

原子衝突研究協会誌 2005年第2巻第3号

# しよんとつ

Journal of Atomic Collision Research

原子衝突研究協会 2005年5月15日発行  
<http://www.atomiccollision.jp/>

## 目次

解説「電子衝突による多原子分子の振動励起」(市川行和)	... 3
林 眞先生のご逝去を悼む(中村義春)	... 10
「Workshop on Physics with Ultra Slow Antiproton Beams」報告(山崎泰規)	... 11
第12回「原子衝突セミナー」報告(行事委員会)	... 13
第12回「原子衝突セミナー」感想(1)(中野祐司)	... 15
第12回「原子衝突セミナー」感想(2)(山崎優一)	... 15
第25回「若手の会秋の学校」活動報告(田中隆宏)	... 16
ICPEAC 2005の学生参加者への補助金について(中村信行)	... 16
「しょうとつ」原稿募集	... 17
今月のユーザー名とパスワード	... 17

# 原子衝突研究協会賛助会員

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)

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

Institute *of* **Physics**

有限会社 オプティマ

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

Optima Corp.

真空光学株式会社

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

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

株式会社 タツオカ

<http://homepage3.nifty.com/TATSUOKA/>

株式会社 タツオカ

ツジ電子株式会社

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

TSUJICON

株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



株式会社 フジクラ

[http://www.fujikura.co.jp/index\\_j.html](http://www.fujikura.co.jp/index_j.html)



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/>

Labo:

# 解説「電子衝突による多原子分子の振動励起」

市川行和  
Yukikazu Itikawa  
yukitikawa@nifty.com

平成 17 年 3 月 4 日原稿受付

## § 1. 分子の振動励起

分子が原子と違うところは複数の原子核を含むことである。したがって分子では核の間の相対運動が問題となる。すなわち、分子の振動・回転の自由度が生じる。ここでは、分子に電子をぶつけて振動状態を励起することを考える。原子核は電子よりも数千倍から数万倍も重いので、電子を核に直接ぶつけても核は動かない。電子が近付くと、まず分子内の電子の雲が力を受けて歪む。すると電子雲と釣り合っていた核が、その歪みの影響を受けて配置を変える。これが振動励起である。このように考えると、やはり振動励起は起こりにくく、その励起断面積はあまり大きくはないと思われる。しかし必ずしもそうでないことを示すのが本解説の目的の一つである。

振動励起を研究する目的はいろいろあるが、その一つは応用上の重要性である。分子の電子状態の励起あるいはイオン化のしきい値は通常 10 eV 程度のところにある。それ以下のエネルギーをもつ電子は主として振動励起によりエネルギーを失う。すなわち、振動励起は 10 eV 程度以下のエネルギーをもつ電子のエネルギー分布を決定するカギをにぎっている。たとえばプロセスプラズマでは、電子のエネルギー分布（あるいは温度）を決めているもっとも重要な非弾性過程が振動励起である。先に述べたように、振動励起は電子の運動と核の運動の兼ね合いで起こっている。通常分子内の核の運動と電子の運動は分離して扱う（Born-Oppenheimer 近似）。しかし、電子衝突による振動励起では、その扱いが破たんすることがあ

る。このことは、原子物理にとって、大変むづかしいが興味のある問題を提供する。また、振動励起は、同じく分子固有の問題として実用上も理論上も重要な、分子の解離過程と密接なつながりがある（ただし、振動励起と解離は必ずしも同じ機構で起こるわけではない）。

さて本解説では多原子分子の振動励起に話を限る。2原子分子については電子・分子衝突に関する解説や教科書の多くが触れているのであえてここでは述べない[1]。したがって振動励起一般についての話も省略する。多原子分子の特徴は複数の基準振動モードを持つことである（2原子分子ではただ一つ）。分子に含まれる原子核の個数を  $N$  とすると、基準振動の数は

$$n = 3N - 6 \quad (\text{直線分子では } 3N - 5)$$

となる。この内のいくつかは縮退していることが多いが、それにしても  $n > 1$  である。複数のモードの存在は、ものごとを複雑にするが、一方で物理学的に興味ある現象を生み出す。その例を § 4 で紹介する。振動励起には多くの場合共鳴過程が存在するが、モードによってその現れ方は異なる。先に振動励起断面積は小さいことが予想されると書いたが、多原子分子では（共鳴過程でなくても）かなり大きい断面積をもつことがある。図 1 はその例で、 $\text{CF}_4$  と  $\text{SF}_6$  の振動励起断面積を示す。1 eV 以下のところでは、断面積の絶対値が大きだけでなく、他のプロセス（この領域では主として弾性散乱）と比べてもかなり大きい。このように多原子分子の振動励起はいくつかの興味ある特徴をもっており、その一部を以下に紹介する。なお、

