

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		電子エネルギー損失分光を用いた高温条件下における分子の電子励起過程の研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Electron energy loss spectroscopy study on the electronic excitations in molecules at high temperature			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) ワタナベ	名) ノボル	研究期間 B	2011 ~ 2013 年
	漢字 CB	渡邊	昇	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	Watanabe	Noboru	研究機関名	東北大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東北大学多元物質科学研究所・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>上層大気中やプラズマ環境下における化学反応の正確な理解には、電子衝突や光吸収で誘起される分子内電子励起の詳細な知見が必要となる。これらの環境はしばしば高温条件下にあり、回転・振動励起状態にある分子の電子遷移が重要な役割を果たすことから、本研究では、高速電子衝突実験である電子エネルギー損失分光(EELS)と、温度依存性発現の鍵を握る振電相互作用効果を評価する独自の理論計算法とを組み合わせ、高温条件下にある分子の価電子励起過程を調べる手法の開発を試みた。</p> <p>まずは、大気環境で重要な役割を果たす CO₂を対象に価電子励起を伴う電子衝突過程の散乱断面積を常温下で測定するとともに、振電相互作用効果を取り入れた独自の手法に基づく理論計算を行い、両者の比較などから電子励起における分子振動の影響を調べた。その結果、価電子励起状態とリユードベリ状態という異なる性格を有した励起状態が CO₂ の屈曲振動を介して強く結合したことを、電子散乱断面積の移行運動量依存性から視覚的に捉えることに成功した。これに加え、平衡核配置において双極子遷移禁制な電子励起が、分子振動の影響で近接する許容遷移と同程度の強度を示す特異な現象があることを突き止めている。同様の研究を N₂O などの幾つかの基本的な分子に対して展開し、価電子励起において振電相互作用が果たす役割を系統的に明らかにした。さらに、ここで用いた理論計算法を発展的に用いることで、電子励起確率の温度依存性を予測する手法を開発している。</p> <p>上記研究に加え、高温環境下において電子励起をトリガーとした化学反応の進行を明らかにすることを目的に、電子衝突後の後続解離過程で生じるフラグメントイオンを計測する画像観測型イオン分析器を製作し、EELS 装置に組み込んだ。N₂ を対象とした予備的な実験により、非弾性散乱電子と解離イオンとの同時計測信号を捕らえることに成功し、本新規実験手法の基盤技術を確立することができた。今後、高温分子ビーム源と本手法とを組み合わせ、高温条件下における分子の電子励起とその緩和過程の解明に向けた研究を展開してゆく予定である。</p>					
キーワード FA	振動子強度	EELS	電子励起状態		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Vibronic effects on the low-lying electronic excitations in CO ₂ induced by electron impact							
	著者名 ^{GA}	N. Watanabe <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	The Journal of Chemical Physics					
	ページ ^{GF}	184311-1 ~ 184311-10	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	138 巻
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}		発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

For understanding chemical reactions in the upper atmosphere and plasma environments, detailed knowledge of photo- and electron-impact induced electronic excitations of molecules is required. Considering the fact that many of the molecules in such environments are rotationally and vibrationally excited, we have attempted to develop a method to investigate electronic excitation processes at high temperature using electron energy loss spectroscopy (EELS) in conjunction with our newly-developed theoretical method to evaluate contributions of vibronic effects.

First, we have conducted experimental and theoretical studies on electron-impact induced valence-shell electronic excitations of CO₂, which plays important roles in planetary atmospheres. Experimentally, momentum-transfer-dependent electron scattering cross sections for the low-lying electronic excitations have been derived from electron-energy-loss spectra measured at room temperature. Theoretically, we have calculated the electron scattering cross sections using wave functions at the equation-of-motion coupled-cluster singles and doubles level. In the calculation, vibronic effects have been taken into account using a method developed by us. Comparisons between the experimental and theoretical results for the $1\Delta_u$ and $1\Pi_g$ transitions reveal prominent roles of strong coupling between the associated Rydberg and valence excited states through the bending vibration of CO₂. Furthermore, it has been shown that the incorporation of vibronic effects leads to the remarkable enhancement of the intensity of the $2^1\Pi_g$ transition, being dipole forbidden, and that its optical oscillator value becomes comparable to that for the adjacent $1\Pi_u$ dipole-allowed transition. We have subsequently investigated the influence of vibronic-coupling on electronic excitations in some simple molecules. It has been shown that our theoretical method allows one to predict temperature dependence of electronic excitation probabilities. Furthermore, we have developed a method of coincident detection of inelastically scattered electrons and fragment ions to provide a firm basis for investigating electron-impact induced fragmentation processes under high temperature conditions.