

原子衝突学会誌「しょうとつ」  
2019年1月15日発行  
第16巻第1号

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.16 Issue1

2019

## 解説

解離イオン同時計測電子エネルギー損失分光を用いた  
分子座標系における電子散乱断面積の測定

渡邊昇，高橋正彦

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



**Electronics Optics Research Ltd.**

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

**enago™**

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



**株式会社サイエンス ラボラトリーズ**

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

**真空光学株式会社** - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スウェージロック・ジャパン

**Swagelok**

<http://www.swagelok.co.jp>

スペクトラ・フィジックス株式会社



<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

第 16 卷 第 1 号



THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN

## 目 次

---

解説 解離イオン同時計測電子エネルギー損失分光を用いた 分子座標系における電子散乱断面積の測定	渡邊昇, 高橋正彦	... 4
国際会議発表奨励賞 受賞者報告 国際会議参加報告(HCI2018)	木村直樹	... 19
原子衝突若手の会第 39 回秋の学校開催報告	政次美咲	... 21
第 26 回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会委員長	... 22
広報渉外委員会からのお知らせ	広報渉外委員会委員長	... 23
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	... 23
ユーザー名とパスワード		... 24

---

## 解離イオン同時計測電子エネルギー損失分光を用いた 分子座標系における電子散乱断面積の測定

渡邊昇\*, 高橋正彦

東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平2丁目22

noboru.watanabe.e2@tohoku.ac.jp

平成30年10月27日原稿受付

高速電子の非弾性散乱実験である電子エネルギー損失分光 EELS は、分子の電子構造や電子励起過程を調べる上で強力な実験手法である。しかしながら、標的気体分子のランダムな空間配向により実験結果は分子方向について平均化されてしまい、標的波動関数の形状異方性や電子-分子立体衝突ダイナミクスに関する情報が失われていた。我々は非弾性散乱電子と解離イオンの同時計測により、電子衝突時における分子軸方向を特定した上で電子散乱断面積を測定する解離イオン同時計測 EELS 法の開発を進めてきた。本稿では、製作した分光装置と測定原理について解説するとともに、 $N_2$  分子を対象とした実験結果について議論する。

### 1. はじめに

分子による電子の非弾性散乱過程は、衝突物理が扱う最も基本的な現象の一つである。散乱体である分子の異方的な立体形状を考えると、この過程が分子の空間配向に強く依存することは想像に難くない。例えば、直線分子に対して電子が分子軸と平行方向から衝突するか垂直方向から衝突するかで、電子散乱の様子は大きく異なるだろう。また、標的分子のポテンシャル障壁によって起こる共鳴現象や、多原子分子がもつ多中心の性質に起因した干渉現象は、分子の向く方向に強く依存する筈である。このように、電子-分子衝突の基本因子ともいべき分子方向ではあるが、その影響を実験的にとらえることは容易ではない。標的気体分子のランダムな空間配向により実験結果が平均化されてしまい、電子-分子立体衝突についての情報が失われるためである。

この空間平均の実験的困難は、電子非弾性散乱を利用した分光研究にも大きな制約を課す。例えば、高速電子の非弾性散乱実験である電子エネルギー損失分光(EELS)は強力な電子状態研究法として広く用いられてきたが [1-6], 上記困難によりその分子分光法としての高いポテンシ

ヤルが十分に発揮されてきたとは言い難い。入射電子から標的へ与えられる運動量(移行運動量)に依存した散乱強度分布は、励起終状態における波動関数形状を強く反映しているものの、空間平均により波動関数の形状異方性に関する情報は失われてしまう。通常の EELS 実験からでも励起状態の対称性や電子波動関数の空間的な広がり等について論じることは出来るが[2], 形状異方性に関する情報が欠けた状態での議論は隔靴搔痒の感がある。もしも上記制約から EELS を解き放つことができれば、より進んだ電子状態研究法としての発展が期待できるだろう。分子方向を規定した EELS 法の開発とそれを用いた研究例の紹介が、本稿の主題である。

電子散乱分光における空間平均のくびきを断ち切る試みは、我々のグループによる配向分子の電子運動量分光(EMS)研究を嚆矢とする [7-9]. 電子衝突によりイオン化された分子が分子回転よりも十分速やかに解離する axial recoil 条件[10, 11] においては、解離イオンの反跳方向が電子衝突時の分子軸方向と一致する。この原理に基づき、高速電子線コンプトン散乱で生じた電離電子と非弾性散乱電子に加えて解離イオンをも同時計測することで、分子座標系におけ

る微分散乱断面積の測定を実現した [7, 8]. 散乱強度の弱い大移行運動量条件で三つの荷電粒子を同時計測する困難な実験であることから、データの統計には改善の余地を残すものの、本実験により標的電子の運動量分布に比例する散乱断面積の分子軸方向依存性を測定することに成功し、運動量空間における分子軌道の三次元イメージングが可能であることを実証している. その後、オーストラリア[12–14] およびドイツのグループ [15–18] により散乱断面積が大きな低エネルギー、低移行運動量条件での実験が行われ、電子衝撃イオン化過程における分子方向依存性が調べられてきた.

これら試みが報告されているものの研究例は依然少なく、また高い測定精度が達成されているとは言い難い. 移行運動量に依存した電子-分子立体衝突の系統的な研究にいたっては皆無である. 本稿の主題である分子方向を規定した EELS 実験であれば散乱電子と解離イオンのみを計測すればよく、先に述べた三重同時計測実験に比べて要する労力は大幅に軽減されるが、それでも下記の理由により、その実現は一筋縄ではいかない. EELS 実験では電子ビームと試料分子線との交差により特定の角度方向へ非弾性散乱された電子のみを選別し、エネルギー分析を行う. このとき、反応領域には散乱電子が検出された衝突事象からだけでなく、電子ビーム中の他の電子の衝突からも解離イオンが生じている. 大量に生成するイオンがバックグラウンドとなるため、満足すべき S/B 比の達成は容易ではない. 特に、散乱断面積が小さくなる大移行運動量条件になるほど、測定の難しさは増す. この測定上の困難のため、分子方向を規定した EELS 実験の最近までの試みは、筆者の知る限り Hitchcock らのグループによる装置開発の事例 [19] が報告されたのみであり、その続報も出版されていないようである.

このような状況の下、我々は多チャンネル測定法を駆使した荷電粒子捕集の高効率化とパルス電子線を用いた測定スキームの導入により、上記の実験的困難に挑んだ. 本稿では開発した解離イオン同時計測 EELS 装置 [20] とその原理について解説するとともに、 $N_2$  の内殻励起およ

び inner-valence イオン化を対象とした研究例を紹介する.

## 2. 実験装置

### 2.1. 解離イオン同時計測 EELS 装置

製作した分光装置は内径 760 mm のアルミ製真空チェンバー内に設置され、真空槽内はターボ分子ポンプ ( $3400 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) により排気されている. また、分光装置を二重の  $\mu$  メタルで覆い、地磁気を遮蔽することで残留磁場を約 2 mG まで抑えた. 分光器の概略と写真を図 1 に示す. 装置主要部は、パルス電子銃、試料ガスノズル、エネルギー分散型電子分析器および画像観測型イオン分析器で構成されている. 電子分析器は回転テーブル上に固定しており、その方向を 720:1 比の高精度ウォーム歯車を用いて調整することで、検出する電子の散乱角  $\theta$  を  $-5^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$  の範囲で選択できる.

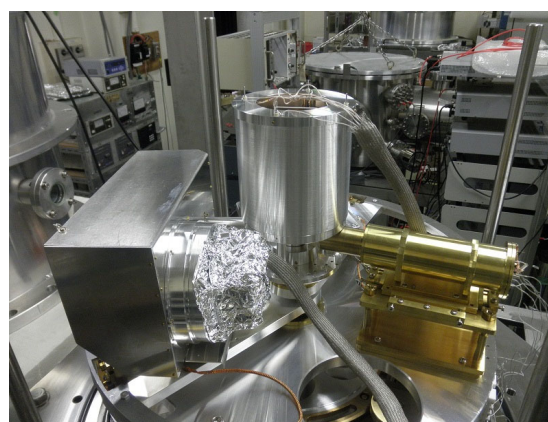
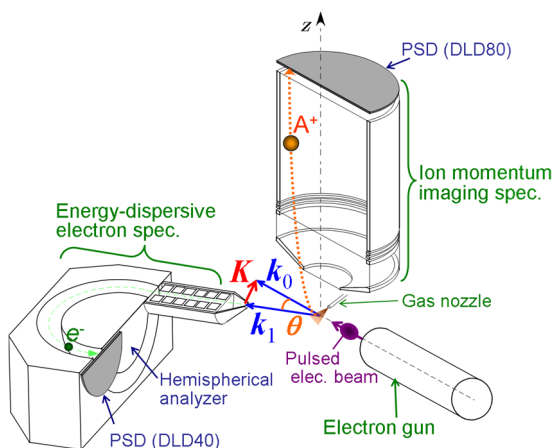


図 1: 分光装置の概略図と写真. (Reprinted from Ref. [20], with the permission of AIP Publishing.)