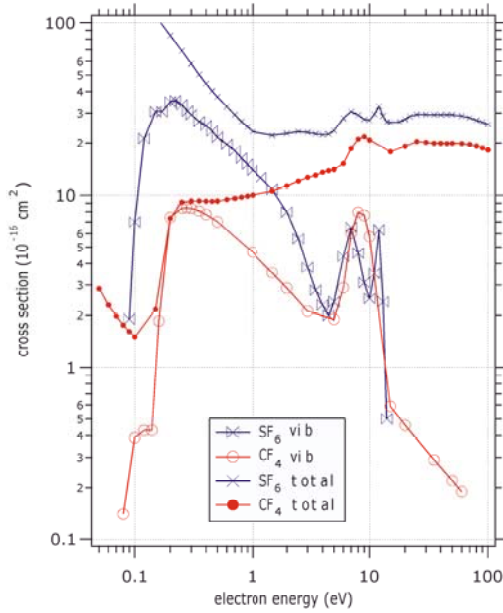


図1 振動励起断面積. Christophorou らの推奨値 [14, 15]. すべてのモードを足したもの. 比較のために同じ文献から全散乱断面積も引用して示す. 両者の差は, 低エネルギーでは弾性散乱, 高エネルギーでは電子状態の励起やイオン化の寄与である.

多原子分子の振動励起一般 (特に, どのような実験データがあるか) について[2], また理論的取り扱い方について[3] は, それぞれ筆者による総説があるのでそれらを参照してほしい.

## §2. 励起の機構

電子と分子の間の相互作用ポテンシャルを  $V$  とする. これは入射電子の座標  $r$  の関数である.  $V$  はまた分子内原子核の配置に依存する. (分子内電子の運動は核の配置によって決まるとする Born-Oppenheimer の枠組みにしたがう.) 分子内での核の相対運動については, 平衡配置からのずれのみを考えることとし, いわゆる基準座標を採用する. これ (3次元ベクトル) を  $\xi_s$  とする. ここで添字  $s$  は振動の基準モードを区別する. なお  $(\xi_1, \xi_2, \dots)$  をまとめて  $\xi$  と書く.  $V$  が核配置 (すなわち  $\xi$ ) に依存することが振動励起を引き起こすものとなる.

相互作用ポテンシャルの主要部分は入射電

子と分子内の電子および核とのクーロン相互作用であり (以下, 特に断らない限り原子単位系を使う),

$$V(r, \xi) = - \int dr' \frac{\rho(r', \xi)}{|r - r'|} \quad (1)$$

のように表せる. ここで  $r'$  は分子内の位置を表し,  $\rho$  はその位置での分子内電荷密度 (電子および原子核の寄与を含む) である. いま, 基底状態にある分子からの励起を考え, 低い励起状態のみを考慮することにする. すると核は平衡配置 ( $\xi=0$ ) からあまり大きくはずれないので, そのまわりで  $V$  をテーラー展開する:

$$V(r, \xi) = V(r, \xi=0) + \sum_s \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_s} \right)_{\xi_s=0} \xi_s \quad (2)$$

この場合,  $V$  の  $\xi$  依存性は右辺第2項で表される. すなわち,

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \xi_s} \right)_{\xi_s=0} \neq 0$$

の場合 (その場合に限り) 振動 (この場合はモード  $s$ ) が励起される. これから分かるように, 振動励起が起こるには  $V$  そのものよりも, その  $\xi$  依存性 (今の場合は1次の微係数) が重要である.

