

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13543

研究課題名(和文)電子ドップラー効果で見る解離のさなかの超励起分子

研究課題名(英文) Probing a super excited molecule during the dissociation via electron Doppler effect

研究代表者

北島 昌史 (Kitajima, Masashi)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：20291065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：超励起分子は、電子的連続状態に埋もれた離散的な状態にあり、分子内の電子と原子核とが互いに強く関連しながら運動し、複雑なダイナミクスをともなって崩壊する。本研究は、放出電子の電子ドップラー効果から、従来の実験手法では得られなかった解離のさなかの超励起分子をプローブする、新たな超励起分子の解離のダイナミクスの直接的観測手法およびこれを実現するための実験装置の開発を行った。本実験手法では、高エネルギー分解能での電子-イオン同時計数実験を実現するために、大強度と高エネルギー分解能を有する電子源が必要となったが、空間電荷効果を考慮することにより、従来に無い高性能な電子モノクロメーターの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain direct information on the dynamics of the decay of super excited molecules, a new experimental method has been developed. The method utilizes the coincidence measurements of the fragment ion and doppler shifted electron produced during the dissociative auto-ionization of a super excited molecule which has been excited by electron impact. An electron beam of both very intense and narrow energy width is necessary for the experiment. A newly developed space charge compensated electron monochromator has achieved the electron beam of both the high-intensity and narrow energy width.

研究分野：原子・分子科学

キーワード：超励起分子 低エネルギー電子衝突 電子-イオン同時計数 電子ドップラー効果

1. 研究開始当初の背景

原子分子過程の中間状態としてしばしば形成される共鳴状態は、有限寿命でいろいろなチャンネルへ崩壊し、その過程の結果に顕著な影響を与える。イオン化エネルギーを超える内部エネルギーを有した中性の分子である超励起分子は、電子的連続状態に埋もれた離散的な状態にあり、原子分子過程に現れる共鳴状態のひとつである。超励起分子はイオン化エネルギーより高い励起状態であるため、まもなく波動関数にイオン化状態が混ざり自動電離する。また、分子の解離極限よりも高い内部エネルギーを有する場合が多く、自動イオン化が起きるよりも先に中性解離を起こして安定化することもある。自動イオン化と中性解離の競争過程を伴う超励起分子の崩壊過程は、自動イオン化の幅とポテンシャル曲線により表され、それは分子内の電子と原子核とが互いに強く相関して運動することによる帰結であり、有限多体系の量子力学における格好の研究対象として極めて興味深い。

以上のように、電子的連続状態に埋もれた離散的な状態にある超励起分子は、分子内の電子と原子核とが互いに強く相関しながら運動し、複雑なダイナミクスをとまって崩壊する。この崩壊のダイナミクスの解明は、有限系の少数多体問題の研究課題として非常に重要である。しかし、これまでの実験手法では、超励起分子が中性解離した結果生成したフラグメントや、自動イオン化した結果生成したイオンを観測しており、解離のさなかの超励起分子をプローブする様な、解離のダイナミクスの直接的観測手法は無かった。

2. 研究の目的

本研究は、従来の実験手法では得られなかった、解離のさなかの超励起分子をプローブする、全く新たな超励起分子の解離のダイナミクスの直接的観測手法の開発を目的としたものである。具体的には、電子ドップラー効果を利用した新しい実験原理の提案と、これに基づく実験装置の製作と検証である。特に、次項で述べる原理に基づき、解離のさなかの超励起分子をプローブすることで、超励起分子の自動イオン化の幅とポテンシャル曲線を決定できる、電子-イオン同時計数実験装置の開発、およびこれを用いた実験手法の確立を主目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、低エネルギー電子衝突実験において、以下のように電子ドップラー効果を用いることで、解離のさなかの超励起分子をプローブすることを計画した。

超励起分子は多くの場合、非常に解離的であり自動イオン化と分子解離が競争的に起こることがこれまでの研究で知られている。電子衝突により超励起分子 AB^{**} を生成し、 AB^{**} が解離しながら自動イオン化する過程では、

散乱電子 (e_s^-)、放出電子 (e_e^-)、フラグメントイオン (A^+) および中性フラグメント (B) が生成する。これらのうち、中性フラグメント (B) 以外の e_s^- 、 e_e^- 、 A^+ の検出は一般的な手法で可能である。すなわち、 e_s^- 、 e_e^- 、 A^+ のエネルギーを測定することで、超励起分子 AB^{**} の崩壊過程を追うことができる。