入射電子線の生成にはタングステンフィラメントを電子源として用いた。Erdman と Zipf により開発された低速電子線源 [21] と類似の電子線源に加速静電レンズを組み合わせ、大強度連続ビームを得ている [22]。さらに、電子銃の出射アパーチャー手前に配置した平行平板電極へ繰り返し周期 62.5 kHz の矩形波電圧を印加し、連続電子線を切り出すことでパルス化した。測定で用いる典型的な入射電子エネルギーとそのパルス幅は、それぞれ 1.4 keV と 170 ns である。

生成したパルス電子線をガスノズル(内径 0.5 mm)から放出される分子線と交差させる。角度  $\theta$  方向に散乱された電子を電子分析器入口の入射スリットで選別し、7 電極静電レンズを用いて 50 eV 程度まで減速している。減速した電子は中心軌道半径 66.5 mm の半球型アナライザーでエネルギー分散され、有効径 47 mm の delay-line 型二次元検出器(RoentDek, DLD40) [23] に到達する。電子の検出位置からエネルギーを特定できる。弾性散乱された電子を測定し、得られた強度分布のピーク幅から装置全体のエネルギー分解能を 0.8–0.9 eV と見積もった。

散乱電子が検出されると、直ちに反応領域へパルス電場を印加し、全立体角方向に放出されたイオンを画像観測型分析器へ引き込む。同様の手法は Lower らのグループ [12–14] や酒井らのグループ [24, 25] による同時計測実験でも用いられている。図 2 に示すように、イオン分析器は円筒対称形をしており、その中心軸が散乱面に垂直となるよう設置されている。分析器内に入ったイオンはメッシュ電極 ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ) で生成した平行電場により加速された後、定電圧の飛行管 (FT) 内を移動し、有効径 83 mm の二次元検出器 PSD (RoentDek, DLD80) 上に到達する。加速領域とドリフト領域の長さ  $l_e$  と  $l_d$  は, Wiley-McLaren 条件 ( $2l_e = l_d$ ) [26] を満たす。イオンの飛行時間 (TOF) と検出器上の到達位置から解離時の反跳運動量を決定できる。以上の手順により検出した散乱電子とイオンは同一の入射電子パルスで生成されたものに限定されるため、連続電子線を用いる場合に比べ、異なる散乱事象で生じた電子とイオンとが検出される偶発信号の割合が大幅に低減されている。

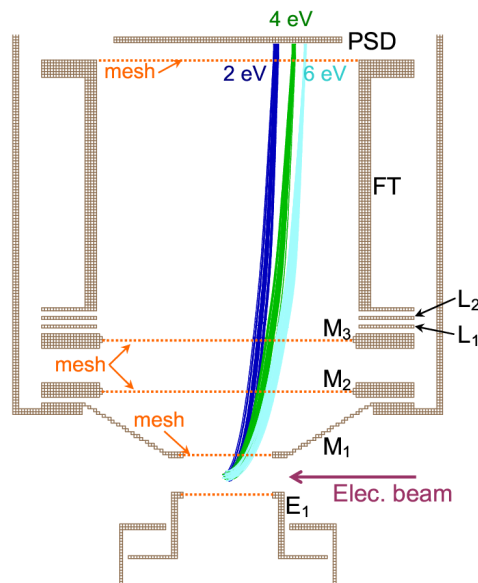


図 2: 画像観測型イオン分析器の模式図と  $N^+$  のトラジェクトリーシミュレーションの結果。(Reprinted from Ref. [20], with the permission of AIP Publishing.)

なお、解離イオンの測定においては反応領域の有限な空間広がりや、電子衝突時から引き込み電場を印加するまでの時間遅延によるイオンの移動が、運動量分解能の低下につながる。分解能低下を可能な限り抑えるため、Lebech らの装置 [27] を参考に、イオン分析器の加速部とドリフト部の間に二つの円環状電極  $L_1$ ,  $L_2$  で構成されるイオンレンズを配置した。歪曲電場のレンズ効果 [28] を利用し、異なる位置から引き込まれたイオンでも、引き込み以前の初期運動量が等しければ到達位置が収束するように設計している。レンズ電位は、荷電粒子トラジェクトリーシミュレーションプログラム (SIMION 8.0) を用いて最適化した。例として、図 2 中に  $N^+$  イオンに対するシミュレーション結果を示す。半径 2 mm の球形領域内の任意位置から散乱面に沿って出射したイオンが、レンズ電場により検出面で収束されていることがわかる。

## 2.2. データ収集システム

上記分光装置を制御するため、複数のパルス生成器を同期させたデータ収集システムを構築した。そのダイアグラムを図 3 に示す。入射電子線をパルス化するため、一台目のパルス生成器 FG1 からの矩形波を電子銃の偏向電極へ印加

する。パルス電子線の照射により各種のイオンが生じるが、なかでも親分子イオンは低速であるために反応領域近傍へ長く留まる。これは看過できない問題であり、電子衝撃により次々と生成される分子イオンの蓄積を放置すれば、解離イオン捕集時に大きなバックグラウンドとなってしまふ。そこで、入射電子パルス通過より  $7 \mu\text{s}$  経過後にパルス生成器 FG2 を用いてイオン分析器入口電極  $M_1$  へ追い返し電圧を印加し、反応領域近傍に残存したイオンを取り除く。

同時計測実験における散乱電子の検出レートは数 cps 程度までに抑えられており、入射電子パルスの繰り返し周期  $62.5 \text{ kHz}$  に比べて桁も小

さい。殆どの入射電子パルスは計測に関与せずに反応領域を通過するのみで、その間、電子検出やイオン捕集に関する機器は動作しない。しかし、ひとたび散乱電子が二次元検出器 DLD40 へ到達すると、電子増倍に用いるマイクロチャンネルプレート(MCP)の背後で互いに垂直に張られた二組の delay-line の両端より、検出位置情報を与える信号 ( $ex_1, ex_2, ey_1, ey_2$ ) が出力される。これら 4 つの信号を多入力時間デジタル変換器 TDC (RoentRek, TDC8 PCI2) で受けるが、うち一つの信号  $ey_1$  を入力手前で分岐させ、イオン引き込みのトリガーとして用いている。このとき、FG1 のパルス電圧出力と同期したデジタル信号

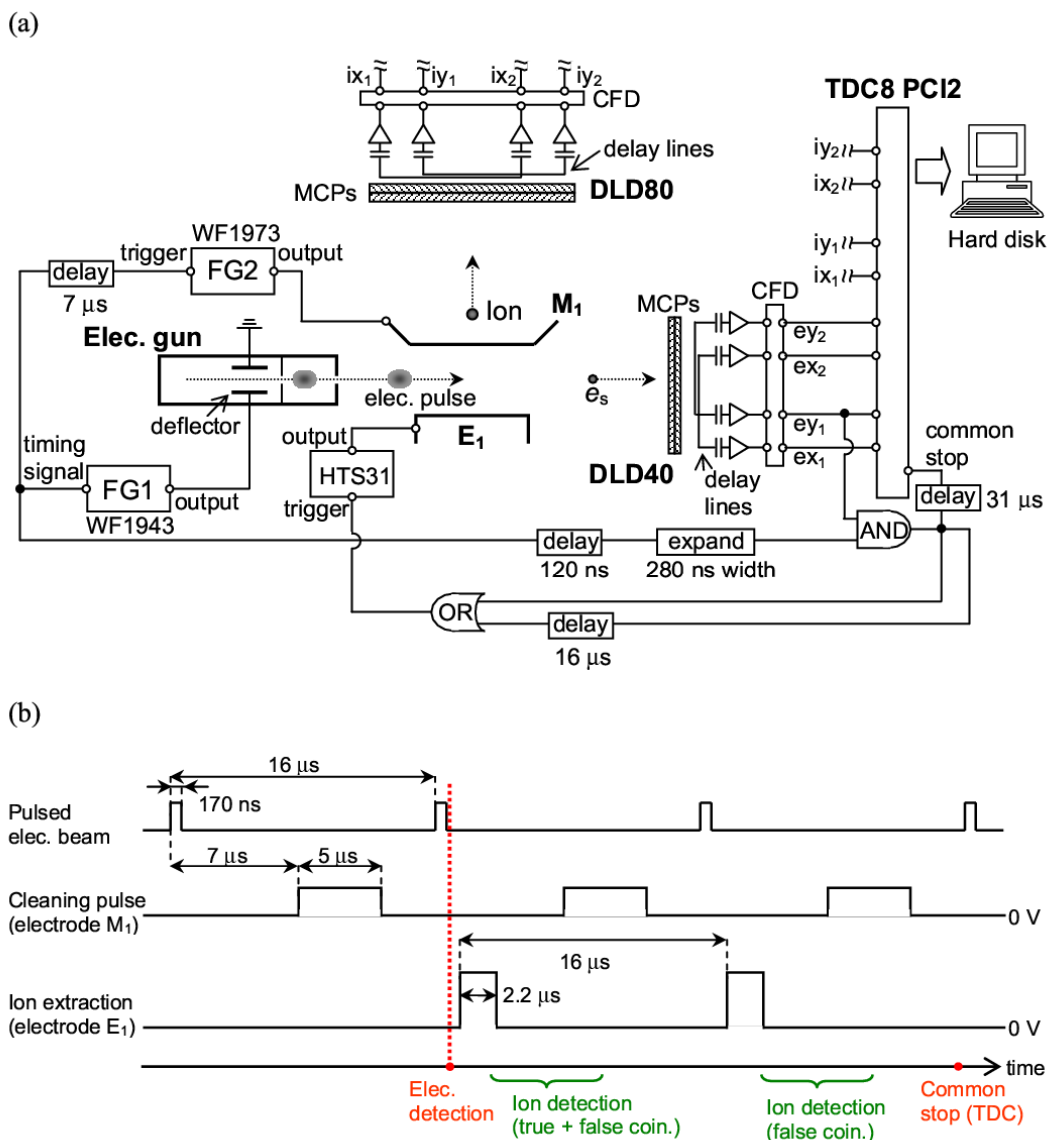


図 3: (a) データ収集システムと (b) 測定のタイミングダイアグラム。 (Reprinted from Ref. [20], with the permission of AIP Publishing.)