次に  $V$  の  $r$  依存性の角度部分を直交関数で展開する

$$V(r, \xi) = \sum_{\lambda\eta} v_{\lambda\eta}(r, \xi) Y_{\lambda\eta}(\hat{r}) \quad (3)$$

ここでは話を簡単にするために,  $Y$  として球面調和関数を仮定しているが, 実際は分子の対称性を考慮してその一次結合をとったものを使うと見通しが良い[3]. さらに, 入射電子が分子より十分遠くを通る場合を考えよう. すると (1)式から

$$v_{\lambda\eta}(r, \xi) \approx -M_{\lambda\eta}(\xi) r^{-\lambda-1} \quad (4)$$

となることがわかる (ただし,  $\lambda > 0$ ) [3].  $M_{\lambda\eta}(\xi)$  は分子の電気的多極子で表される量であり, 核配置に依存する. (4)式は  $r$  と共にゆっくり減少する, いわゆる長距離相互作用とい

われるものである。入射電子のエネルギーが小さいとこの相互作用の寄与が支配的となる。

### §3. 赤外活性モード

(4)式で表される長距離相互作用の中で、もっとも遠くまで効果のあるのは $\lambda=1$ の項である。これは分子の双極子モーメントと電子の相互作用であり

$$v_{1\eta}(r, \xi) = a_{\eta} \frac{D_{\eta}}{r^2} \quad (5)$$

となる。ここで  $D_{\eta}$  は分子の双極子モーメントである。分子固定の座標系のとり方によっては、双極子の方向が  $z$  軸と一致しないことがあり、その際には  $\eta=0$  以外の成分が現れる。また  $a_{\eta}$  は定数で、(3)式で展開に用いる直交関数のとり方に依存する[3]。ところで、 $r$  が十分大きいと(5)式で表される相互作用は十分小さい。その場合には断面積の計算に摂動論 (Born 近似) が使える。双極子相互作用のみを考慮すると Born 近似の計算は容易にできて、振動励起  $v \rightarrow v'$  に対する微分断面積、積分断面積はそれぞれ

$$q^{\text{Born, dipole}}(v \rightarrow v' | \theta) = \frac{4}{3} \frac{k'}{k} \frac{1}{K^2} \sum_{\eta} |\langle v' | D_{\eta} | v \rangle|^2$$

$$Q^{\text{Born, dipole}}(v \rightarrow v') = \frac{8\pi}{3} \frac{1}{k^2} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \sum_{\eta} |\langle v' | D_{\eta} | v \rangle|^2 \quad (6)$$

となる[3]。ここで  $\theta$  は散乱角、 $k$ 、 $k'$  は衝突前後の電子の波数、 $K$  は衝突に伴う運動量の変化分  $K^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta$  である。右辺の

$$\sum_{\eta} |\langle v' | D_{\eta} | v \rangle|^2$$

は双極子モーメントを振動の波動関数ではさんで核の座標で積分した、いわゆる相互作用行列要素である。(2)式の近似が使える場合には双極子モーメントを核座標  $\xi$  の関数として表し、その平衡配置における勾配がわかれば、(6)式から直ちに振動励起断面積が求められる。

ここで重要なことは、(6)式に表れる相互作用行列要素は光 (この場合は赤外線) の吸収に

表：赤外活性振動モード

分子	振動モード	励起エネルギー (eV)	双極子相互作用行列要素の二乗 ( $10^{-3}$ au)	赤外吸収強度 ( $\text{km mol}^{-1}$ )
H <sub>2</sub> O	$\nu_1$	0.4534	0.0495	2.93
	$\nu_2$	0.1978	2.42	62.5
	$\nu_3$	0.4657	0.686	41.7
CO <sub>2</sub>	$\nu_2$	0.0827	4.43	47.8
	$\nu_3$	0.2912	13.1	498.7
N <sub>2</sub> O	$\nu_1$	0.1593	2.84	59.1
	$\nu_2$	0.0730	0.860	8.20
	$\nu_3$	0.2757	8.03	289
CH <sub>4</sub>	$\nu_3$	0.3743	1.34	65.5
	$\nu_4$	0.1625	1.50	31.8
CF <sub>4</sub>	$\nu_3$	0.1591	45.0	935.3
	$\nu_4$	0.0784	1.20	12.3
SF <sub>6</sub>	$\nu_3$	0.1175	88.7	1361
	$\nu_4$	0.0763	7.4	74

よる振動励起を決めている物理量と同じものであることである。分子の赤外吸収係数は次式で与えられる[4]：

$$A(v' \leftarrow v) = \frac{2\pi\omega}{3c} \sum_{\eta} |\langle v' | D_{\eta} | v \rangle|^2 \quad (7)$$

