させる。ただし、パルス電子強度を大きくすると途端に、空間電荷効果によって電子ビームのエネルギー幅が急激に広がってしまうことが知られている。従って、極短パルス電子線技術を電子線非弾性散乱実験に導入するには、如何にしてこのエネルギー幅を押しさえるかが鍵の一つとなる。これに関しては、5-1節で紹介した2 π -azimuth型(e,2e+M)分光装置がもつ高い検出効率を拠り所の一つとしている。事実、予備的実験ではあるが、従来の数十 μ Aから三桁強度を落とした数十nAでの(e,2e)分光が数時間で可能であることが分かっている。本分光装置の立ち上げとして、まずは非弾性散乱電子のみを観測するCompton実験の時間分解測定を2010年度から開始する予定である。

6. 謝辞

紙面をお借りして、EMS研究をともに進めてくださった国内外の先生方および研究室学生諸君に厚く感謝いたします。また東北大多元研機械工場および分子研装置開発室の数十名にも及ぶスタッフの皆さんの協力無くしては、本稿で紹介した装置の開発はすべて不可能でした。これまで頂戴した多岐にわたる技術支援に心より感謝申し上げます。同様に、EMS研究に導きご指導下さいました宇田川康夫東北大名誉教授を始めとする原

子衝突あるいは分子科学分野の先輩先生方の数々のご高配,ならびに EMS 研究の推進の目的にこれまで拝受した科学研究費補助金などの財政的支援に深く感謝申し上げます.

参考文献

- [1] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).
- [2] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Wada, S. Tsuchizawa, T. Hirose, H. Hayashi, Y. Udagawa, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **112**, 107 (2000).
- [3] E. N. Lassette, J. Chem. Phys. **43**, 4479 (1965).
- [4] *Compton Scattering*, ed. by B. Williams, McGraw-Hill, New York (1977).
- [5] E. Weigold, I. E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- [6] M. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **82**, 751 (2009).
- [7] 高橋正彦, 宇田川康夫, 分光研究, 第 47 巻 第 4 号, 169 (1998).
- [8] 宇田川康夫, 高橋正彦, 現代化学, 7 月号 No.352, 32 (2000).
- [9] I. E. McCarthy, E. V. Jezak, A. J. Kromminga, Nucl. Phys. **12**, 274 (1959).
- [10] G. A. Baker, Jr., I. E. McCarthy, C. E. Porter, Phys. Rev. **120**, 254 (1960).
- [11] Yu. F. Smirnov, V. G. Neudatchin, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **3**, 298 (1966).
- [12] Yu. F. Smirnov, V. G. Neudatchin, JETP Lett. **3**, 192 (1966).
- [13] U. Amaldi, Jr., A. Egidi, R. Marconero, G. Pizzella, Rev. Sci. Instrum. **40**, 1001 (1969).
- [14] R. Camilloni, A. Giardini-Guidoni, R. Tiribelli, G. Stefani, Phys. Rev. Lett. **29**, 618 (1972).
- [15] E. Weigold, S. T. Hood, P. J. O. Teubner, Phys. Rev. Lett. **30**, 475 (1973).
- [16] B. Lohmann, E. Weigold, Phys. Lett. **86A**, 139 (1981).
- [17] S. Dey, I. E. McCarthy, P. J. O. Teubner, E. Weigold, Phys. Rev. Lett. **34**, 782 (1975).
- [18] S. T. Hood, A. Hamnett, C. E. Brion, Chem. Phys. Lett. **39**, 252 (1976).
- [19] A. O. Bawagan, C. E. Brion, E. R. Davidson, D. Feller, Chem. Phys. **113**, 19 (1987).
- [20] S. W. Braidwood, M. J. Brunger, D. A. Kononov, E. Weigold, J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. **26**, 1655 (1993).
- [21] E. Weigold, K. Zhao, W. von Niessen, J. Chem. Phys. **94**, 3468 (1991).
- [22] J. Rolke, Y. Zheng, C. E. Brion, Y. A. Wang, E. R. Davidson, Chem. Phys. **230**, 153 (1998).
- [23] M. Takahashi, K. Otsuka, Y. Udagawa, Chem. Phys. **227**, 375 (1998).
- [24] M. J. Brunger, I. E. McCarthy, E. Weigold, Phys. Rev. A **59**, 1245 (1999).
- [25] M. Takahashi, R. Ogino, Y. Udagawa, Chem. Phys. Lett. **288**, 714 (1998).
- [26] M. Takahashi, M. Matsuo, Y. Udagawa, Chem. Phys. Lett. **308**, 195 (1999).
- [27] J. A. Tossell, J. H. Moore, M. A. Coplan, G. Stefani, R. Camilloni, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7416 (1982).
- [28] J. A. Tossell, S. M. Lederman, J. H. Moore, M. A. Coplan, D. J. Chornay, J. Am. Chem. Soc. **106**, 976 (1984).
- [29] R. R. Goruganthu, M. A. Coplan, J. H. Moore, J. A. Tossell, J. Chem. Phys. **89**, 25 (1988).
- [30] J. P. D. Cook, J. Mitroy, E. Weigold, Phys. Rev. Lett. **52**, 1116 (1984).
- [31] J. P. D. Cook, I. E. McCarthy, J. Mitroy, E. Weigold, Phys. Rev. A **33**, 211 (1986).
- [32] L. Frost, J. Mitroy, E. Weigold, J. Phys. B: At., Mol. Phys. **19**, 4063 (1986).
- [33] Y. Zheng, I. E. McCarthy, E. Weigold, D. Zhang, Phys. Rev. Lett. **64**, 1358 (1990).
- [34] K. McMillan, M. A. Coplan, J. H. Moore, J. A. Tossell, J. Phys. Chem. **94**, 8648 (1990).
- [35] J. H. Moore, M. A. Coplan, T. L. Skillman, Jr., E. D. Brooks, III, Rev. Sci. Instrum. **49**, 463

