

非弾性散乱電子ーフラグメントイオンコインシデンス測定装置の試作とN₂Oへの応用

松尾, 明洋
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

古屋, 謙治
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

小川, 禎一郎
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17477>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 20 (4), pp.317-322, 1999-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

非弾性散乱電子—フラグメントイオン コインシデンス測定装置の試作と N₂O への応用

松尾明洋*・古屋謙治**・小川禎一郎**

(平成10年11月30日 受理)

Development of an Apparatus for Scattered Electron-Fragment Ion Coincidence Measurements by Electron Impact and Application to N₂O

Akihiro MATSUO*, Kenji FURUYA**, and Teiichiro OGAWA**

A new apparatus for scattered electron-fragment ion coincidence measurements has been designed and constructed in order to investigate the dissociative autoionization of superexcited molecules. The correlation between a scattered electron and fragment ion could be measured under a pulsed field and a static electric field. Dissociative autoionization of N₂O was measured to estimate the performance of the new apparatus, and the branching ratio of fragment ions was obtained as N₂O⁺ : NO⁺ : N₂⁺ : O⁺ = 81.6 : 13.5 : 4.7 : 0.2 for a dissociation process which proceeds through a superexcited state at 18.55 eV.

1. 緒 言

分子は、その内部エネルギーがイオン化ポテンシャル以上であっても、イオン化しない場合がある。この様なイオン化ポテンシャルよりエネルギー的に高い中性の励起状態（超励起状態）にある分子が超励起分子である。この超励起分子は、自動イオン化、解離や発光、またそれらが組み合わさったような複雑な過程によりその過剰なエネルギーを放出するため大変興味深い。超励起状態は真空紫外から軟X線領域のエネルギーを有し、以前は実験的な観測が困難であった。最近、放射光施設の普及とともにその研究が盛んになってきたが、複雑な性質を持つ超励起状態のダイナミクスの研究は実験的にも理論的にも未だ不十分である。

超励起分子の解離性自動イオン化過程は、Morin and Nenner¹⁾により HBr の共鳴 Auger スペクトル測定で見出された。その後、Comer ら²⁾は外殻吸収領域で光電子スペクトルを測定し、解離フラグメントからの自動イオン化放出電子を観測した。国内では、Ukai ら^{3,4)}は酸素のフラグメントイオンの並進エネルギーとイオン化エネルギーの2次元表示をもとに解離性自動イオン化過程を研究した。また、最近我々も電子衝撃による酸素の解離性自動イオン化過程について報告した⁵⁾。

超励起分子の研究は放射光実験が主流であるが、装

置が大掛かりなものとなるため、もっと簡単な装置の開発が望まれる。そこで本研究では、電子衝撃を用いた新たな装置の開発に取り組んだ。電子衝撃励起法では特定の状態へ分子を選択的に励起することができないが、衝突電子のエネルギーを高いエネルギー領域まで簡単に変化させることができる。さらにコインシデンス（同時計測）法を用いることにより状態選択された測定を行うことも可能となるため、超励起分子のダイナミクスを調べる有効な手段の一つである。我々は解離性自動イオン化過程に着目し、生成するフラグメントイオンの生成分岐比や解離の始状態の性質を調べるために、非弾性散乱電子—フラグメントイオンコインシデンス（Scattered Electron-Fragment Ion Coincidence : SEFICO）測定装置を開発した。

2. 原 理

束縛状態間の電子衝撃励起では、衝突電子のエネルギー (E_0) は分子に与えるエネルギー (E_{el}) と散乱電子が持ち去るエネルギー (E_{sc}) に分配される。

$$E_0 = E_{el} + E_{sc} \quad (1)$$

すなわち、 E_0 を一定とし E_{sc} を測定することで、どの状態に励起されたかを知ることができる（電子エネルギーロススペクトル測定 : EELS 測定）。よって、試料が中性であれば、EELS に中性の励起状態が鋭いバンドとして現れる。一方、直接イオン化を伴う場合