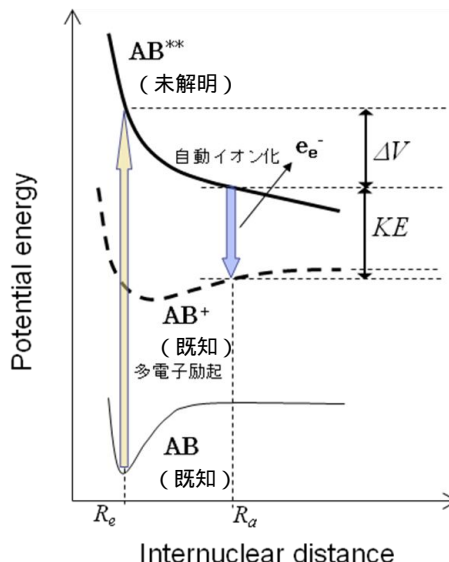


図1 多電子励起分子の崩壊の模式図
多電子励起分子が、解離中にある核間距離で自動イオン化すると、図中の矢印で示すように核間距離に対応したエネルギー (KE) の電子を放出する。 ΔV は多電子励起分子の生成時と自動イオン化時のポテンシャルの差である。

図1に示すように、超励起分子 AB^{**} が解離しながら、ある核間距離 R_0 で自動イオン化すると、核間距離に対応したエネルギー (KE) の電子を放出する。運動する A^{**} より放出されるため、放出電子 e_e^- には、その放出方向により、(1) で表わされるエネルギー・シフト (電子ドップラー効果) が観測される

$$\Delta E = \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{k} は放出電子の運動量、 \mathbf{v} は A^{**} の運動速度である。よって、放出電子 e_e^- の電子ドップラーシフトを観測することで、 R_0 における A^{**} の運動速度、すなわち解離のさなかの A^{**} の運動速度を求める。また、一般に AB^+ のポテンシャルはよく知られているので、観測された A^+ と A^{**} の運動エネルギーの差から R_0 の値を特定する。

本手法のポイントは、放出電子の電子ドップラー効果から、自動イオン化する励起フラグメント (A^{**}) の速度を求め、フラグメントイオン (A^+) と A^{**} の運動エネルギーの差から、自動イオン化が起こった核間距離を特定することである。そのために、放出電子を高分解能でエネルギー分析すると同時に、そのパートナーである A^+ のエネルギーを、電子-イオン同時計数により求める。すなわち、超励起分子崩壊して生成する放出電子を、フラグメ

ントイオンと同期して測定する実験装置が必要である。このための、電子・イオン同時計数実験装置の開発を行った。超励起分子生成のための励起源には、光学的禁制状態を生成できる低エネルギー電子ビームを用いた。

4. 研究成果

図2に本研究で開発した実験装置の概略図を示した。開発した実験装置は、超励起分子の生成のための高分解能電子ビーム源、放出電子のドップラー観測のための高分解能電子アナライザーおよびイオンエネルギーアナライザーから成る。電子ドップラー効果から A^* の運動エネルギーを決定するためには、放出電子と A^* の運動方向をそれぞれ規定する必要があるが、本研究では、 A^* が自動イオン化して生成するフラグメントイオン (A^+) を放出電子と同時計数する。 A^+ の検出方向に対して 90° 方向に放出される電子にはドップラーシフトは観測されず、 180° 方向に放出される電子はドップラーシフト (赤方偏移) が観測される。そこで、本研究では、 360° 方向で放出電子を一度に測定することが可能なトロイダル型電子アナライザーに、イオンの運動方向とエネルギーを高い効率で測定できる、阻止電場型イオン・アナライザーを組み合わせた装置を開発した。マルチチャンネルの時間デジタル変換器 (TDC) を中心とする多重同時計数システムと、複数の電子検出器を搭載するトロイダル型電子アナライザーをエネルギー掃引しながらイオン・アナライザーとの同時計数を行うことで、大きな測定効率を確保した。

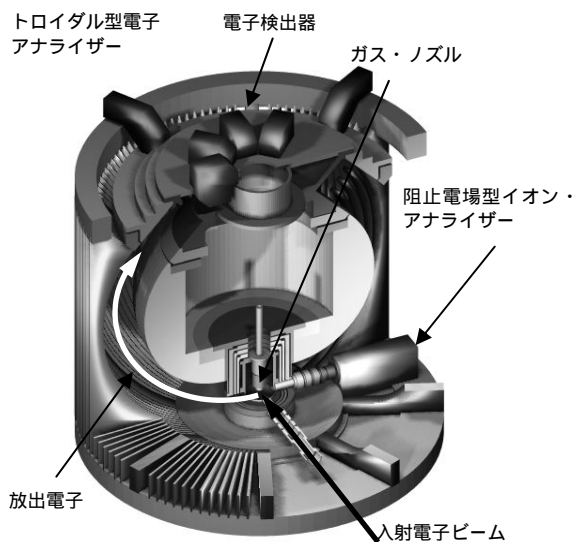


図2 開発した実験装置の概略 (断面) 図
トロイダル型電子アナライザーに、高性能電子モノクロメーターを組み合わせ、さらに新たに開発した電子モノクロメーターを導入した。