- (1978).
- [36] I. E. McCarthy, E. Weigold, *Phys. Rev. A* **31**, 160 (1985).
- [37] B. R. Todd, N. Lermer, C. E. Brion, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 349 (1994).
- [38] Y. Zheng, J. J. Neville, C. E. Brion, Y. Wang, E. R. Davidson, *Chem. Phys.* **188**, 109 (1994).
- [39] M. Takahashi, H. Nagasaka, Y. Udagawa, *J. Phys. Chem. A* **101**, 528 (1997).
- [40] Y. Zheng, G. Cooper, S. Tixier, B. R. Todd, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 67 (2000).
- [41] I. E. McCarthy, E. Weigold, *Phys. Rep.* **27**, 275 (1976).
- [42] C. E. Brion, *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 1397 (1986).
- [43] K. T. Leung, in *Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 3*, ed. by Z. B. Maksic, Springer-Verlag, Berlin, pp. 339-386 (1991).
- [44] I. E. McCarthy, E. Weigold, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 789 (1991).
- [45] M. A. Coplan, J. H. Moore, J. A. Tossell, *Z. Naturforsch.* **48a**, 358 (1993).
- [46] E. Weigold, *Z. Naturforsch.* **48a**, 371 (1993).
- [47] M. A. Coplan, J. H. Moore, J. P. Doering, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 985 (1994).
- [48] V. G. Neudachin, Y. V. Popov, Y. F. Smirnov, *Phys. Usp.* **42**, 1017 (1999).
- [49] C. E. Brion, G. Cooper, Y. Zheng, I. V. Litvinyuk, I. E. McCarthy, *Chem. Phys.* **270**, 13 (2001).
- [50] M. Takahashi, T. Saito, J. Hiraka, Y. Udagawa, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 2539 (2003).
- [51] M. Takahashi, R. Ogino, Y. Udagawa, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 821 (1998).
- [52] M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Chem. Phys.* **122**, 234319 (2005).
- [53] T. K. Cho, M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry* **178**, 281 (2006).
- [54] M. Takahashi, T. Saito, M. Matsuo, Y. Udagawa, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2242 (2002).
- [55] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, K. Nakayama, Y. Udagawa, J. H. D. Eland, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).
- [56] M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 2055 (2004).
- [57] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa, J. H. D. Eland, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (2005).
- [58] 高橋正彦, *日本物理学会誌*, **61**, 90 (2006).
- [59] T. A. Carlson, M. O. Krause, *Phys. Rev.* **140**, A1057 (1965).
- [60] R. J. Tweed, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **23**, 309 (1992).
- [61] M. Takahashi, Y. Khajuria, Y. Udagawa, *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (2003).
- [62] N. Watanabe, Y. Asano, M. Takahashi, to be published.
- [63] N. Watanabe, Y. Khajuria, M. Takahashi, Y. Udagawa, P. S. Vinitzky, Y. V. Popov, O. Chuluunbaatar, K. A. Kouzakov, *Phys. Rev. A* **72**, 032705 (2005).
- [64] N. Watanabe, M. Takahashi, Y. Udagawa, K. A. Kouzakov, Y. V. Popov, *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007).
- [65] N. Watanabe, K. A. Kouzakov, Y. V. Popov, M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **77**, 032725 (2008).
- [66] M. Takahashi, Y. Miyake, N. Watanabe, Y. Udagawa, Y. Sakai, T. Mukoyama, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 013201 (2007).
- [67] M. Yamazaki, H. Satoh, D. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, R. Dörner, M. Takahashi, to be published.
- [68] M. Yamazaki, M. Takahashi, to be reported.
- [69] M. Born, *Z. Phys.* **38**, 803 (1926).
- [70] H. Bethe, *Ann. Phys.* **5**, 325 (1930).
- [71] W. F. Ford, *Phys. Rev.* **133**, B1616 (1964).
- [72] A. S. Kheifets, M. Vos, E. Weigold, M. J. Brunger, I. E. McCarthy, *Phys. Rev. A* **58**, 2815 (1998).