*分子工学専攻博士後期課程

**物質理工学専攻

には、(1)式の右辺には放出電子のエネルギー (E_{ei}) の項が加わるので、 E_0 は3つのエネルギーに分配される。従って E_{sc} の測定のみでは E_{ei} が特定できず、この様な時には EELS においてイオン化状態に帰属されるべきバンドは、非常に幅広いバンドとなる。超励起状態は、イオン化ポテンシャルよりも高いエネルギー状態にある中性の励起状態なので、Fig. 1 の様に EELS には直接イオン化による幅広いバンドの上に超励起状態が鋭いバンドとして観測される。この EELS 測定装置にイオンの検出系を組み込み、散乱電子とイオンの検出時刻の相関を観ることで、特定の超励起状態の解離性自動イオン化によるフラグメントイオンを直接的に観測することができる。

この様に、SEFICO 測定法は、特定の超励起状態の解離性自動イオン化によって生成したすべてのフラグメントイオンを観測できる手法である。ここでは、以下に示す2つの方法でコインシデンス測定を試みた。

2.1 パルス電場下におけるコインシデンス測定

パルス電場下におけるコインシデンス測定法とは、散乱電子の検出信号を外部トリガーとしパルスジェネレーターを作用させ、衝突領域にパルス電場をかけイオンを検出し、飛行時間 (TOF) スペクトルを測定する方法である。従って、トリガーとなった電子と相関があるイオンが必ず TOF スペクトルとして検出される。このコインシデンス TOF スペクトルは、Fig. 2 (a) の様に、観測された散乱電子と相関がある真のシグナルとパルス電場にだけ相関した偽のシグナルが重なり合ったものである。従って、散乱電子と相関があるイオンの成分は、コインシデンススペクトルからパルス電場に同期したイオンの成分を差し引いたものとなる。このパルス電場に同期したイオンの成分は散乱電子とは相関がないので、パルスジェネレーターからの周期的なパルス電場で測定された TOF スペクトルと同等であると考えることができる。また散乱電子には、自動イオン化と直接イオン化に関与するものがあり、直接イオン化に関与するものも、周期的なパルス電場で測定された TOF スペクトルと同等であると考えることができる。従って、電子のシグナルをトリガーとして得られたコインシデンス TOF スペクトルから TOF スペクトルを差し引いたものが、解離性自動イオン化で生成したフラグメントイオンの成分である。この場合、散乱電子と相関があるイオンの量は、パルス電場に同期したものに対してはるかに少ないので、差し引いたときの誤差が大きくなってしまふことが欠点である。

2.2 静電場下におけるコインシデンス測定

静電場下におけるコインシデンス測定とは、衝突領域に静電場をかけたまま散乱電子を検出し、そのシグ

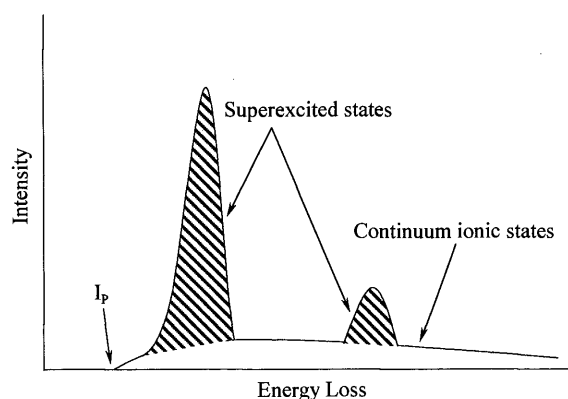
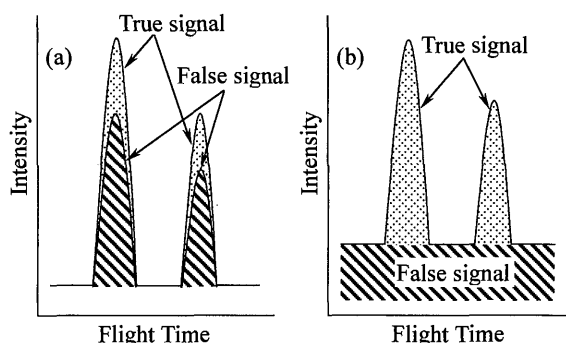