ここで  $\omega$  は振動数、 $c$  は光速である。 $A \neq 0$  の場合は赤外活性モードと呼ばれているが、その場合には電子衝突励起の断面積が(6)式と(7)式とを使って、簡単に計算できる (もちろん Born 近似が成り立つ範囲で)。このことから  $A$  が大きいモードは一般的に、電子衝突でも振動励起断面積が大きいことが期待される。表にいくつかの例を示したが、CF<sub>4</sub> や SF<sub>6</sub> はそのようになっており、図1の傾向を説明出来る。

それではどのような場合に Born 近似が使えるのだろうか。詳しくは文献[2]をみてほしいが、要約すると次のようになる：

- (1) 赤外活性のモードであること。
- (2) 小さい散乱角 (いわゆる前方散乱) に対する微分断面積。これはいかなる場合にも長距離力が支配的であり、(6)式が使える。図2に例を示す。ただし、どの程度



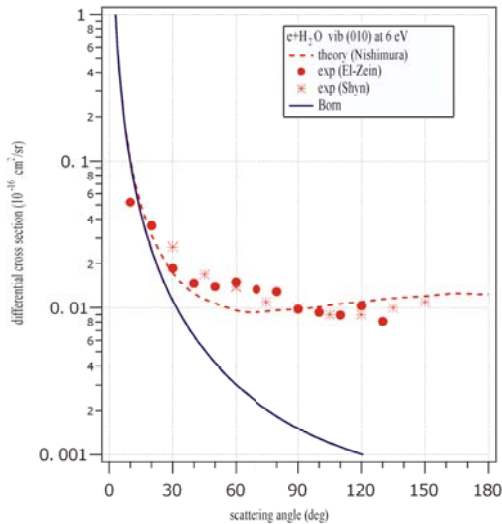


図 2 水の振動励起 (折れ曲がりモード) の微分断面積. Born 近似と比較. 文献[2]参照.

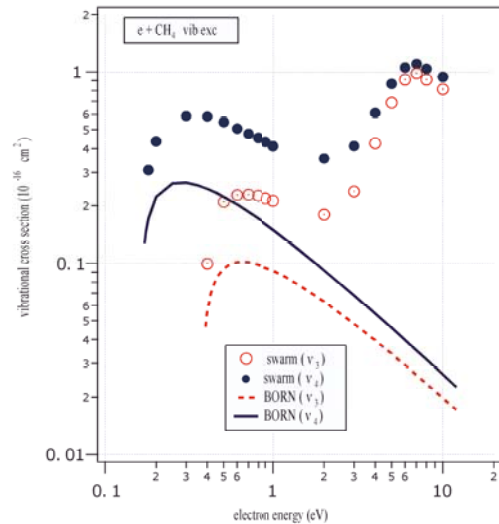


図 3 メタンの振動励起断面積. スウォーム実験の結果と Born 近似の比較. 文献[2]参照..

の散乱角まで有効かは標的分子や衝突エネルギーによって異なり、一概には言えない。

(3) 励起のしきい値付近における積分断面積. 散乱電子のエネルギーが低いときは主として長距離力が支配的であり、Born 近似が使える。ただしこれはかなり大雑把な話であり、定量的には2倍程度の誤差の範囲で成り立つ。図3に例を示す。なお、次節で述べる「しきい値付近のピーク」がある時は全く成り立たない。

#### § 4. モード依存性

先に述べたように、多原子分子の振動励起の特徴は複数の基準振動モードがあることである。電子衝突による振動励起は一般にこれらのモードによって異なる。たとえば、赤外活性なモードは前節でみたような特徴をもち、それ以外のモードとは異なる様子を示す。また共鳴的な振動励起が起こるときは、分子の対称性が反映されモードによる違いがあらわれる。このことについては以前の総説[2]で述べたのでここではくり返さない。本解説では、モード依存性の別の側面として、最近の研究から二つの話題を紹介する。

