原子衝突研究協会誌 2006年第3巻第6号

Journal of Atomic Collision Research



しょうとつ

第3卷第6号

目 次

シリーズ;原子衝突実験の歩み -独断と偏見で選んだ10大(?)実験-	
第6回 振動状態にある分子と電子の衝突(市川行和)	3
時間相関2次元ペニング電子分光法による原子分子衝突電離過程の立体異方性の観測	
(岸本直樹)	7
新しい科学的概念は如何に受容されるか? - "粒子性"と"波動性"の場合	
(松澤通生)	19
大谷俊介氏松尾学術賞受賞(中村信行)	24
	24
HCI 2006 (第13 回島電離イオン物理字国除会議)報告(田沼 筆)	24
原子衝突若手の会第27回秋の学校 開催報告(中野祐司)	25
ECOSS 参加報告(藤田慎也)	27
国際今議発書将局重要に開せるた知らせ(府務)	27
国际云戚光衣尖励ず未に関するわりせい旅游	
編集委員会からのお知らせ(編集委員会)	28
「しょうとつ」原稿募集(編集委員会)	28
今月のユーザー名とパスワード	28

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

真空光学株式会社

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

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

Optima Corp.





ツジ電子株式会社

http://www.tsujicon.jp/



株式会社トヤマ

HTTVXebbcbcrtaffo/DU-

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



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/



シリーズ 原子衝突実験の歩み

一独断と偏見で選んだ10大(?)実験-

第6回 振動励起状態にある分子と電子の衝突

市川行和 yukitikawa@nifty.com

平成18年10月5日原稿受付

1. はじめに

電子衝突実験の多くは基底状態にある原子分 子を標的としている.これは,励起状態にある原 子分子との衝突が面白くないからというわけでは なく,単に実験が困難だからである.現実の世界 には励起状態にある原子分子が多数存在する. 特に外からエネルギーをつぎ込むことによりプラ ズマ状態になっている気体では,励起状態にある 原子分子が絶えず生成されていて,それらと,た とえば,電子との衝突が重要な役割を果たしてい る(はずである).今回取り上げるのは,振動励起 した分子と電子の衝突について興味ある結果を 発見した Allan と Wong の実験である [1].主 題となる衝突過程は水素分子に電子が衝突して 水素原子の負イオンが生成される,解離性電子 付着(以下,DAと略す)

$$e + H_2(v) \rightarrow H + H$$
 (1)

である.ただし標的分子は振動励起している.

著者の二人は前回紹介した Schulz の弟子で, 特に Michael Allan は現在でも電子衝突実験の 第一人者としてスイスで活躍している.

2. 水素分子の解離性付着

DAの研究は古くからなされてきたが、1960年代 後半には負イオンの収量が分子気体の温度に依 存することが知られていた.その原因が振動励起 した分子にあることが示唆され、酸素分子につい ては理論的にも確かめられていた.しかしDAの 断面積が個々の分子の振動状態にどのように依 存するかは定量的に分かっておらず、Allan と Wong はそれを H_2 (および D_2)について実験 的に確かめようとしたのである.彼らは次のような 実験を行った.

まず断面積のエネルギー依存性が振動状態に よって微妙に変わる可能性があるので,エネルギ ー分解能の高い電子ビームを作る.そのためには トロコイダル型エネルギー分析器を用いた(分解 能は 50 meV).イリジウム製の衝突箱を用意し, 気体の温度が空間的に一様になるようにした.負 イオンを高感度で検出するために,四重極型質 量分析器を取り付けた.300 – 1600 K の範囲で 温度を変えて実験したが,図1に 300 K と 1400 K の場合の負イオン収量を示す.300 K では一 つだったピークが,1400 K ではいくつかのピーク が重なった複雑な構造を示している.励起した分 子に対しては,その内部エネルギー分だけDAの しきい値が下がる.しきい値の下がり具合から見て,