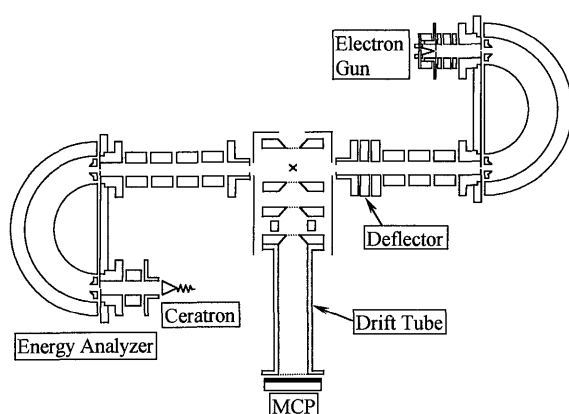
Fig. 1 Schematic electron-energy-loss spectrum in an energy region above the first ionization potential (I_p).

ナルパルスをトリガーとして直ちに時間一波高変換器 (TPHC) を作用させ、静電場によって引き込まれたイオンのシグナルパルスストップとしてコインシデンス TOF スペクトルを得る方法である。EELS 測定では衝突領域の電場や磁場が散乱電子の検出に大きく影響するので、この方法では衝突エネルギーを高くするか、引き込みの静電場を低くしなければならない。得られるコインシデンススペクトルは Fig. 2 (b) の様に何の相関もないバックグラウンドを与える偽のコインシデンスシグナルの上に真のコインシデンスがバンドとして現れる。EELS では、Fig. 1 に示す様に直接イオン化状態の幅広いバンドの上に超励起状態の鋭いバンドが観測されるので、電子エネルギー分析器を超励起状態に合わせたとしても観測される電子には直接イオン化で放出された電子も混ってくる。従って、得られるコインシデンスのバンドは自動イオン化経由と直接イオン化経由の2成分からなる。パルス電場法で得られるコインシデンスのバンドの成分は、その大半がパルス電場にだけ同期したイオンの成分であるのに対し、静電場法で得られるバンドの成分は、原理的に EELS で測定される超励起状態のバンド強度とイオン化連続状態のバンド強度の比として観測される。イオン化連続状態から生成するフラグメントイオンの生成分岐比は、Fig. 1 に示すような超励起状態のバンドと重なり合っている部分とその近傍のそうでない部分とは同じとみなすことができる。従って、対象となる超励起状態の近傍のイオン化連続状態と同様なコインシデンス測定を行い、スペクトルの差をとることで自動イオン化によって生じた成分だけを取り出せる。この場合、スペクトルの差をとる時の誤差は、パルス電場法と比較してはるかに小さい。また、この方法ではパルス電場法と異なり、解離寿命やフラグメントイオンの並進エネルギー、解離の異方性などがコインシデンス TOF スペクトルの線型にそのまま現れるので、



- (a) Coincidence spectrum to be observed under a pulsed field.
 (b) Coincidence spectrum to be observed under a static electric field.

Fig. 2 Schematic diagram of a coincidence TOF spectrum.



The sample gas was introduced perpendicularly to the figure at the point shown with ×.

Fig. 3 Schematic diagram of the collision chamber.