とAND積をとることで、入射電子パルスに由来しないノイズの影響を除いている。このトリガー信号が定圧電源につながれた高速スイッチ (Behlke, HTS31) を動作させ、散乱点下部に設置した電極  $E_1$  へパルス電圧を印加することでイオンを捕集する。

ただし、共通の入射電子パルスで生じた散乱電子とイオンといえども、必ずしも同一の事象で生成されたものばかりとは限らない。一つの入射電子パルス中にも複数の電子が含まれており、検出された電子とは異なる電子が衝突してできたイオンも計測される。この偶発信号の影響を見積もるため、散乱電子の検出直後に反応領域へ入射した電子パルスにより生じたイオンも捕集している。異なる電子パルスで生成した散乱電子とイオンには相関がなく、偶発信号の寄与のみを与える。二回の連続したイオン捕集を行うため、引き込み電場印加のトリガーに用いる信号を分岐させ、一方を入射電子パルスの時間間隔に合致する  $16 \mu\text{s}$  の時間遅延を与えた後、OR 論理和でもとの信号と合流させる。OR 論理和の出力を高速スイッチの動作トリガーとすることで、 $16 \mu\text{s}$  間隔で二度のイオン引き込みを行う。最初の引き込みより真の同時計測信号と偶発信号の足し合わせが得られ、二回目の引き込みからは偶発信号の寄与のみが得られる。両者の差を取ることで、バックグラウンドを差し引く。

イオン検出時に二次元検出器 DLD80 の delay-line より出力される4つの信号 ( $ix_1, ix_2, iy_1, iy_2$ ) は、TDC の後半4つの入力により受ける。TDC が受けた時間信号は、事象ごとにコンピュータのハードディスクへ記録される。個々の事象を区切るタイミング信号として用いるべく、電子検出器から出力された信号の一つを分岐させて  $31 \mu\text{s}$  の時間遅延を与えた。TDC は ‘common stop モード’ で動作しており、タイミング信号の入力時刻から遡って  $32 \mu\text{s}$  の時間範囲において TDC へ蓄積されてきた時間信号すべてを一つの事象に対するデータとして記録する。測定終了後、事象ごとの時間データを解析することで、電子とイオンの検出位置およびイオンの飛行時間を再構築できる。

### 3. 解離イオンの放出角度分布

実験結果を解析するため、直線分子を対象に解離イオンの放出角度分布の定式化を試みた。その詳細については文献 [29] に譲るとして、ここでは概略を紹介したい。

既に述べたように、axial recoil 条件において解離イオンの反跳方向は電子衝突時における分子軸方向に一致する。したがって、解離イオンの放出角度分布を論じるには、電子散乱断面積の分子軸方向に対する依存性を考えればよい。Bethe–Born の関係式によれば、高速電子の微分散乱断面積は一般化振動子強度  $df/dE$  に比例する [1]。

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{|\mathbf{k}_1|}{|\mathbf{k}_0|} \frac{2}{K^2 E} \frac{df(\mathbf{K}, E)}{dE}$$

ここで、 $\mathbf{k}_0$  と  $\mathbf{k}_1$  は入射電子と散乱電子の運動量であり、一般化振動子強度は移行運動量  $\mathbf{K} (= \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1)$  と損失エネルギー  $E$  の関数として次式により定義される。

$$\frac{df}{dE} = \frac{2E}{K^2} \sum_n |\langle \Phi_n | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | \Phi_0 \rangle|^2 \delta(E - E_{n0})$$

なお、 $\mathbf{r}_j$  は標的分子内の電子の座標を表す。一般化振動子強度に含まれる遷移行列は、 $E_{n0}$  のエネルギー差をもつ標的始状態  $\Phi_0$  と励起終状態  $\Phi_n$  の波動関数の積に対するフーリエ変換に等しい。

イオン化過程を考えると、その遷移行列は次式で与えられる。

$$T_{n0} = \left\langle \psi_p^{(-)} \Phi_n^{ion} \left| \sum_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \right| \Phi_0 \right\rangle \\ = \left\langle \psi_p^{(-)}(\mathbf{r}) \left| \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \right| \varphi_n(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (1)$$

$\psi_p^{(-)}$  は運動量  $\mathbf{p}$  をもって放出される電離電子の波動関数であり、 $\varphi_n$  は中性始状態  $\Phi_0$  とイオン終状態  $\Phi_n^{ion}$  の重なりで定義される Dyson 軌道を表す。独立粒子モデルの枠組みにおいて、Dyson 軌道は電離電子がイオン化以前に属していた分子軌道に等しい。

議論を進める上で、放出電子波を球面調和関数  $Y_{l_{ej} m_{ej}}$  で部分波展開しておくことと便利である。

$$\psi_p^{(-)} = \sum_{l_{ej}, m_{ej}} i^{l_{ej}} e^{-i\delta_{l_{ej}, m_{ej}}}$$

$$\times Y_{l_{ej} m_{ej}}^*(\hat{\mathbf{p}}) R_{p, l_{ej}, m_{ej}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

式中の  $R_{p, l_{ej}, m_{ej}}(\mathbf{r})$  は方位量子数  $l_{ej}$  と磁気量子数  $m_{ej}$  をもつ部分波成分であり,  $\delta_{l_{ej}, m_{ej}}$  はその位相シフトを意味する. 同様に, 式(1)中の指数関数  $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$  も  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$  を用いて展開しよう. このとき,  $z$  軸を移行運動量ベクトル  $\mathbf{K}$  方向にとれば, 展開は  $m=0$  の項のみの和となる. 座標系の原点は, 標的分子の重心におく. さらに, ウィグナーの回転行列  $D_{m,0}^l(\hat{\mathbf{R}}_\gamma)$  [30] を使い,  $z$  軸を分子軸方向にとる分子座標系に変換すれば, 次式を得る.

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l, m_\gamma} i^l j_l(Kr) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_{lm_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) D_{m_\gamma, 0}^l(\hat{\mathbf{R}}_\gamma) \quad (3)$$

$j_l(Kr)$  は  $l$  次の球ベッセル関数であり,  $\hat{\mathbf{R}}_\gamma$  は分子の配向方向を指定するオイラー角を示している. ここで, 式(2), (3)を式(1)に代入する.

$$T_{n0} = \sum_{l, l_{ej}, m_{ej}, m_\gamma} i^{l-l_{ej}} e^{i\delta_{l_{ej}, m_{ej}}} \times Y_{l_{ej} m_{ej}}(\hat{\mathbf{p}}) D_{m_\gamma, 0}^l(\hat{\mathbf{R}}_\gamma) d_{l_{ej}, m_{ej}, l, m_\gamma}(K) \quad (4)$$

なお,

$$d_{l_{ej}, m_{ej}, l, m_\gamma}(K) = \sqrt{4\pi(2l+1)} \left\langle R_{p, l_{ej}, m_{ej}} \left| j_l(Kr) Y_{lm_\gamma}(\hat{\mathbf{r}}) \right| \varphi_n \right\rangle \quad (5)$$

である. 直線分子の場合, 分子軸周りの角運動量が保存されるため, Dyson 軌道の軸周りの角運動量量子数を  $m_n$  とおけば,  $m_{ej} = m_\gamma + m_n$  のときのみ上式はゼロでない値を持つ.

さて, EELS 実験では電離電子を検出していないのだから, 実験から得られる値は散乱断面積を電子の放出角度方向について積分したもとなる. そこで, 遷移行列要素の二乗振幅に対して積分を実行するとともに, 標的分子の縮重を考慮し  $m_n$  について和をとる.

$$\sum_{m_n} \int |T_{n0}|^2 d\hat{\mathbf{p}} = \sum_{L_\gamma=0} b_{L_\gamma}(K) D_{00}^{L_\gamma}(\hat{\mathbf{R}}_\gamma) \quad (6)$$

右辺の展開係数は, 次式で与えられる.

$$b_{L_\gamma}(K) = \sum_{l, l'} \langle l, 0, l', 0 | L_\gamma, 0 \rangle$$

$$\times \sum_{l_{ej}, m_{ej}, m_n} i^{l-l'} d_{l_{ej}, m_{ej}, l, m_{ej}-m_n} d_{l_{ej}, m_{ej}, l', m_{ej}-m_n}^* (-1)^{m_n-m_{ej}} \langle l, m_{ej}-m_n, l', -m_{ej}+m_n | L_\gamma, 0 \rangle \quad (7)$$

今は直線分子を考えているので, 分子軸と  $\mathbf{K}$  が成す角  $\phi_K$  に関し,  $D_{00}^{L_\gamma}(\hat{\mathbf{R}}_\gamma)$  をルジャンドル多項式  $P_{L_\gamma}(\cos \phi_K)$  で置き換えることができる. 結果として, 解離イオンの放出角度分布は次のように表される.

$$I(\phi_K) = c \sum_{L_\gamma=0} b_{L_\gamma}(K) P_{L_\gamma}(\cos \phi_K) \quad (8)$$

$c$  は  $\phi_K$  に依存しない比例定数である.