電子・イオン同時計数実験を、電子ドップラー効果が観測可能な高分解能で行うためには、高分解能で大強度の入射電子ビームが不可欠である。これまで、固体表面の電子分光実験で用いられてきた高分解能型電子モ

ノクロメーターでは必要とされる電子ビーム強度を供給することはできず、本研究においては、従来とは一線を画す性能を有する電子モノクロメーターが必要となった。まず、電子軌道シミュレーションを行ったところ、従来の一般的な電子モノクロメーターが電子エネルギー選別器中の空間電荷効果による影響により、大強度の電子ビームを供給できていないことがあきらかになった。空間電荷効果とは電子ビーム中の電子が互いに反発することに起因する効果である。一方で、この空間電荷効果は、電子モノクロメーターのエネルギー選別器中での電子のエネルギー分散を強める効果があることも分かった。このことから、空間電荷効果を利用することで、従来の一般的な電子モノクロメーターの限界を超える、極めて高い分解能と電子ビーム強度を両立することも可能であることが判明した。そこで、本研究では電子モノクロメーターの性能の向上を目指し、空間電荷効果を考慮した電子エネルギー選別器の設計法を考案し、新たに考案した設計法に基づいた新型電子モノクロメーターを開発した。電子軌道シミュレーションをもとに開発した新型電子モノクロメーターは、図3に示すように、2段の静電円筒型電子エネルギー選別器を有するもので、一般に用いられるものに比べて、その偏向角が空間電荷効果を考慮して決定されていることに特徴がある。



図3 本研究で開発した空間電荷効果を考慮した新型電子モノクロメーター
空間電荷効果を考慮して決定された偏向角を有する、2段の静電円筒型電子エネルギー選別器からなる。

新たに開発した新型電子モノクロメーターについて、その性能を実験的に評価したところ、図4で示されるように、空間電荷効果を支配する、エネルギー選別機への入射電子強度 I_{in} に依存して、本電子モノクロメーターの性能が大きく変化することが分かった。このことは、本研究で開発した設計手法が効果的であることを示すものである。さらに、図4に示すように、 $I_{in} = 4500 \text{ nA}$ において最大の電子ビーム強度と最小のエネルギー幅が両立し、 30 nA という大強度でエネルギー幅 $\sim 20 \text{ meV}$ の極めて高いエネルギー分解能の

電子ビーム生成を達成した。

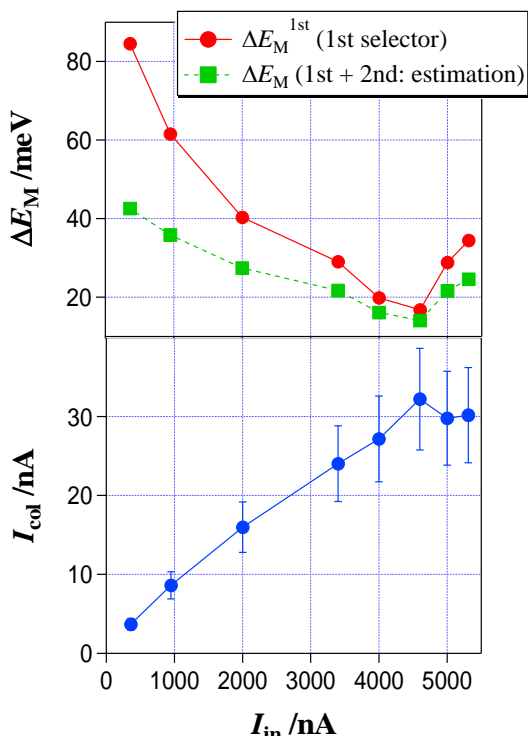


図4 本研究で開発した新型モノクロメーターの空間電荷効果依存性および性能テスト実験の結果

本研究で開発した新型モノクロメーターについて、空間電荷効果を支配する、エネルギー選別機への入射電子強度 I_{in} を変化させながら、単色化した電子ビームのエネルギー幅 (ΔE_M) および強度 (I_{col}) をプロットした。 $I_{in} = 4500$ nA において最大の電子ビーム強度と最小のエネルギー幅が両立し、30 nA という大強度でエネルギー幅 20 meV を下回る極めて高いエネルギー分解能の電子ビーム生成を達成した。