生成成分比だけでなくそれらの値も見積もることができる。

3. 実 験

Fig. 3 に実験装置の概略を示す。

測定装置は、電子銃、2つの静電場式半球型エネルギー分析器、Wiley-McLaren 式飛行時間型質量分析器⁶⁾、チャンネルトロン（セラトロン）、マイクロチャンネルプレート（MCP）からなる。N₂O ガスは紙面に垂直方向から effusive ノズルにより導入し、その約 5 mm 下流で電子ビームと交差させた。散乱電子はノズルに対し垂直方向から半球型エネルギー分析器を通し（電子のエネルギー分析）、またフラグメントイオンは飛行時間型質量分析器を通し（質量分析）検出した。衝突エネルギーは 100 eV、到達真空度は 1.0×10^{-6} Torr であり、測定中の真空度は 2.0×10^{-5} Torr であった。

3.1 電子エネルギーロススペクトル測定

入射電子はヘアピン状のトリアタングステン製（NILACO, W: 99%, Th: 1%, 0.15φ）フィラメン

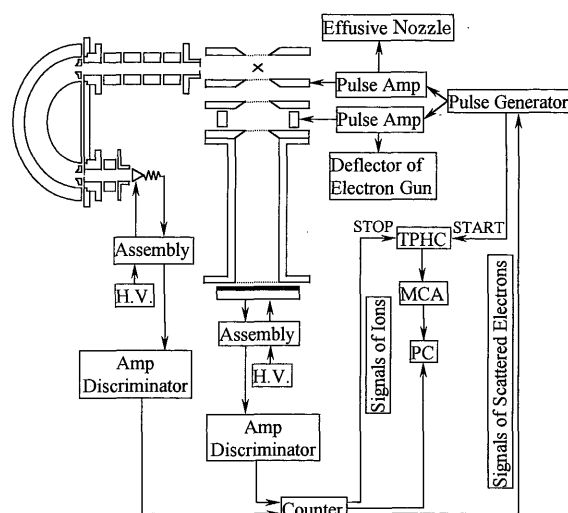


Fig. 4 The schematic diagram of the experimental set-up for coincidence measurements indicating the signal flow.

トから熱電子を発生させ、半球型エネルギー分析器で単色化したあと電子レンズで収束し衝突領域に導いた。試料ガスはニードルバルブで流量を一定とし、effusive ノズルにより衝突室に導入した。電子エネルギーロススペクトルは電子ビームに対し約 2° で測定した。半球型エネルギー分析器によりエネルギー分析された電子はセラトロンで検出し、その出力信号をプリアンプ（EG & G ORTEC, 113）及び、ファストアンプ（EG & G ORTEC, FTA 420）で増幅した。それからディスクリミネーター（EG & G ORTEC, 935）を通し、デジタルカウンター（ORTEC, 9315）でカウントし、パソコン（EPSON, PC-286V）に取り込んだ。分解能は 140 meV であった。なお、コインシデンス測定のためのイオン引き込み電場が EELS に及ぼす影響を調べるため、飛行時間型質量分析器の加速プレートやドリフトチューブ、さらにサンプル導入管にはパルス電圧または静電場をかけたまま測定を行った。

3.2 フラグメントイオンの質量分析

フラグメントイオンは電子ビームに対し、90° 方向から検出した。衝突領域にパルス電圧 30 V/cm（パルス幅 13 μs）を、またできる限り余計なフラグメントイオンの検出を避けるためにディフレクター（電子銃、質量分析器のもの、ともに同じパルス幅 7 μs）にドリフトチューブとほぼ等電位（-120 V）のパルスをかけた。ドリフトチューブには空間収束条件を満たす静電場をかけた。サンプル導入管には衝突領域の中心付近の電位になるようなパルス電圧をかけた。質量分析されたイオンは MCP で検出し、その出力信号をプリアンプ（ORTEC, 9301）及び、ファストアンプ（EG & G ORTEC, FTA 420）で増幅した。それからディスクリミネーター（EG & G ORTEC, 935）を通し、時

間一波高変換器 (EG & G ORTEC, 567) のストップ入力に入れた。パルスジェネレーターからの内部トリガーパルスを TPHC のスタート入力に入れ、この波高の分布を多重波高分析器 (MCA: Labo, MCA/PC98BX) で分析しパソコン (EPSON, PC-286V) に取り込んだ。質量分解能は70であった。