得られた角度分布はルジャンドル多項式の無限和となっているが, 必ずしも全ての項が分布に大きな影響を与えるわけではない. 以下でどの項が主に寄与するかを考察しよう. 各項の係数  $b_{L_\gamma}$  は式(5)で与えられる  $d_{l_{ej}, m_{ej}, l, m_\gamma}$  の組み合わせで構成されており, 式(5)右辺の行列要素は Dyson 軌道  $\varphi_n$  と  $j_l(Kr)$  の積を含む.  $\varphi_n$  は分子の大きさと同程度の広がり  $R_M$  をもち,  $r > R_M$  では原点(分子の重心)から離れるほど急激に減衰する関数である. 一方,  $j_l(Kr)$  は原点近傍 ( $Kr \sim 0$ ) で  $(Kr)^l / (2l+1)!!$  の振る舞いを示すので,  $K$  がそれほど大きくなければ(すなわち,  $KR_M < \sim 1$  であれば),  $\varphi_n$  の局在する領域 ( $r < R_M$ ) での関数値は  $l$  が増すほどゼロに近づく. よって,  $l$  が大きくなれば  $\varphi_n$  と  $j_l(Kr)$  の積を含む積分の大きさが非常に小さくなるので, 實際上,  $l$  に対する無限和を適当な次数で打ち切ってもよいだろう. そこで  $l=5$  までの項に絞るとし, さらに, 本稿で議論する等核二原子分子については対称性から奇数次の項が消えることを考慮すれば, 次の解析式を得る.

$$I \approx C \{1 + \beta_2 P_2(\cos \phi_K) + \beta_4 P_4(\cos \phi_K)\} \quad (9)$$

ここで  $C$  は比例定数を意味し,  $\beta_i = b_i(K) / b_0(K)$  である. 解離イオンの放出角度異方性は  $K$  に依存する二つのパラメータ  $\beta_2$  と  $\beta_4$  に支配されることがわかる.

$K=0$  の極限における電子衝撃イオン化は光イオン化と等価となり, 放出されるイオンは光イオンと同一の放出角度分布を示す. よく知られるように, 光の偏光ベクトル方向を基準にした光イオ

ンの放出角度分布は、異方性パラメータ  $\beta$  を用いて記述される。

$$I_{ph} = C\{1 + \beta P_2(\cos \phi)\} \quad (10)$$

ここで、 $\phi$  は解離イオンの反跳方向と光の偏光ベクトルがなす角を意味する。よって、

$$\beta_2(K)|_{K=0} = \beta \quad (11)$$

$$\beta_4(K)|_{K=0} = 0 \quad (12)$$

を得る。 $\beta_2$  と  $\beta_4$  は、光イオン化における異方性パラメータを有限な移行運動量領域へ拡張したものとみなせるため、我々はこれらパラメータを一般化異方性パラメータと呼んでいる。

#### 4. N<sub>2</sub> の内殻励起

測定法の原理検証を目的に、N<sub>2</sub> の内殻励起を対象とする同時計測実験を行った [20]。内殻軌道に空孔が生じた N<sub>2</sub> は直ちに Auger 崩壊を起こし、その後、分子回転よりも十分速やかに解離するため、axial recoil 条件を満たす [31]。なお、このときの反応領域には内殻励起よりも桁違いに強度の大きな価電子イオン化により、検出する電子とは相関のない解離イオンが大量に生成される。大きなバックグラウンド源たる価電子イオン化の影響がある中で、検出電子と対になる解離イオンを正しく見分けられるか否かが、本測定手法の実用性に対する試金石となる。

測定条件は、入射電子エネルギー 1.5 keV、散乱角  $\theta = 10.2^\circ$  とした。このとき N<sub>2</sub> の内殻励起に対する移行運動量の大きさは、 $K^2 = 5.3$  a.u. である。同時計測実験より得られた解離イオンの飛行時間スペクトルを図 4 に示す。解離プロセスに応じて様々な反跳をうける N<sup>+</sup> イオンは、TOF = 4–5  $\mu$ s に広がった幅広な分布をもつ。一方、N<sub>2</sub><sup>2+</sup> は N<sup>+</sup> と同じ電荷/質量比を有するが、熱エネルギーと同程度の運動エネルギーしかもたないため、鋭いピークとして TOF スペクトルに現れる。なお、5.1–5.2  $\mu$ s 付近にみられる二本のピークは、真空槽内に残留する H<sub>2</sub>O に由来した H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> と OH<sup>+</sup> である。図には、散乱電子検出後に反応領域を通過したパルス電子線で生じたイオンの測定結果も示した。先に述べたように、ここで測定したイオンは検出電子と相関がないため、偶発信号 (accidental signal) の寄与のみを与える。図から

見て取れるように、検出電子と共通の電子パルスで生成した N<sup>+</sup> の信号強度は、偶発信号に比べて二倍近くも大きい。この強度差こそが真の同時計測信号をとらえたことの実証である。また、内殻励起は元素選択性があり、N をもたない H<sub>2</sub>O に対して N 1s 内殻励起に相当する ~400 eV のエネルギー移行が起こる確率は極めて低い。したがって、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> と OH<sup>+</sup> は実質的に真の同時計測信号へは寄与せず、二つのスペクトルにおいて H<sub>2</sub>O に由来したピークの強度は互いに合致している。このことは、本手法によりバックグラウンドの見積もりが適切になされていることを意味している。

次に、散乱電子と N<sup>+</sup> 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、

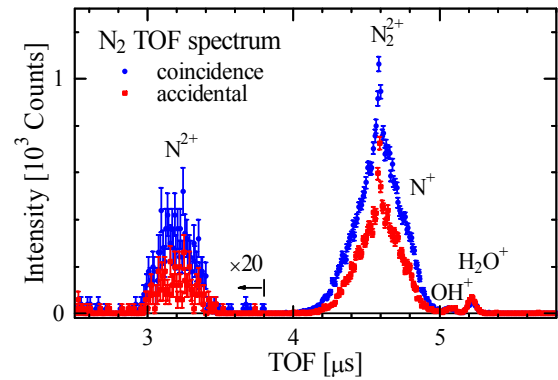


図 4: N<sub>2</sub> のイオン飛行時間スペクトル。(Reprinted from Ref. [20], with the permission of AIP Publishing.)

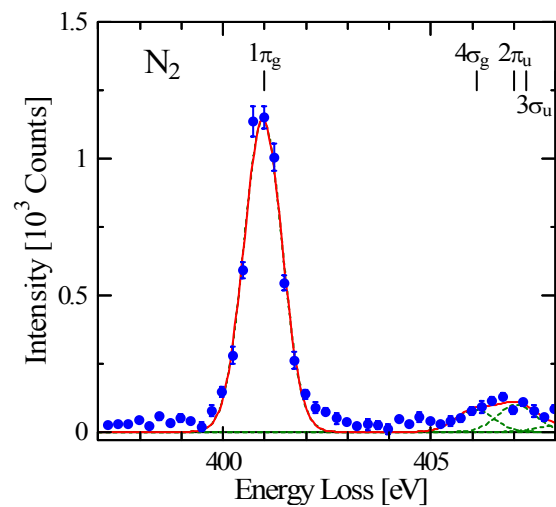


図 5: N<sub>2</sub> の内殻励起領域における解離イオン収量スペクトル。(Reprinted from Ref. [20], with the permission of AIP Publishing.)

$N^+$ イオンの収量スペクトルを求めた(図 5).  $E = 401$  eV の鋭いピークは内殻軌道から  $1\pi_g$  最低空軌道への一電子励起であり,  $\pi^*$ 共鳴とも呼ばれる.  $N_2$  の内殻軌道としては結合性の  $1\sigma_g$  軌道と反結合性の  $1\sigma_u$  軌道があるが, 光吸収では双極子選択測から  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  遷移のみが起こる. 一方, 電子散乱では双極子禁制な gerade 軌道間の遷移  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  も 401 eV のバンドへ寄与することにご注意いただきたい. ただし,  $(1\sigma_u)^{-1}(1\pi_g)^+1$  状態と  $(1\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^+1$  状態のエネルギー差は極めて小さく, 本実験の分解能では分離できていない.

ここで,  $\pi^*$ 共鳴の分子軸方向依存性を調べることにしよう. 401 eV のピークに対する同時計測数を  $N^+$ の放出方向と移行運動量ベクトルとが成す角  $\phi_K$  の関数として図示することで, 分子軸方向依存性を求めた. 図 6 に示す角度分布から, 実験結果は明確な分子軸方向依存性を示しており,  $\mathbf{K}$  と直交するときに  $\pi^*$ 共鳴が強くなることがわかる. 従来の EELS 実験では窺い知ることのできなかった, 一般化振動子強度の分子軸方向依存性をとらえることが可能となったわけである.