図1. 水素気体に電子ビームを入射したときの水素負イ オンの収量。横軸は電子のエネルギー。気体温 度が 300 K と 1400 K の場合を示す(文献 [1] より)。

1400 K のときには v=4 までの寄与があることが 分かる.

各温度における負イオン収量を、その温度にお いて存在する振動状態に対するDA断面積の重 ね合わせでフィットする. 分子の振動状態はボル ツマン分布をしているとし、断面積のエネルギー 依存性は基底状態(300 K の場合)と同じと仮定 した. すなわち断面積のピーク(しきい値のところ にある)の値のみを調節した.得られたピーク値を 図2に示す.H2 の場合, v=4 に対する断面積は v=0 のそれより約40000倍も大きい.実は回転励 起もDAの増加をもたらすが,その影響は振動励 起に比べるとかなり小さい(図2参照).この論文と 同時に Wadehra と Bardsley による理論計算も 発表され [2], 振動励起によるDA断面積の増加 の割合については実験と良く一致する結果を出し た. 図2にはその理論計算の結果も示してある. ただし、これはある種のモデル計算であり、v=0 の結果が実験と合うようにモデルを構築している. (1)の過程は,前回の本稿で述べたものと同様に, 水素分子負イオンの励起状態を経由して起こる 共鳴過程として理解されている.しかし解離が起 こるために原子核の運動が絡んでくるので、断面 積の正確な計算は容易ではない.

3. 水素負イオン源

核融合を目指すプラズマでは1億度以上の温度 を実現する必要がある.そのための加熱法として 有力なのが中性ビーム入射加熱(NBI)である.こ れは高エネルギーの中性水素原子ビームをプラ ズマに打ち込み,そのエネルギーをプラズマに与 えて加熱するものである.水素原子を使うのは核 融合の燃料と同じであるからであり,中性原子ビ ームにするのはプラズマ中の電磁場に邪魔され ずに中まで入っていけるからである.

ところで高速の H ビームを作るには, 通常 H⁺ (水素の正イオン)を加速して気体(水素分子)中 を通すことにより電荷交換衝突で H にする. しか し,電荷交換衝突の断面積は衝突エネルギーが 高くなると低下する. 核融合に必要な 100 keV – 1 MeV では H⁺ \rightarrow H はほとんど起こらない. そ こで考えられたのが, 負イオンを作って加速し, 何 らかの方法(たとえば, 気体水素を通過させる)で 電子を剥ぎ取ることにより高速の H ビームを作る 方法である. これはビームの速度にあまりよらない.



図 2. 水素分子の解離性付着断面積(極大値)の振動・ 回転状態依存性。横軸は内部状態をそのエネルギ ーであらわしたもの。縦軸には基底状態の場合との 比が目盛ってある(文献 [1] より)。

ただし、この方法を使うためには大量の負イオン が要る.前節で述べた電子衝突によるDAを用い れば、H を大量に効率よく生成することが出来 そうである.

水素プラズマ中にH がどれだけできているかを 調べる研究は、DA素過程の研究とは独立に古く から行われてきた. Allan と Wong の論文が出る 少し前に, Bacal らは水素プラズマ中の H⁻の生 成量がその当時知られていた素過程の知識に基 づいて推定される量よりかなり多いことに気がつい た. モデル計算と比べると実験で測定された H の量は100倍も多いことが分かった [3]. その理 由として Bacal らは、振動励起した水素分子で はDA断面積が大きくそれが影響しているのでは ないかと述べている.実は Allan と Wong はこ の話を知っていて,彼らのビーム実験の結果は Bacal らの推論を支持するものであると結論した. その意味で、振動励起した水素分子によるDAの 増大を始めて見つけたのは Bacal らであるという 人たちもいる.