3.3 パルス電場下におけるコインシデンス測定

Fig. 4 に測定時の配線と信号の流れを示す。散乱電子の検出信号を外部トリガーとして、パルスジェネレーターを作動させ、他は3.2節と全く同じ条件で測定した。

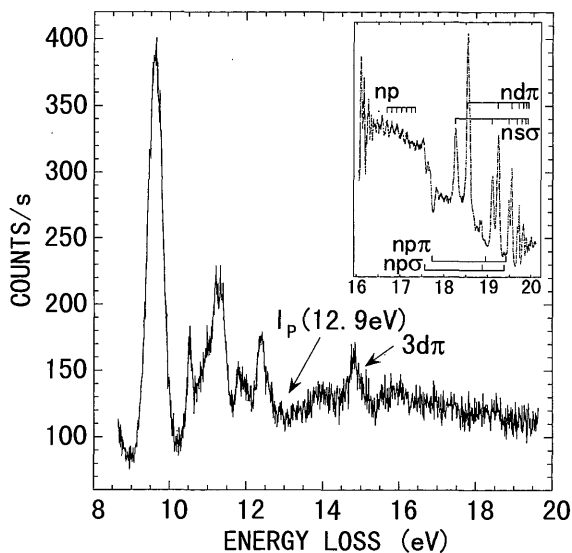
3.4 静電場下におけるコインシデンス測定

実験装置は Fig. 4 と同じである。ここではパルス系は一切用いておらず、散乱電子のシグナルパルスを直接 TPHC のスタート入力に入れた。衝突領域には $6V/cm$ の静電場をかけ、effusive ノズルには衝突領域の電場を乱さないような静電場をかけた。衝突領域にかけられた電場を幾らかでも無視できるように、衝突エネルギーを $200eV$ に上げ、サンプルガスと連続的に衝突させた。イオンのシグナルを TPHC のストップ入力に入れ、この波高分布を MCA (Labo: MCA/PC98BX) で分析しパソコン (EPSON: PC-286V) に取り込んだ。

4. 結果と考察

4.1 電子エネルギーロススペクトル測定

衝突エネルギー $100eV$ で観測した N_2O の EELS を Fig. 5 に示す。これまで当研究室では差動排気されたガスセルを用いて EELS を測定していた⁷⁾。本研究ではこのガスセルを取り外したためにサンプル濃度が低



The details⁸⁾ at 16-20 eV is shown in the insert.

Fig. 5 An electron-energy-loss spectrum of N_2O .

くなり、また衝突領域に電場をかけているため、ガスセルの時ほどの構造がはっきりとしたスペクトルは得られなかった。しかし、コインシデンス測定に影響がない程度のスペクトルを測定することができた。直接イオン化に由来する幅広いバンドが $13eV$ より高いエネルギー領域に観測された。