実験との比較のため, 理論計算を行った. 時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法により得られた内殻励起状態の理論波動関数を用いて一般化振動子強度を計算し,  $\pi^*$ 共鳴の分子軸方向依存性を求めている.  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  遷移と  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  遷移に対する結果をそれぞれ点線と鎖線で, また, 両者の和を実線で示している. 分布形状を比較するため, 実験と強度が合うようにスケールした. TDDFT 計算は測定より得られた角度依存性をよく再現しており, 実験結果の定性的な理解に有効である.

個々の遷移に対する理論予測へ目を向けると, 両者の間で角度分布が大きく異なっている. この計算結果から,  $\phi_K = 90^\circ$ でのイオン検出から  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  遷移の寄与のみを, また,  $\phi_K = 45^\circ$ もしくは  $135^\circ$ での検出から光学禁制な  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  遷移を分離できることが分かる. なお, 遷移間の角度分布の相違は, 次の干渉効果を考えれば理解できる.  $N_2$  の内殻軌道は二つの N 1s 原子軌道  $\chi_{1s}$  の線形結合  $\psi_{i\pm}(\mathbf{r}) = C_{i\pm}\{\chi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \pm \chi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)\}$  で与えられる. 原子核の位

置  $\mathbf{R}_1$  と  $\mathbf{R}_2$  を中心におく二つの等価な  $\chi_{1s}$  がプラスで結ばれた分子軌道が  $1\sigma_g$  軌道であり, マイナスで結ばれたものが  $1\sigma_u$  軌道である. また, 励起先の  $1\pi_g$  軌道は分子軸に垂直方向を向いた 2p 原子軌道  $\chi_{2p}$  で構成され,  $\psi_f(\mathbf{r}) = C_f\{\chi_{2p}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) - \chi_{2p}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)\}$  と表される. 1s 原子軌道は原子核近傍へ強く局在しており, 他方の原子核に中心をもつ原子軌道との重なりは非常に小さい. このことを考慮すれば,  $\pi^*$ 共鳴の一般化振動子強度は以下のように近似できる.

$$f(\mathbf{K}) \approx \frac{2E}{K^2} |\langle \psi_f | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) | \psi_{i\pm} \rangle|^2$$

$$= \frac{4E}{K^2} C_{i\pm}^2 C_f^2 |\langle \chi_{2p} | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} | \chi_{1s} \rangle|^2$$

$$\times \{1 \mp \cos[\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)]\}$$

$\pi^*$ 共鳴は, 二つの等価な 1s 軌道から 2p 軌道への電子励起がコヒーレントに生じたものとみなせ, それにより余弦関数を用いて表される干渉項が現れる. この干渉項の存在により,  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  と  $1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  遷移で互いに逆位相な振動構造が生じることになる.

分子軌道がもつ多中心の性質に起因した干渉効果の観測は, ヤングの二重スリット実験を分子レベルで実現したものとみなせ [32], 特に光イオン化研究の分野で脚光をあびてきた. 電子散乱過程におけるヤング型干渉効果の探索も進められており, 我々のグループでも,  $CF_4$  を対象

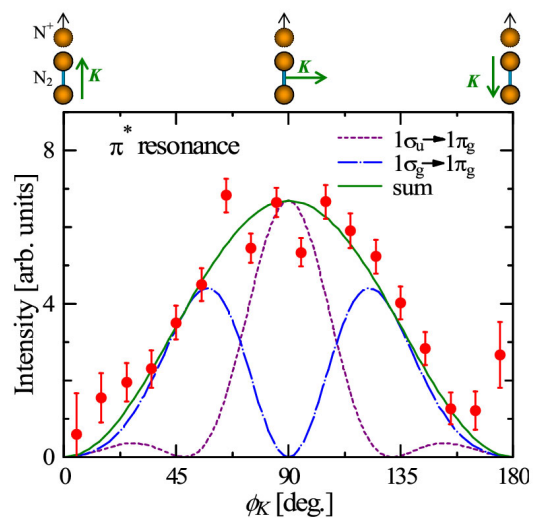


図 6:  $\pi^*$ 共鳴の分子軸方向依存性. (Reprinted from Ref. [20], with the permission of AIP Publishing.)

とした角度分解 EELS 実験から一般化振動子強度の  $K$  依存性に多中心干渉効果の兆候をとらえている [5]. さらに, 電子線コンプトン散乱の力学的完全実験である電子運動量分光実験を行うことで明瞭な干渉パターンを得ており, その振動構造が標的分子軌道の位相を強く反映することを明らかにした [33, 34]. 干渉パターンの測定より, 電子波動関数の位相情報が抽出できることを実証したわけである.

電子衝撃によるこれら研究はランダム配向した分子を対象としているが, 解離イオン同時計測 EELS を用いれば, 空間平均の影響を受けずに干渉パターンを測定することが可能となる. 実際,  $\pi^*$  共鳴に対する理論計算は, 電子散乱断面積の分子軸方向依存性に多中心干渉効果が表れることを予測している. 残念ながら, 本実験では二つの内殻軌道からの遷移を分離できていないため, 互いに逆位相をもつ振動構造が打ち消し合い, 配向分子に対する干渉構造をとらえるには至っていない. しかしながら, 適当な測定対象を選べば配向分子のヤング型干渉をとらえることは現在の実験配置でも十分可能であり, その実現により, 位相情報を含む分子軌道パターンの三次元イメージングへの利用などが期待できる.

## 5. $N_2$ の inner-valence イオン化

続いて,  $N_2$  の inner-valence イオン化領域における解離性イオン化過程の研究について紹介する [29, 35]. 電子衝突で誘起される  $N_2$  の解離性イオン化反応は, 惑星大気中やプラズマ中の反応を牽引する主要な過程の一つであり, その重要性から多くの研究者の興味を集めてきた. イオン収量の測定による部分イオン化断面積の決定や解離イオンの運動エネルギー分布および放出角度分布の測定など, 様々な研究が報告されている [36]. しかし解離イオンのみの計測では, そのイオンがどのような過程を経て生成されたかを知るの難しい. エネルギー  $E_0$  の単色電子線を照射した場合でも, 標的へのエネルギー移行は  $0 \sim E_0$  の範囲で起こるため, その範囲で到達可能な複数の電子励起状態・イオン化状態すべてが解離過程へ関与し得る. 測定結果はそれら寄与の

足し合わせとなってしまい, 個々の反応過程についての情報が埋もれてしまう. これに対し, 解離イオンに加えて非弾性散乱電子をも同時計測する解離イオン同時計測 EELS では, 損失エネルギーや移行運動量を特定した上での議論が可能となる. さらに, 解離イオンの反跳方向から電子衝突時の分子軸方向を決定することで, 電子-分子立体衝突の物理を探索できることは, これまで述べてきた通りである.

$N_2$  の inner-valence イオン化を対象に,  $E_0 = 1.4$  keV で実験を行った. 20–40 eV 程度の比較的高いイオン化エネルギーをもつ inner-valence イオン化で生じた  $N_2^+$  は, その緩和過程で解離し,  $N^+$  を放出する. この過程の移行運動量依存性を調べるため,  $\theta = 2.2^\circ, 4.2^\circ, 8.2^\circ$  の三つの散乱角

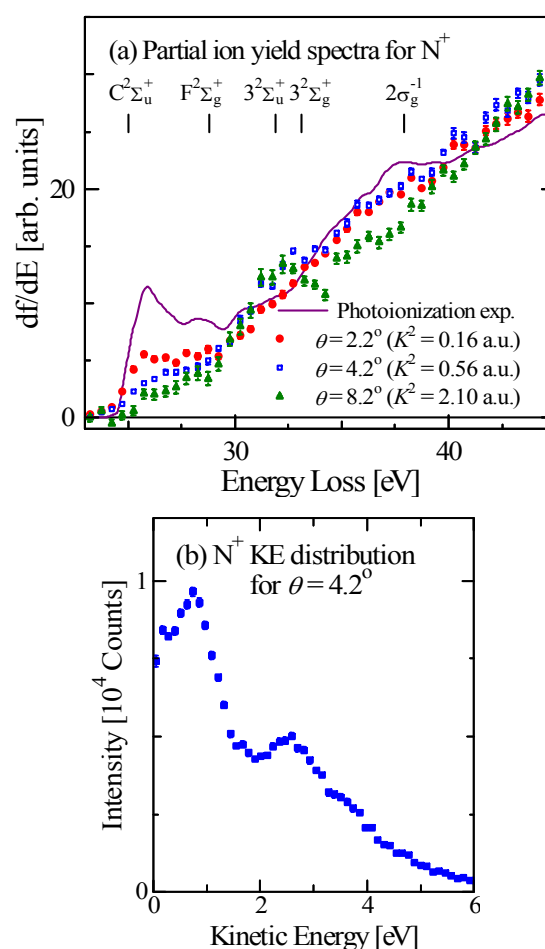


図 7: (a) 解離イオン収量スペクトル. 比較のため, 光イオン化実験の結果 [37] を実線で示している. (b)  $\theta = 4.2^\circ, E = 20\text{--}30$  eV における  $N^+$  の運動エネルギー分布. (Reproduced from Ref. [29] with permission from the PCCP Owner Societies.)