- [73] E. Weigold, I. E. McCarthy, *Adv. At. Mol. Phys.* **14**, 127 (1978).
- [74] D. H. Madison, I. E. McCarthy, X. Zhang, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2041 (1989).
- [75] E. Harting, F. H. Read, *Electrostatic Lenses*, Elsevier, Amsterdam (1976).
- [76] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **54**, 818 (1938).
- [77] R. Herzog, *Z. Phys.* **97**, 596 (1935).
- [78] Y. Miyake, M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa, Y. Sakai, T. Mukoyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3022 (2006).
- [79] K. G. Dyall, F. P. Larkins, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **15**, 219 (1982).
- [80] T. Åberg, *Phys. Lett. A* **26**, 515 (1968).
- [81] R. L. Martin, D. A. Shirley, *Phys. Rev. A* **13**, 1475 (1976).
- [82] S. Svensson, B. Eriksson, N. Mårtensson, G. Wendin, U. Gelius, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47**, 327 (1988).
- [83] J. P. Connerade, J. M. Esteva, R. C. Karnatak, *Giant Resonance in Atoms, Molecules, and Solids*, Plenum, New York (1986).
- [84] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G. R. Burton, C. E. Brion, *Phys. Rev. A* **46**, 149 (1992).
- [85] M. Sano, Y. Itoh, T. Koizumi, T. M. Kojima, S. D. Kravis, M. Oura, T. Sekioka, N. Watanabe, Y. Awaya, F. Koike, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **29**, 5305 (1996).
- [86] C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **37**, 55 (1941).
- [87] C. A. Coulson, W. E. Duncanson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **37**, 67 (1941).
- [88] C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **37**, 74 (1941).
- [89] W. E. Duncanson (Communicated by C. A. Coulson), *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **37**, 397 (1941).
- [90] W. E. Duncanson, C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **37**, 406 (1941).
- [91] C. A. Coulson, W. E. Duncanson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **38**, 100 (1942).
- [92] D. L. Cooper, N. L. Allan, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4773 (1992).
- [93] D. L. Cooper, K. A. Mort, N. L. Allan, D. Kinchington, C. McGuigan, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12615 (1993).
- [94] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [95] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [96] M. Takahashi, J. P. Cave, J. H. D. Eland, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1337 (2000).
- [97] T. E. Sharp, *At. Data Nucl. Data Tables* **2**, 119 (1970).
- [98] R. J. Le Roy, *Comput. Phys. Commun.* **52**, 383 (1989).
- [99] M. Shibuya, N. Watanabe, M. Takahashi, to be published.
- [100] M. Takahashi, Y. Udagawa, in *Nanoscale Interactions and Their Applications: Essays in Honour of Ian McCarthy*, ed. by F. Wang, M. J. Brunger, Transworld Research Network, Kerala, pp. 157-168 (2007).
- [101] 齊藤則生, 上田潔, 第 5 版実験化学講座 第 10 卷 物質の構造 II 分光 下 5.2 節, 343 (丸善, 2005).
- [102] N. Shimoi (SONY), private communication.
- [103] X. Shan, X. J. Chen, L. X. Zhou, Z. J. Li, T. Liu, X. X. Xue, K. Z. Xu, *J. Chem. Phys.* **125**, 154307 (2006).
- [104] C.G. Ning, B. Hajgató, Y.R. Huang, S.F. Zhang, K. Liu, Z. H. Luo, S. Knippenberg, J. K. Deng, M. S. Deleuze, *Chem. Phys.* **343**, 19 (2008).
- [105] R. Srinivasan, V. A. Lobastov, C.-Y. Ruan, A. Zewail, *Helv. Chim. Acta* **86**, 1763 (2003).
- [106] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, R. J. Dwayne Miller, *Science* **302**, 1382 (2003).
- [107] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, H. Todokoro, *J. Chem. Phys.* **118**, 6211 (2003).
- [108] T. Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006).