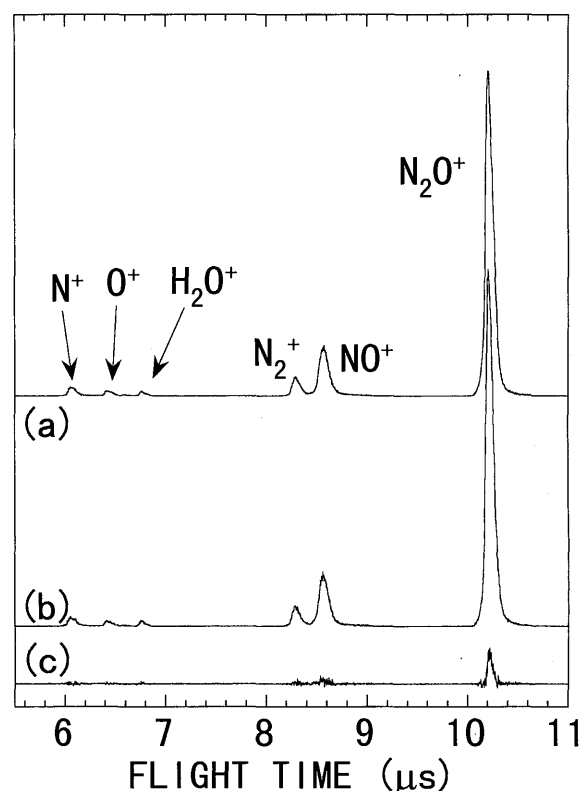
4.2 フラグメントイオンの質量分析

Fig. 6 (a) に N_2O の TOF スペクトルを示す。飛行時間の速い方から、 N^+ 、 O^+ 、 H_2O^+ 、 N_2^+ 、 NO^+ 、 N_2O^+ がはっきりと観測できた。 H_2O^+ は真空装置内の残留ガスに由来するものである。このスペクトルはパルスジェネレーターの周期的なトリガーによりフラグメントイオンを引き込んだもので、様々な状態から生成したすべてのイオンを検出している。

4.3 パルス電場下でのコインシデンス測定

N_2O は超励起状態が顕著に観測されることが知られている。England ら⁹⁾ は EELS に超励起状態のバンドを観測し、また Berkowitz and Eland¹⁰⁾ はイオン化効率曲線に超励起状態のバンドを観測している。

超励起状態のバンドは $14.8eV$ に大きくはっきり現れており (Fig. 5)、この他にも $15.56eV$ 、 $18.55eV$ に



(a) TOF spectrum observed with periodic pulses.

(b) TOF spectrum of ions correlating with electrons of a loss energy of $18.55eV$.

(c) Coincidence (SEFICO) spectrum obtained subtracting (a) from (b).

Fig. 6 TOF and SEFICO spectra of N_2O by electron impact at $100eV$.

Table 1 Branching ratios of fragment ions obtained from SEFICO measurements by electron impact on N_2O .

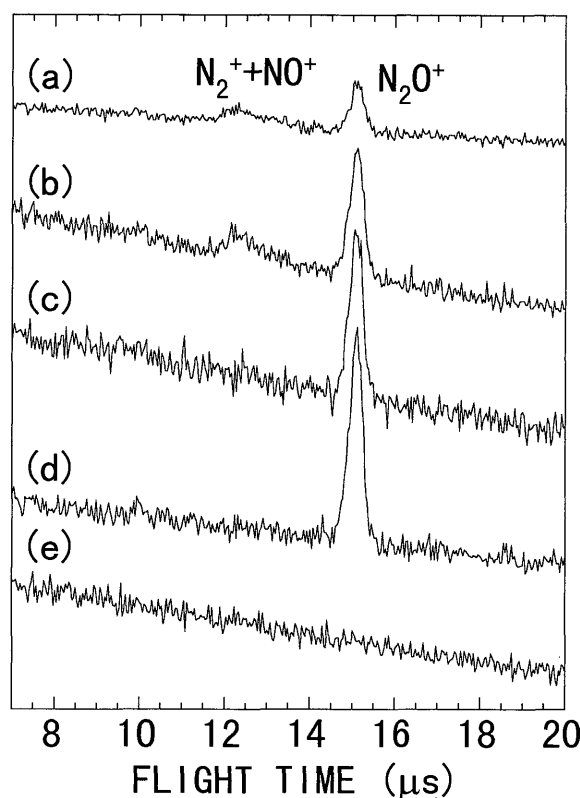
Loss Energy (eV)	N_2O^+	NO^+	N_2^+	O^+	N^+
14.83(3d π)	82.2 \pm 4	17.8 \pm 3	—	—	—
14.83 ^{a)}	>99	<1	—	—	—
18.5(3d π)	81.6 \pm 3	13.5 \pm 1	4.7 \pm 2	0.2 \pm 0.5	—
TOF	77.1 \pm 1	14.9 \pm 0.5	4.6 \pm 0.5	1.1 \pm 0.5	2.3 \pm 0.2

a) From ref. 10.