で同時計測信号を測定した。対応する移行運動量の大きさは、それぞれ  $K^2 = 0.16, 0.56, 2.10$  a.u. である。

非弾性散乱電子と  $N^+$  の同時計測数を損失エネルギーの関数としてプロットすることで、解離イオン収量スペクトルを求めた。結果を図 7(a) に示す。図中の縦線は、垂直遷移による  $N_2$  のイオン化エネルギーである。図には  $K=0$  での測定と等価な Samson らによる光イオン化実験の結果 [37] も併せて示している。異なる移行運動量で測定したスペクトルの形状を比較するため、 $E = 41$  eV で強度を規格化した。 $E \sim 25-29$  eV と  $34-39$  eV の領域で、 $K$  に応じた相対強度の変化が認められる。しかしながら、測定した  $E$  領域には複数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閾値に立ち上がりをもつ連続バンドの足し合わせであることから、このままでは観測された  $K$  依存性にどのイオン化過程が関与しているかを特定することはできない。

そこで、 $N_2^+$  状態に応じて  $N^+$  が異なる運動エネルギー (KE) 分布を示す性質を利用することで、個々のイオン化遷移の分離を試みた。図 7(b) は、 $20-30$  eV のエネルギーを標的に与え  $\theta = 4.2^\circ$  方向へ非弾性散乱された電子と同時に検出された  $N^+$  の運動エネルギー分布である。実験結果は  $KE \sim 0.9$  eV と  $2.6$  eV にピークをもち、より高エネルギー側では強度が単調減少している。 $N^+$  の KE は、Franck-Condon 領域での  $N_2^+$  状態と  $N^+ + N$  解離極限とのエネルギー差で決まり、そのイオン化状態との関係は光電子と解離イオンの同時計測 (PEPICO) 実験により詳しく調べられてきた [38-41]。PEPICO 研究の結果から、 $KE \sim 0.9$  eV のピークは  $F^2\Sigma_g^+$  状態にある  $N_2^+$  から  $N^+(^3P) + N(^2D)$  解離極限への緩和によると結論される。同様に、 $2.6$  eV にピークには主として  $3^2\Sigma_u^+$  と  $3^2\Sigma_g^+$  状態からの解離で生じており、 $4.0$  eV 以上の高い KE をもつイオンの生成要因は  $2\sigma_g$  軌道からの一電子イオン化に帰することができる。また、前期解離型の  $C^2\Sigma_u^+$  状態からは、 $KE < 0.5$  eV の低速  $N^+$  が生じる。これら相関を利用することが、ここで用いる解析法の肝である。

以上の考察に基づき、 $C^2\Sigma_u^+$ 、 $F^2\Sigma_g^+$  および  $(2\sigma_g)^{-1}$  イオン化の寄与がそれぞれ支配的になる

よう、 $0.0-0.45$ ,  $0.9-1.4$ ,  $4.0-5.8$  eV の KE をもつ  $N^+$  が検出された事象を選別し、スペクトルを作成した。結果を図 8 に示す。対応するイオン化エネルギー位置に立ち上がりをもつスペクトルが得られ、分離に成功したことがわかる。イオン化遷移毎の散乱角依存性をみると、図 8(a) に示す  $C^2\Sigma_u^+$  イオン化ではイオン化閾値近傍の相対強度が、 $\theta$  が大きくなるに従い急激に減少している。これに対し、 $F^2\Sigma_g^+$  イオン化 (図 8(b)) では  $35-43$  eV の領域で相対強度が  $\theta$  とともに増加していた。一方、 $(2\sigma_g)^{-1}$  イオン化では  $\theta$  に応じたスペクトルの変化が殆ど見られない。本手法を用いることで、個々の解離性イオン化過程に対する移

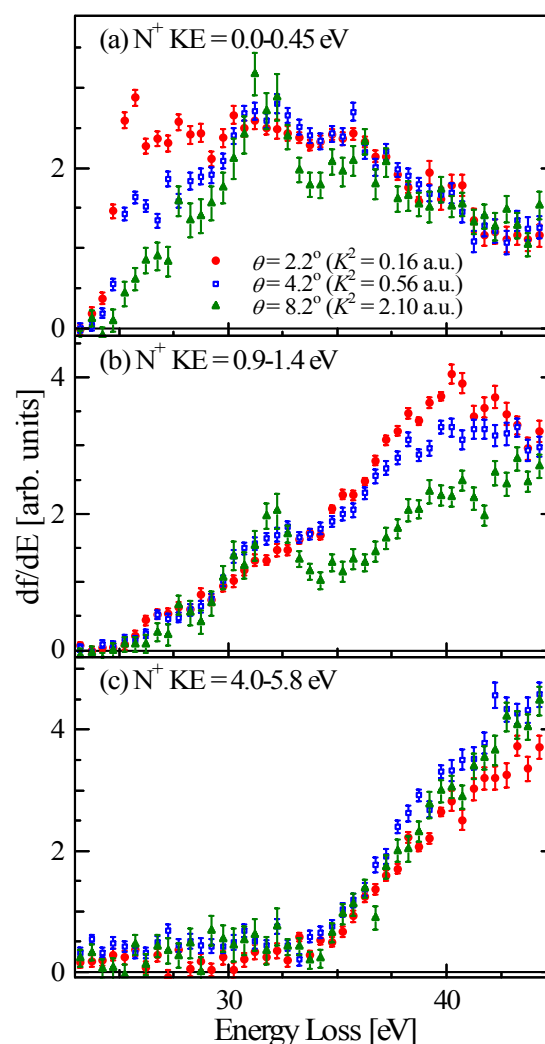


図 8:  $N^+$  収量スペクトル。  $C^2\Sigma_u^+$ 、 $F^2\Sigma_g^+$  および  $(2\sigma_g)^{-1}$  イオン化の寄与がそれぞれ支配的になるよう、 $KE =$  (a)  $0.0-0.45$  eV, (b)  $0.9-1.4$  eV, (c)  $4.0-5.8$  eV をもつ  $N^+$  が検出された事象を選別し、スペクトルを作成。(Reproduced from Ref. [29] with permission from the PCCP Owner Societies.)



行運動量依存性を実験的にとらえることを可能にするるとともに、それらが  $N_2^+$  状態に応じて大きく異なる振る舞いを示すことを明らかにした。

次に、 $F^2\Sigma_g^+$  イオン化へ興味を絞る。その分子軸方向依存性について議論する。 $F^2\Sigma_g^+$  状態は直接解離型のポテンシャルエネルギー曲線を持ち、電子衝撃で生成した  $N_2^+$  は直ちに解離するため、axial recoil 条件を満たす。KE = 0.9–1.4 eV をもつ  $N^+$  が検出された事象の同時計測信号数を分子軸と  $\mathbf{K}$  とが成す角  $\phi_K$  の関数としてプロットすることで、 $F^2\Sigma_g^+$  イオン化断面積の角度分布を求めた。 $E = 34\text{--}36, 38\text{--}40, 44\text{--}46$  eV における  $\phi_K$  依存性を、図 9 に極座標表示している。図中の実線は、3 節で議論した角度分布の解析式を実験結果に最小二乗フィットした結果である。図から見て取れるように、測定結果は明確な分子軸方向依存性を示しており、その分布形状は  $K^2$  の値に応じて大きく変化している。このことは、電子-分子立体衝突の移行運動量に依存した変化を実験的にとらえたことを意味している。また、実験結果は測定誤差の範囲内において式(9)の関数で再現されており、我々の導出した解析式によりイオン化断面積の角度異方性を良く記述できていることが分かる。

まずは、 $\theta = 2.2^\circ$  の結果について考察する。対

応する角度分布は  $\phi_K = 0^\circ$  と  $180^\circ$  で最大値を示しており、この低移行運動量条件において、 $F^2\Sigma_g^+$  イオン化は分子軸が  $\mathbf{K}$  と平行な時に優先して起こっている。この角度異方性は  $E = 38\text{--}40$  eV で特に顕著であり、そのエネルギー位置は図 8(b) に示す  $N^+$  収量スペクトルに最大値が見られた領域と合致する。同様のピークは光イオン化でも観測されており、形状共鳴に帰属されてきた [39]。形状共鳴とは、電離電子が分子のポテンシャル障壁内に一時的に捕捉されることでイオン化断面積が増大する現象であり、幅広で大強度のピーク構造としてイオン化スペクトルに現れる。同様の現象は電子衝撃イオン化でも起こる筈であり、それが  $\theta = 2.2^\circ$  の  $N^+$  収量スペクトルで 40 eV 付近に見られたピークの要因と考えられる。 $F^2\Sigma_g^+$  状態への光イオン化では、形状共鳴により双極子遷移モーメントの分子軸方向成分が強く増幅されており、解離イオンは入射光の偏光ベクトル方向に沿って優先的に放出される。なお、低移行運動量条件における電子衝撃イオン化では双極子遷移が支配的であり、この場合、 $\mathbf{K}$  が偏光ベクトルと等価な役割を果たす。以上の事実を踏まえれば、 $\mathbf{K}$  もしくは偏光ベクトルと平行方向で最大値を示す  $\theta = 2.2^\circ$  での測定結果と光イオン化実験の結果には矛盾がない。実際、 $h\nu$