本研究により製作した、新型電子モノクロメーターとトロイダル型電子アナライザーおよび阻止電場型イオン・アナライザーで構成される電子分光器は、それぞれ単体で評価したのち、本電子分光器を実装した状態で本格的な装置評価を行った。装置の設定条件に数多くの自由度を設けている本電子分光器は、動作条件の最適化が必要である。そのため、極めて多くのパラメーターを動かしながら、動作条件を最適化する手法を確立し、これを適用して最適な動作条件を決定した。

新型モノクロメーターを組み込んだ実験装置を用いて、低エネルギー電子衝突で生成する N_2 分子の解離フラグメントイオンの運動エネルギー分布測定を行った。本研究では、解離フラグメントイオンの放出方向が 90° のものを選択的に捕集し、入射電子エネルギー 40 eV 以下での測定を行った。このエネルギー領域は、 N_2 分子の超励起状態が存在することが知られている。本測定では、入射電子ビームをパルス化し、解離フラグメントイオンの飛行時間分布を測定することで、その運動エネルギー分布をそくていった。図5に示す

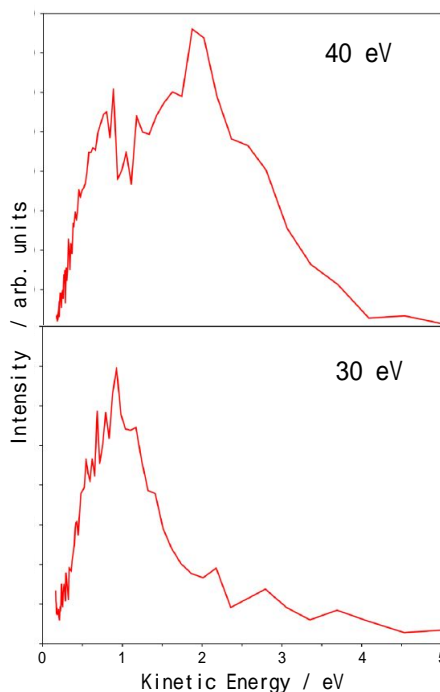


図5 入射電子エネルギーが 30eV および 40eV で測定した、 N_2 分子の解離フラグメントイオンの運動エネルギー分布
入射電子ビームに対して、放出方向が 90° の解離フラグメントイオンを選択的に捕集・測定した。

ように、入射電子エネルギーを 30 から 40eV に変化させると、解離フラグメントイオンの運動エネルギー分布が大きく変化することがあきらかになった。特に、入射電子エネルギーが 30eV と 40eV のいずれの場合にも解離フラグメントイオンの運動エネルギー 1eV 近傍に鋭いピークがあらわれており、興味深い。

以上により、研究期間の間に電子 - イオン同時計数実験装置の開発は達成された。一方で、同時計数実験そのものは、当初期待したよりも長い時間が必要であることが分かった。今後、本研究で開発した装置を用いて、解離のさなかの超励起分子をプローブすることを目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

森 湧真、奥村 拓馬、佐山 篤、赤坂 博史、穂坂 綱一、北島 昌史、河内宣之、低エネルギー電子-分子衝突過程における電子・解離イオン同時計数実験、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年 3 月 17-20 日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)

奥村 拓馬、森 湧真、佐山 篤、赤坂 博史、北島 昌史、穂坂 綱一、河内 宣之、三重同時計数実験のための実験装置の開発-空間電荷効果を考慮した電子モノクロメーターの性能評価-、原子衝突学会第41回年会、2016年12月10日-11日、富山大学五福キャンパス(富山県・富山市)

奥村 拓馬、森 湧真、佐山 篤、赤坂 博史、北島 昌史、穂坂 綱一、河内 宣之、A new type of the electron monochromator considering the space charge effects for electron-molecule collision experiments、第32回化学反応討論会、2016年6月1日-3日、大宮ソニックシティ(埼玉県・さいたま市)

奥村 拓馬、森 湧真、北島 昌史、穂坂 綱一、河内 宣之、Virtual slit型電子エネルギー選別器における空間電荷効果の影響、原子衝突学会第40回年会、2015年9月28日-30日、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都・八王子市)

奥村 拓馬、森 湧真、北島 昌史、穂坂 綱一、河内 宣之、配向分子-電子衝突実験手法の確立 空間電荷効果を考慮した電子モノクロメーターの開発-、第9回分子科学討論会、2015年9月16-19日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kouchi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北島 昌史(KITAJIMA, Masashi)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号: 20291065