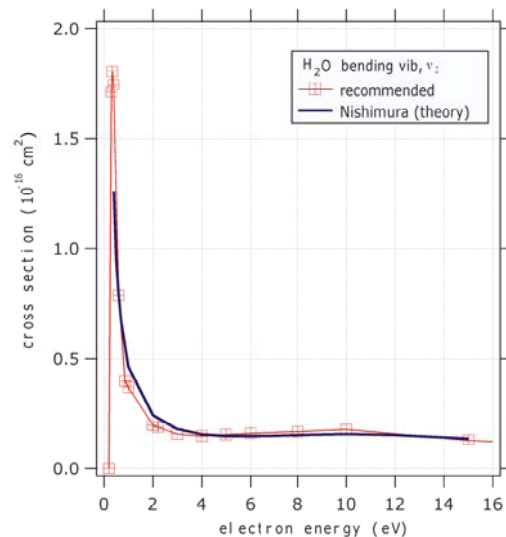


図 4 水の折れ曲がり振動の励起断面積.

#### § 4.1. 水分子の振動励起

筆者等は最近、水分子(気相)と電子の衝突について研究の現状を調査し、現在最良と思われる断面積データのセットを作成した[5]。振動励起断面積についてもいくつかの実験を基に最良値を決めたが、それを図4,5に示す。水には三つの基準振動がある。対称伸縮( $\nu_1$  0.453 eV), 折れ曲がり( $\nu_2$  0.198 eV), 反対称伸縮( $\nu_3$  0.466 eV) 振動である。 $\nu_1$  と  $\nu_3$  はその励起エネルギーがほとんど同じであるため、ビーム実験でそれらを分けて測ることが

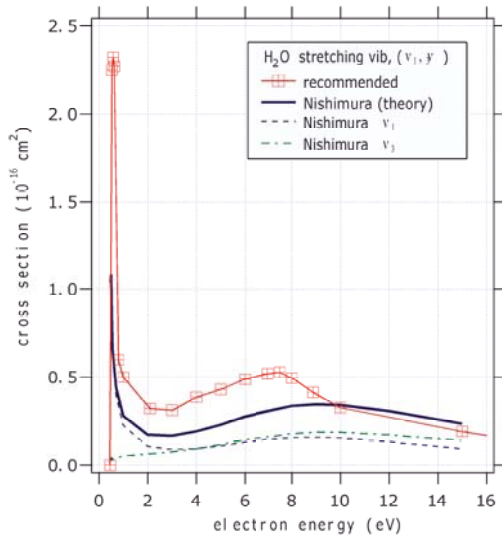


図5 水の伸縮振動の励起断面積.

むづかしく、これまでの実験はそれらを込みにして測った（以下、 $\nu_1, \nu_3$ ）と記す）ものが報告されている。図5もそのようなものである。理論計算はこれまでにいくつかあるが、しきい値から15 eVまで比較的広いエネルギー範囲で積分断面積を求めた Nishimura と Gianturco [6]の最新の結果を図4, 5に示してある。 $\nu_2$ については理論は断面積の最良値を良く再現しているのので、以下（ $\nu_1, \nu_3$ ）について少し詳しくみてみよう。

理論では当然のことながら、 $\nu_1$ と $\nu_3$ を分けて計算出来る。そこでそれぞれの結果も図5には示してある。 $\nu_1$ と $\nu_3$ はしきい値のところで大きく異なる。 $\nu_1$ はしきい値のところで鋭いピークをもつが、 $\nu_3$ は小さい。前者は恐らく次節で述べる「しきい値ピーク」の一種であろう。また、4 eV以上では $\nu_1, \nu_3$ について、ほぼ同じ結果を理論は与えている。しかしどちらも実験値に表れる6–8 eV辺りの幅の広い（おそらく共鳴による）ピークを示していない。ところで、 $\nu_1$ と $\nu_3$ を分けて測定した実験が最近 Allan [7]によってなされた。彼は10 meVの分解能でビーム実験を行い、散乱角 $135^\circ$ のところで微分断面積を求めた。それによると電子エネルギー1.05 eVのところで、 $\nu_1, \nu_3$ の微分断面積はそれぞれ、 $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ を単位として、0.022,

0.005であった。彼は他の角度では測定をしていないので、積分断面積を求めることはできない。一方、Nishimura と Gianturco は積分断面積の結果しか発表していないので、両者を直接比較することはできない。ただ、理論の結果は1 eVのところで、積分断面積として、それぞれ0.2250,  $0.0542 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ となっており、 $\nu_1$ が $\nu_3$ よりかなり大きいという点では実験と同じである。