そこで条件の良い水素プラズマを作れば,自然 と大量の H⁻ が得られる可能性があることになる. 前節の研究から分かることは,効率良くH⁻ を生成 するにはできるだけ高い(あるモデル計算によれ ば v=4-12)振動状態にある水素分子を作る必 要がある.しかし電子衝突でいきなり基底状態に ある水素分子を高い励起状態に上げる

$$e + H_2(0) \rightarrow e + H_2(v)$$
(2)

の過程の断面積は小さい.しかし,いったん電子 的励起状態を作るとそれが光を出して基底状態 に戻る際にかなり高い振動状態に移ることが知ら れている

 $e + H_2(X, v) \rightarrow e + H_2(Y, v')$ (3)

 $H_2(Y, v') \rightarrow H_2(X, v'') + hv \qquad (4)$

Y としては $B^{1}\Sigma_{u}^{+}$, $C^{1}\Pi_{u}$ 状態が有効である. ただし(3)が起こるためには電子エネルギーがか なり高く(20 eV 以上)なければならない.前節の 結果からDAが起こるには,電子エネルギーは 5 eV 程度以下でなければばらず,(3)の過程とは 両立しない.そこで考えられたのは,水素気体の 容器を二つに分け,一方で振動励起した分子を 作り,他方でそれから負イオンを生成する方法で ある.この方法はうまくゆき,現在ではかなり効率 良く H ビームを作ることができる [4].

4. 振動励起した分子と電子の衝突

前節で述べた水素負イオン源であるが、いくつ かの理由で実際に使える高速・大強度ビーム(た とえば、ITER(国際熱核融合炉)のためには 1 MeV で 40 A (電流密度で 2 A cm⁻² が必要)) を実現させるにはいたっていない. なお大型加速 器でも H ビームが必要とされており、現在わが 国で建設中のJ-PARCでは前節で述べた2段 階式の H 生成法が採用される予定である.

さてこのような水素負イオン源を作るにはその最 適な条件を決めるためにモデル計算が行われる. その際,振動励起した水素分子と電子や他の粒 子との衝突断面積が必要になる.たとえば,過程 (1)の断面積がさまざまな振動状態について必要 であるが, 今のところ, v=0 以外では, 実験データ は存在しない.一方理論であるが,正しい答えを 得るには電子の運動と核の運動の相関をきちんと 考慮しなければならず,これもなかなかむずかし い. どれだけむずかしいかは, Allan と Wong の 論文が発表されて30年近くたつというのにいまだ に毎年新しい計算が発表されることでもわかる. 図3に Horacek ら [5] による最近の計算の一例 を示す.彼らによれば、回転励起もかなりの効果 があり、振動・回転の効果を合わせると図1の結果 をほぼ説明できるとのことである. ただ, 図1との比 較は間接的で問題もあり,決定的なことはまだ言 えないのが現状である.

振動励起した分子が重要な役割を演ずるのは, N₂ でも同じである.低温の窒素プラズマではかな りの数の振動励起分子が存在して,電子の輸送 現象などに大きな影響を及ぼしている [6].この



図 3. 水素分子の解離性付着断面積の計算値。 Horacek 氏提供による数値をもとに作成したもの。計算の詳細は文献 [5] を参照のこと。

場合も多数のモデル計算がなされているが、いず れも振動励起した分子の関与する衝突過程につ いては理論的に求めた断面積が使われる.何と かして、振動励起した分子 (H_2 でも N_2 でもよ い)と電子(あるいは他の粒子)との衝突について 実験的な情報が得られないものであろうか. Allan と Wong の論文は、現在でも未解決の重要な問 題を提起した画期的な論文なのである.

本稿の執筆に当たっては, J. Horacek 氏に協力 していただいた.

参考文献

[1] M. Allan and S.F. Wong, Phys. Rev. Lett.41,1791 (1978).

[2] J.M. Wadehra and J.N. Bardsley, Phys. Rev. Lett. **41**, 1795 (1978).

[3] E. Nicolopoulou, M. Bacal, and H.J. Doucet, J. Physique **38**, 1399 (1977).