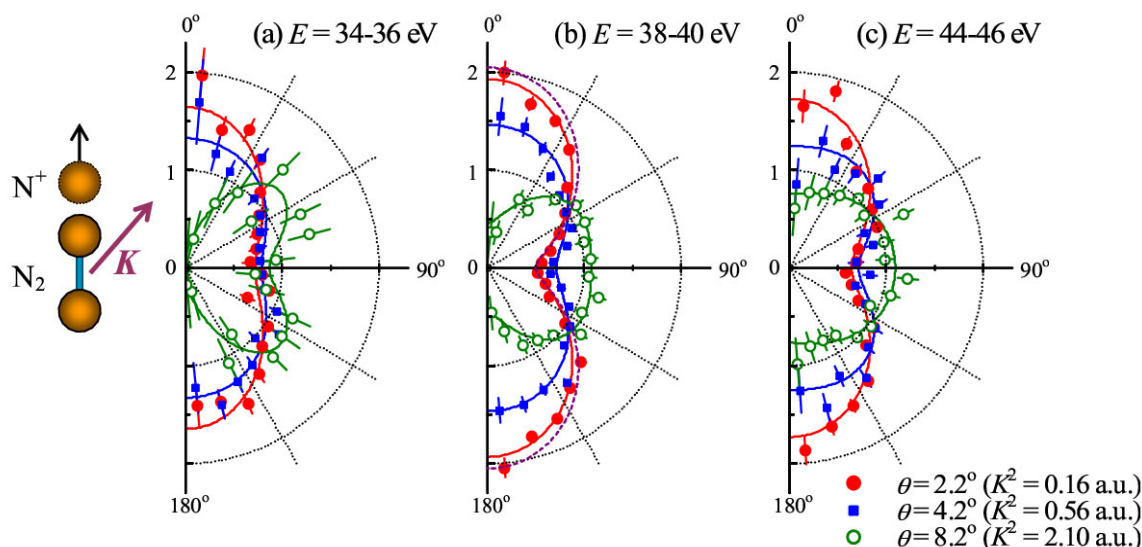
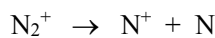
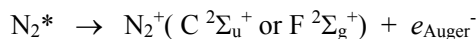
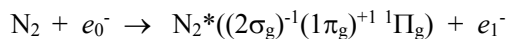


図 9:  $F^2\Sigma_g^+$  イオン化の分子軸方向依存性。  $E =$  (a) 34–36 eV, (b) 38–40 eV, (c) 44–46 eV における角度分布を、極座標表示している。図(b)中の点線は、光イオンの放出角度分布 [38] である。(Reproduced from Ref. [29] with permission from the PCCP Owner Societies.)

=40.8 eV で測定された光イオンの放出角度異方性 [38] から求めた角度分布を  $\theta = 2.2^\circ$  の実験結果と図 9(b) 中で比較したところ, 両者はよく一致していた.

角度分布の散乱角依存性をみると, 形状共鳴による  $\mathbf{K}$  と平行方向の強度増大は  $\theta$  の増加とともに減少して行き,  $\theta = 8.2^\circ$  ではむしろ  $\phi_K = 0^\circ$  と  $180^\circ$  で極小値を示している. 本結果は, 移行運動量が大きくなるに従いその影響を増した四重極遷移やより高次の多重極遷移が, 形状共鳴を抑制していることを強く示唆している. このことは,  $E \sim 40$  eV で  $\text{N}^+$  収量スペクトルに見られた形状共鳴のピークが,  $\theta$  の増加とともにその強度を弱めていることから伺える. 以上の結果は, イオン化過程に顕著な影響を与える共鳴現象が, 移行運動量に依存して大きく変化することを意味している.

ここで今一度, 図 8 の  $\text{N}^+$  収量スペクトルに興味を向けてみよう.  $\theta = 8.2^\circ$  のスペクトルを注視すると,  $\text{C } ^2\Sigma_u^+$  および  $\text{F } ^2\Sigma_g^+$  状態へのイオン化において 32 eV 付近にピーク構造が現れていることに気づく.  $E \sim 32$  eV のバンドは Bonham 等のグループが行った EELS 実験で最初に見いだされたものであり [42],  $2\sigma_g$  軌道から  $1\pi_g$  軌道への一電子励起に帰属されている [42, 43]. 光学禁制である  $(2\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^+ \text{ } ^1\Pi_g$  状態への遷移は, 光吸収実験や双極子遷移が支配的な低散乱角での EELS 実験では観測できない. 大きな移行運動量をとまう大散乱角条件において, ようやく測定が可能となる. 電子衝撃により  $^1\Pi_g$  状態へ励起した  $\text{N}_2$  は, Auger 電子を放出した後, 解離することで  $\text{N}^+$  を放出し得る.  $\text{N}^+$  収量スペクトルに現れた 32 eV のバンドは, この自動電離を経由した緩和過程で生成した  $\text{N}^+$  を検出したものと考えられる.  $^1\Pi_g$  遷移が  $\text{C } ^2\Sigma_u^+$  状態と  $\text{F } ^2\Sigma_g^+$  状態双方のスペクトルに現れていたことから, この一電子励起状態は次の緩和経路をもつ.



光学遷移禁制な高励起状態にある分子の緩和過程についても研究対象にできることは, 本手法の利点の一つである.

$2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起の分子軸方向依存性について議論するため, 直接解離型の  $\text{F } ^2\Sigma_g^+$  状態を経て放出された  $\text{N}^+$  の放出角度分布を求めた. 図 10(a) には一電子励起バンドが観測された  $E = 30\text{--}33$  eV に対する角度分布とともに, 直接イオン化が支配的な  $E = 35\text{--}38$  eV の結果も比較のために示している. 図から見て取れるように,  $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起の確率は分子軸方向に強く依存性し,  $\phi_K \sim 45^\circ$  および  $135^\circ$  で最大値をもつ. これに対し, 直接イオン化は  $\phi_K \sim 90^\circ$  に最大値をもつブロードな角度分布を示していた. 図 10(b) は  $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起に対する TDDFT 計算の結果である. 二つのピークをもつ角度分布が得られ, 実験結果を定性的に再現している. 比較のため,  $2\sigma_g \rightarrow 4\sigma_g$  励起の計算も併せて行ったが, 結果は実験とかけ離れており, 角度分布が励起先の分子軌道形状に応じて大きく変化することが分かる.

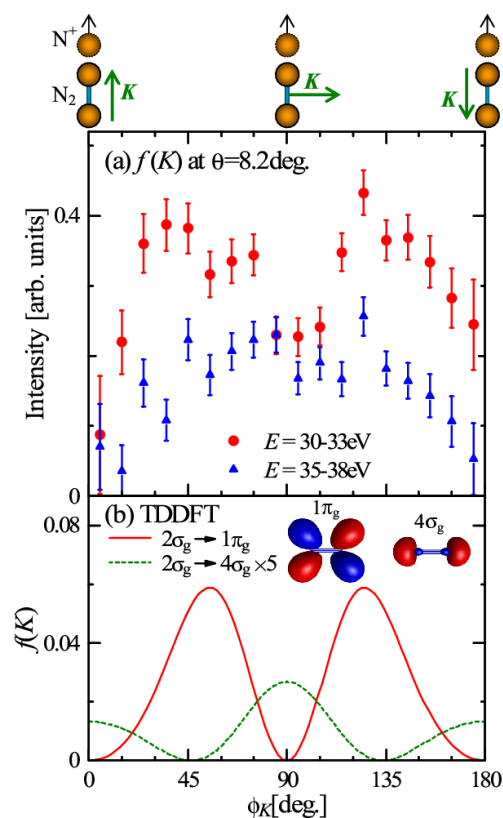


図 10: (a)  $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起の分子軸方向依存性. 一電子励起が観測された  $E = 30\text{--}33$  eV の角度分布とともに, 比較のため, 直接イオン化が支配的な  $E = 35\text{--}38$  eV の結果も示している. (b) TDDFT 計算の結果. (Reprinted figure with permission from Ref. [35]. Copyright 2017 by the American Physical Society.)

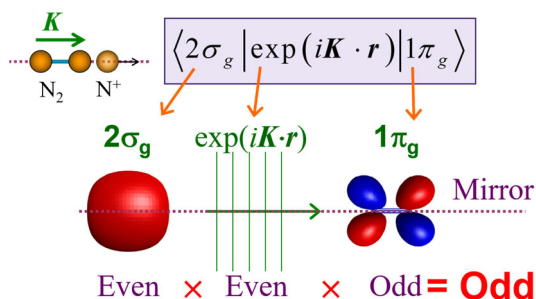


図 11:  $K$  が分子軸と平行な場合における  $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起の遷移行列と鏡映操作の影響.