さらに最近、Makochekanwa ら[8]は1.6–10 eVの範囲で実験を行い、エネルギー分解能はそれほど良くない（38 meV）が $\nu_1$ と $\nu_3$ を分けることができた。それによると7.5 eVを中心として幅の広いピークが観測され、共鳴によるものとして解釈している。ただしそのピークは $\nu_1$ には現れるが $\nu_3$ には見えない。両者の断面積を足したものは従来の実験結果（図5の基になっている）とほぼ一致している。この結果は上記のNishimura と Gianturco の計算と明らかに一致しない。

以上しきい値付近の理論結果（Allanの実験と矛盾しない）と7.5 eV付近の実験結果とを総合して、モード依存性として次のようにいえる。

- (1)  $\nu_1$ にはしきい値付近にピークがあり、また7.5 eV付近に共鳴が現れる
- (2)  $\nu_3$ はしきい値付近でも小さいし、共鳴もない

今後この結果を物理的に理解するための詳細な理論が必要である。

#### §4.2. CO<sub>2</sub> フェルミ共鳴

CO<sub>2</sub>は三つの基準振動をもっているが、そのうちの対称伸縮振動（ $\nu_1$ ）の振動数は折れ曲がり振動（ $\nu_2$ ）の振動数の2倍とほぼ等しい。その結果、この二つのモードは混合して新たに独立な二つのモードができる（ここではそれらを、Allan [9]の論文に従ってFR<sub>I</sub> (0.159 eV), FR<sub>II</sub> (0.172 eV)と名付ける)。これは多原子分子に特有なFermi共鳴（複数の異なる振動モード（高調波も含めて）がポテンシャルの非調和項



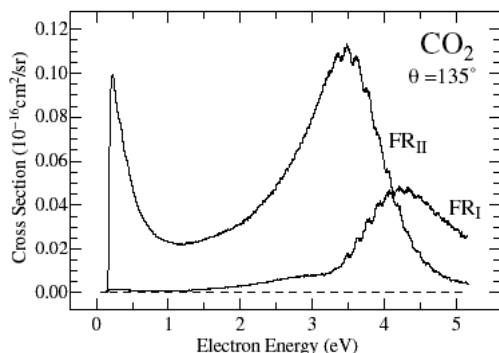


図 6 CO<sub>2</sub> の振動励起微分断面積（散乱角 135 度）. フェルミ共鳴している二つのモード（文献[9]より）.

を通じて結合する）と呼ばれる現象でその典型的なものである. 通常は FR<sub>II</sub> を  $\nu_1$  と呼び, FR<sub>I</sub> を  $2\nu_2$  とすることが多いが, 対応する振動波動関数はそのどちらの性格もほぼ対等に持っている（図 7 参照）.

最近 Allan [9] は高分解能（7 meV）の装置でこのフェルミ共鳴を二つに分けて測ることに成功した. 図 6 は散乱角 135° での微分断面積のエネルギー依存性を示す. これをみると, 二つのモードはかなり異なることがわかる. なおほぼ同時期に Kitajima ら[10] は 1.5 – 30 eV におけるもっと詳細な微分断面積の測定を発表している. CO<sub>2</sub> の振動励起の特徴は 3.8 eV 付近に現れる形状共鳴としきい値付近のピークである. 共鳴については多数の理論的・実験的研究[11]があるので省略してしきい値付近に話を限ることとする.

振動のしきい値付近に鋭いピークがあらわれることは 1975 年ごろ Linder らが一連の極性分子（HCl, HF, HBr）で見い出した. これは多くの研究者の興味をひき, さまざまな可能性が理論的に提案された（初期のころのまとめは Morrison の総説[12]参照）. その多くは分子の双極子と散乱電子の相互作用をその主因とするものである. たとえば, HCl の例で話をしよう. HCl の核間距離  $R$  を大きくしていくと双極子モーメントの大きさが増すが, あるところ（ $R = R_c$ ）以上では電子を束縛して負イオン