超励起状態のバンドが確認されている⁸⁾。 N_2O の解離性イオン化で生じる NO^+ 、 O^+ 、 N_2^+ 、 N^+ のしきい値はそれぞれ14.19、15.29、17.25、19.46 eVである¹⁰⁾。これらのエネルギー間の超励起状態のバンドに観測する散乱電子のエネルギーをあわせてコインシデンス測定を行なった。

18.55eVの超励起状態に対応する散乱電子とフラグメントイオンとのコインシデンス測定により得られたスペクトルが**Fig. 6 (b)**である。このコインシデンス TOF スペクトルには、直接イオン化放出電子と相関のあるイオンや、散乱電子とは無関係で引き込みのパルス電場と同期したコインシデンスシグナルが含まれている(大部分は後者である)。このコインシデンス TOF スペクトル [**Fig. 6 (b)**] から TOF スペクトル [**Fig. 6 (a)**] を差し引いたものが真のコインシデンスシグナルとなる。18.55eV以下では N^+ は生成しないので¹⁰⁾、 N^+ のバンドを面積で規格化し差し引いたものが**Fig. 6 (c)**である。その生成分岐比は $N_2O^+ : NO^+ : N_2^+ : O^+ = 81.6 : 13.5 : 4.7 : 0.2$ であった。また、電子エネルギーロスが14.83eVの散乱電子とフラグメントイオンのコインシデンス TOF スペクトルでは、 N^+ から H_2O^+ の領域で規格化し同様にスペクトルの差をとった。このとき $N_2O^+ : NO^+ = 82.2 : 17.8$ であった。これらの結果と TOF スペクトル [**Fig. 6 (a)**] のバンドの面積比をしきい光電子—光イオンコインシデンス (TPEPICO) 測定の結果¹⁰⁾と合わせて**Table 1**に示す。14.83eVの超励起状態から生成するフラグメントイオンの生成分岐比を比較してみると、TPEPICO 測定の結果では親イオンが大部分を占めているが、今回の測定では NO^+ も多く観測された。自動イオン化放出電子は、運動エネルギーが0のものだけではなく数eVのエネルギーを持ったものまで分布しており、しきい光電子はその一部を観測しているだけなので、今回の結果との違いが生じたものと考えられる。

すべてのフラグメントイオンが生じる19.46eV以上のエネルギー領域でもコインシデンス測定を行ってみた。このとき、コインシデンス測定の前後的で残留ガス由来の OH^+ と H_2O^+ の TOF スペクトル強度比が



(a) 22.0eV, (b) 18.56eV, (c) 15.56eV, (d) 14.83eV, and (e) 12.0eV.

Fig. 7 SEFICO spectra of N_2O by electron impact at 200eV under a static electric field.

変わっていなかったため、これらを規格化に用いてコインシデンス TOF スペクトルから TOF スペクトルを差し引いた。その結果は TOF の結果とほぼ同じ値となった。このことは次の様に説明できる。**Fig. 5**の I_p より高エネルギー側の幅広いバンドは直接イオン化に由来するものである。 N_2O 分子はこの直接イオン化のバンドに対して超励起状態がはっきりと現れるのが特徴である。従って超励起状態のバンドがはっきりと現れる領域でのコインシデンス測定は**Fig. 6 (c)**のようなシグナルを与え、その生成分岐比も TOF スペクトルから得られる生成分岐比と異なっていた。しかし、直接イオン化に由来する散乱電子の寄与が大きくなるとその電子とのコインシデンスで得られたスペクトルは TOF スペクトルと実質的に同じと考

えることができる。これは、超励起状態はその状態を指定する散乱電子を検出するだけで状態選択をすることができるが、直接イオン化の場合には、散乱電子を検出するだけでは状態選択することができないので、TOF スペクトルの結果と同じ値になる。