得られた角度依存性が意味することを読み解くべく、 $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起の遷移行列に基づき考察する [44]. 一電子モデルによれば、本励起の遷移行列は、 $1\pi_g$  軌道と  $2\sigma_g$  軌道の波動関数および指数関数  $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$  の積の積分で与えられる.  $2\sigma_g$  軌道は全対称軌道であり、かなり等方的な形状をしているのに対し、 $1\pi_g$  軌道は異方的な形をしており分子軸を含む節面をもつ. 図 11 に示すように、この節面に対する鏡映操作により  $1\pi_g$  軌道はその符号を反転させるが、 $2\sigma_g$  軌道は変化しない. また、 $\mathbf{K}$  が分子軸と平行な場合、 $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$  はこの鏡映操作に対し不変であるから、結局、これら三つの関数の積は鏡映操作に対して符号を反転する、いわば奇関数となっている. したがって、その積分値である遷移行列はゼロとなり、分子軸が  $\mathbf{K}$  と平行な  $\phi_K = 0^\circ$  と  $180^\circ$  において強度を持ちえない. 同様の議論を  $1\pi_g$  軌道がもつもう一つの節面、すなわち分子軸と垂直方向の節面について適用すれば、分子軸が  $\mathbf{K}$  と垂直方向においても励起確率がゼロになると結論される. 実際、実験結果はどちらの分子についても  $\phi_K = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  で極小値を示しており、角度分布が  $1\pi_g$  軌道の節面を反映していることが明らかとなった. 本結果は、電子散乱断面積が分子軌道の立体形状を反映した分子軸方向依存性を示すことを意味しており、解離イオン同時計測 EELS 実験が励起分子軌道形状のイメージングへ利用できる可能性を強く示唆している.

## 6. まとめ

本稿では、我々が開発を進めてきた解離イオン同時計測 EELS 法について解説するとともに、

$N_2$  を対象とした研究結果を紹介した. 解離イオンの反跳方向から分子軸方向を決定する手法は光イオン化研究でいち早く取り入れられ [11], 分子座標系における光電子角度分布 (MFPAD) の測定に広く用いられている. これに対し、本手法を利用した電子非弾性散乱分光の研究例は少数に限られていた. 検出電子数に比べて遥かに多く生成するイオンに起因したバックグラウンドがその一因と考えられるが、パルス電子線とそれに同期した引き込み電場によるイオン捕集は、この問題の解決に効果的である. これに加え、荷電粒子の多チャンネル計測法の活用により散乱電子と解離イオンの捕集効率を高め、移行運動量に依存した電子-分子立体衝突ダイナミクスの変化をとらえるに足る測定精度の達成に成功した.

分子座標系における散乱断面積の測定により、形状共鳴現象や干渉現象の分子軸方向依存性の観測が可能となった. ここで得られる結果は、電子衝撃イオン化の立体ダイナミクスに関する詳細な知見を与えるとともに、散乱理論の検証にも空間平均の影響を受けない絶好の機会を提供する. 特に、解離イオン放出の異方性を記述する一般化異方性パラメータ ( $\beta_2, \beta_4$ ) に対する実験と理論の比較は興味深い. また、 $N_2$  の  $2\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  励起に対する議論で示したように、電子散乱断面積が標的電子波動関数の形状を反映した特徴的な角度分布を示す性質を利用すれば、励起分子軌道の立体形状に関する情報も得られる. MFPAD 測定法の開発が光イオン化ダイナミクスの研究に劇的な進展をもたらしたように、分子座標系における電子散乱断面積測定の実現が、電子衝撃イオン化ダイナミクス研究および分子の電子励起状態研究の大きな発展に寄与することを期待している.

## 謝辞

本稿で紹介した実験装置の製作には東北大学 多元物質科学研究所 附属機械工場の技術職員の方々に多大なるご尽力をいただきました. この場を借りて、感謝申し上げます. また、装置の立ち上げと実験の遂行には、大学院生の平山司君と山田聡君が大きな貢献をしてくれました.

東日本大震災による被害とその後の建物改修工事による二度の装置移転など、過酷な状況の中での献身的な尽力に感謝します。なお、本研究は科学研究費補助金、山田振興財団および住友財団からの助成金によりご支援いただきました。

## 参考文献

- [1] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [2] K. T. Leung, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 237 (1999), and references therein.
- [3] A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 9 (2000), and references therein.
- [4] R. S. Barbieri and R. A. Bonham, *Phys. Rev. A* **45**, 7929 (1992).
- [5] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 064307 (2011).
- [6] N. Watanabe, T. Hirayama, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **138**, 184311 (2013).
- [7] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, K. Nakayama, Y. Udagawa, and J. H. D. Eland, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).
- [8] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa, and J. H. D. Eland, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (2005).
- [9] D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **87**, 022714 (2013).
- [10] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [11] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [12] S. Bellm, J. Lower, D. Mueller, and E. Weigold, *J. Phys.: Conf. Ser.* **212**, 012005 (2010).
- [13] S. Bellm, J. Lower, E. Weigold, and D. W. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 023202 (2010).
- [14] J. C. A. Lower, E. Ali, S. Bellm, E. Weigold, A. Harris, C. G. Ning, and D. Madison, *Phys. Rev. A* **88**, 062705 (2013).
- [15] A. Senftleben, T. Pflüger, X. Ren, O. Al-Hagan, B. Najjari, D. Madison, A. Dorn, and J. Ullrich, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 081002 (2010).
- [16] A. Senftleben, O. Al-Hagan, T. Pflüger, X. Ren, D. Madison, A. Dorn, and J. Ullrich, *J. Chem. Phys.* **133**, 044302 (2010).
- [17] X. Ren, T. Pflüger, S. Xu, J. Colgan, M. S. Pindzola, A. Senftleben, J. Ullrich, and A. Dorn, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 123202 (2012).
- [18] E. Ali, X. Ren, A. Dorn, C. Ning, and D. Madison, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 115201 (2015).
- [19] G. Cooper, J. Stewart-Ornstein, and A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156-158**, 86 (2007).
- [20] N. Watanabe, T. Hirayama, S. Yamada, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 043105 (2018).
- [21] P. W. Erdman and E. C. Zipf, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 225 (1982).
- [22] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Wada, S. Tsuchizawa, T. Hirose, H. Hayashi, and Y. Udagawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 107 (2000).
- [23] <http://www.roentdek.com/>
- [24] K. Yamamoto and Y. Sakai, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 055201 (2012).
- [25] K. Yamamoto, T. Hasegawa, and Y. Sakai, *Eur. Phys. J. D* **71**, 48 (2017).
- [26] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [27] M. Lebeck, J. C. Houver, and D. Doweck, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
- [28] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- [29] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1063 (2018).
- [30] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York (1957).
- [31] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki,

- and A. Yagishita, Phys. Rev. A **45**, 2915 (1992).
- [32] M. F. Ciappina, O. A. Fojón, and R. D. Rivarola, J. Phys. B **47**, 042001 (2014), and references therein.
- [33] N. Watanabe, X. J. Chen, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **108**, 173201 (2012).
- [34] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **209**, 78 (2016).
- [35] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, Phys. Rev. A **95**, 060702(R) (2017).
- [36] J. N. Bull, J. W. L. Lee, and C. Vallance, Phys. Rev. A **91**, 022704 (2015).
- [37] J. A. R. Samson, T. Masuoka, P. N. Pareek, and G. C. Angel, J. Chem. Phys. **86**, 6128 (1987).
- [38] T. Aoto, K. Ito, Y. Hikosaka, A. Shibasaki, R. Hirayama, N. Yamamoto, and E. Miyoshi, J. Chem. Phys. **124**, 234306 (2006).
- [39] Y. Hikosaka and J. H. D. Eland, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 3137 (2000).
- [40] M. Lucchini, K. Kim, F. Calegari, F. Kelkensberg, W. Siu, G. Sansone, M. J. J. Vrakking, M. Hochlaf, and M. Nisoli, Phys. Rev. A **86**, 043404 (2012).
- [41] M. Eckstein, C.-H. Yang, M. Kubin, F. Frassetto, L. Poletto, H.-H. Ritze, M. J. J. Vrakking, and O. Kornilov, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 419 (2015).
- [42] J. S. Lee, T. C. Wong, and R. A. Bonham, J. Chem. Phys. **63**, 1643 (1975).
- [43] G. G. B. de Souza, C. E. Bielschowsky, C. A. Lucas, and A. C. A. Souza, Phys. Rev. A **42**, 1363 (1990).
- [44] N. Watanabe, S. Yamada, and M. Takahashi, *to be submitted*.



---

## 2018 年度 役員・委員会

### 会長

城丸春夫（首都大学東京）

### 幹事

平山孝人（立教大学）〔副会長〕

彦坂泰正（富山大学）

吉井裕（放射線医学総合研究所）

土田秀次（京都大学）

松本淳（首都大学東京）

### 運営委員

岡田邦宏（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）

星野正光（上智大学）

東俊行（理化学研究所）

加藤大治（核融合科学研究所）

土田秀次（京都大学）

平山孝人（立教大学）

松本淳（首都大学東京）

小田切丈（上智大学）

中村信行（電気通信大学）

本橋健次（東洋大学）

鵜飼正敏（東京農工大学）

田沼肇（首都大学東京）

彦坂泰正（富山大学）

間嶋拓也（京都大学）

吉井裕（放射線医学総合研究所）

### 常置委員会

編集委員会 委員長：彦坂泰正（富山大学）

行事委員会 委員長：土田秀次（京都大学）

広報渉外委員会 委員長：吉井裕（放射線医学総合研究所）

顕彰委員会 委員長：平山孝人（立教大学）

庶務委員会 委員長：松本淳（首都大学東京）

---

編集委員 大橋隼人, 岡田邦宏, 金安達夫, 北島昌史,  
中井陽一, 彦坂泰正, 松田晃孝, 森下亨



しょうとつ 第16巻 第1号 (通巻86号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2019

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2019年1月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <[acr-post@bunken.co.jp](mailto:acr-post@bunken.co.jp)>