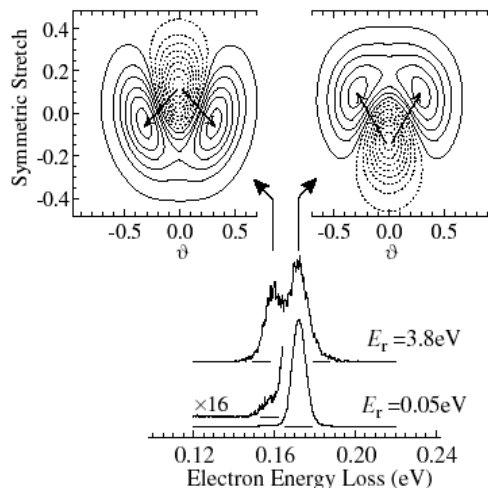


図 7 CO<sub>2</sub> の振動状態 FR<sub>I</sub>（左側）および FR<sub>II</sub>（右側）の波動関数（文献[9]より）. 横軸  $\theta$  は O-C-O 角（単位はラジアン）から  $\pi$  を引いたもの.

（HCl<sup>-</sup>）を作ることができる.  $R = R_c$  より小さいところでは安定な負イオンはできないが, 寿命の有限な負イオンが生じ, 低エネルギー電子の散乱に大きな影響を与える. 結果として振動のしきい値の付近で断面積が大きくなる. この負イオンの寿命は核間距離の関数であり, 振動の振幅に依存する. したがって, 断面積を定量的に評価するには電子の運動と核の運動を同時に解かなくてはならない.

図 6 に表されているしきい値付近のピークも同じように解釈することができる. CO<sub>2</sub> は基底状態では双極子をもたない. しかし折れ曲がると双極子が生じ, O-C-O 角がある値以下になると電子を捕獲して負イオン（CO<sub>2</sub><sup>-</sup>）が生成される. 一方 CO 間の距離を長くするとやがて O 原子に電子が捕まりやはり負イオンができる. 逆に CO<sub>2</sub><sup>-</sup> の状態から O-C-O 角を大きくしたり, CO 間の距離を小さくしていくと, どこかで電子の束縛エネルギーがゼロになり, さらには有限寿命の負イオンが生成される状況がうまれる. それが散乱断面積にピークを作る事情は HCl のときと同じである. ところでフェルミ共鳴で生じた二つのモードを調べてみると（図 7）, FR<sub>II</sub> では O-C-O 角が狭くなったときに CO 間の距離は伸びている. 安定な束縛

状態ができる状況に近い(すなわち, O-C-O 角が狭い, あるいは CO 間の距離が長い)ほど負イオンの寿命は長く散乱断面積は大きくなるであろう.  $FR_{II}$  ではその二つの条件が重なって起こるので, 断面積は大きくなると予想される. 一方,  $FR_I$  では O-C-O 角が狭くなったときに CO 間の距離は縮んでおり束縛状態の効果が相

殺されているので, 断面積はあまり大きくなりません. Vanroose ら[13]はこのようなモデルで理論計算を行いほぼ実験結果を再現することができた. しかし, 実験結果を完全に説明するには, 原子核の2次元的な運動と電子の運動を結合させた非経験的な計算が必要であり, 将来の課題である.

## 参考文献

- [1] 例えば, I. Shimamura and K. Takayanagi, *Electron-Molecule Collisions* (Plenum, 1984).
- [2] Y. Itikawa, *J. Phys. B* **37**, R1 (2004).
- [3] Y. Itikawa, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 155 (1997).
- [4] D. M. Bishop and L. M. Cheung, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 119 (1982).
- [5] Y. Itikawa and N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
- [6] T. Nishimura and F. A. Gianturco, *Europhys. Lett.* **65**, 179 (2004).
- [7] M. Allan and O. Moreira, *J. Phys. B* **35**, L37 (2002).
- [8] C. Makochekanwa, R. Kajita, H. Kato, M. Kitajima, H. Cho, M. Kimura, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **122**, 014314 (2005).
- [9] M. Allan: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 033201 (2001).
- [10] M. Kitajima, S. Watanabe, H. Tanaka, M. Takekawa, M. Kimura, and Y. Itikawa, *J. Phys. B* **34**, 1929 (2001).
- [11] 最近のものでは C. W. McCurdy, W. A. Isaacs, H.-D. Meyer, and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **67**, 042708 (2003).
- [12] M. A. Morrison, *Adv. At. Mol. Phys.* **24**, 51 (1988).
- [13] W. Vanroose, Z. Zhang, C. W. McCurdy, and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 053201 (2004).
- [14] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and M. V. V. S. Rao, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**, 1341 (1996).
- [15] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 267 (2000).