4.4 静電場下でのコインシデンス測定

EELS 測定では、衝突領域の電場や磁場に影響されるのでその影響を小さくしようと電子銃や引き込みの電場をパルス化して測定を行っていた。ここでは、衝突エネルギーを高くし、低い静電場下での測定を試みた。その結果を Fig. 7 に示す。スペクトルが左上がりになっているのは、測定時のイオンのシグナルが多すぎたために、早い時間に TPHC のストップがかかってしまったからである。積算時間が短く S/N が悪いため N_2^+ と NO^+ の分離は難しいが、Fig. 7 のバンド強度の違いから、解離の始状態が異なるとフラグメントイオンの生成分岐比が明らかに異なっていることがわかる。積算時間をもっと長くすることで S/N もよくなり、 N^+ や O^+ の領域にもはっきりとしたバンドが現れてくるだろう。また、バンドの線型から寿命や並進エネルギーなども見積もることができる。

4.5 試作装置の特徴と限界

光励起では特定の超励起状態へ選択的に励起することは可能である。しかしながら、直接イオン化状態を経由して起こる解離反応が、超励起状態経由で起こる解離反応よりも低い励起エネルギーで起こる場合、後者の解離反応だけを選択的に研究するためには、例えば自動イオン化で放出された電子とフラグメントイオンのコインシデンス測定を行う必要がある。しかし、自動イオン化で放出される電子のエネルギー分布はほとんど知られておらず、直接イオン化で放出された電子が邪魔になるため、このようなコインシデンス測定を行うことは困難である。一方、SEFICO 測定では特定の超励起状態を選択することができ、その状態から生成するフラグメントイオンを観測することにより、解離性自動イオン化過程を詳細に研究することができる。装置の分解能の面では、EELS の分解能が140meV で、TOF の質量分解能が70であり良いとはいえない。

コインシデンス測定では、観測される電子とフラグメントイオンの量のつりあい（例えば、EELS を良くするためにサンプル濃度やビーム電流量を高くすると、フラグメントイオンが増え過ぎるなど）が検出効率に依存してくるので、本装置では今の測定条件で、EELS で約100meV、TOF で約80が限界であろう。

5. おわりに

超励起分子の解離ダイナミクスを観測するために、電子エネルギーロススペクトル測定装置を非弾性散乱電子—フラグメントイオンコインシデンス (SEFICO) 測定装置に改造した。装置が正常に作動するかを N_2O 分子を用いて確認を行なった。その結果、コインシデンス測定ができていたことが確認できた。

現状では、装置の分解能などまだ改善の余地があるが、 N_2O の様に数多くの超励起状態のバンドが現れる分子では1つ1つ状態について測定を行うと、それぞれの状態に対してフラグメントイオンの生成分岐比や解離寿命を決定することができる。

参考文献

- 1) P. Morin, and I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1913 (1986).
- 2) A.A. Wills, A.A. Cafolla, and J. Comer, *J. Phys., B* **24**, 3989 (1991).
- 3) M. Ukai, "Atomic and Molecular Photoionization", eds., by A. Yagishita and T. Sasaki, Universal Academy Press Tokyo, (1996) p. 149.
- 4) 鶴飼正敏, 第36回 分子科学 夏の学校 論文予稿集, 1 (1996).
- 5) A. Matsuo, K. Furuya, and T. Ogawa, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 653 (1998).
- 6) W.C. Wiley and I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150 (1955).
- 7) T. Yoshidome, H. Kawazumi, and T. Ogawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **53**, 185 (1990).
- 8) K. England, T. Reddish, and J. Comer, *Chem. Phys.*, **119**, 435 (1988).
- 9) J. Berkowitz and J.H.D. Eland, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2740 (1977).
- 10) I. Nenner, P.M. Guyon, T. Baer, and T.R. Govers, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6587 (1980).