[4] 詳細は次の総説参照 M. Bacal, A. Hatakeyama, and J. Peters, IEEE Trans. Plasma Sci.
33, 1845 (2005).

[5] J. Horacek, M. Cizek, K. Houfek, P. Kolorenc,

and W. Domcke, Phys. Rev. A 70, 052712 (2004).

[6] たとえば, V. Guerra, P.A. Sa, and J. Loureiro,

Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, 125 (2004).

総説

『時間相関2次元ペニング電子分光法による原子分子衝突電離過程の立体異方性の観測』

東北大学大学院理学研究科

岸本 直樹

Naoki KISHIMOTO, Tohoku University

kishi@qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp

平成18年9月28日 原稿受付

1. 序

原子や分子など化学種間の衝突や相互作用を 契機とする化学反応において,反応過程の全て を明らかにした上で生成物分布を定量的に予測 することは、古くから化学者が抱いた夢の一つで あった. 化学反応を原子や分子のポテンシャルエ ネルギー面上での衝突による動力学的過程とし て捉えた場合に、分子レベルでの反応の素過程 を明らかにするには,真空中での単一衝突による 反応生成物のエネルギー分布を,分光法を使っ て調べるアプローチが有効である.気相の原子分 子衝突過程に於いて,空間平均化された実験か ら相互作用に関する情報を得る研究は、これまで に数多く行われてきた.その一方で,分子が関与 する衝突反応においては、分子のどの部分にど のような方向から接近した場合に最も有効に反応 するか,といった「反応の立体異方性」が非常に 重要であると考えられるが、多くの場合、反応の立 体異方性を解明することは決して容易であるとは 言えない.

反応の異方性の観測には,空間分解測定や生成物の散乱測定と衝突エネルギーの分解測定を 組み合わせるなど,多次元分解した原子分子衝 突過程を観測する必要があるが,一般に,多次元 分解による状態選別のために計測効率は著しく 低下する.本研究では,準安定励起原子と分子 の衝突電離過程(ペニングイオン化反応)におけ る衝突エネルギー選別と状態選別を同時に行うこ とで,標的分子のランダムな相対配向条件にも関 わらず,反応の立体異方性を観測することの出来 る高効率な時間相関2次元ペニング電子分光法 を確立した.また,粒子間の相互作用ポテンシャ ルならびに遷移確率の立体異方性を考慮したペ ニングイオン化反応の動力学計算による解析を併 せて行うことで,ペニングイオン化反応に関係する 様々な立体的特性を抽出することを可能にした.

2. ペニング電離過程のダイナミクス

標的種である分子の価電子放出を観測することの出来る励起エネルギー(19.82 eV)を持つ衝突 種・励起へリウム原子(He*2³S)と標的種・分子M の衝突電離過程

 $He^*(2^{3}S) + M \rightarrow He + M^{+} + e^{-}$ (1) は、ペニングイオン化反応 (Penning ionization)[1] として知られており、化学イオン化の代表的な過 程の一つである. このペニングイオン化反応にお ける衝突種と標的種の相互作用ポテンシャルに 関する知見を得るために、衝突種を真空中で一 定方向へ飛行させるビーム法を用いて、ビームの 温度を変化させながら生成したイオンの状態を区



図1. ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性(対数プロット)と相互作用ポテンシャルの関係図

別することなく検出することで全イオン化断面積の 衝突速度(衝突エネルギー)依存性が様々な系に ついて測定された[2]. OlsonはNakamura[3]や Miller[4]が発展させた理論を基礎に, He*(2^{1,3}S)+Ar の全イオン化断面積の強い衝突 エネルギー依存性と相互作用ポテンシャルの関 係について,低い衝突エネルギー(I)での負の依 存性,高い衝突エネルギー(II)でのしの依存性, さらに高い衝突エネルギー(III)での負の依存性を 示した[5]. この3つの衝突エネルギー領域でのイ オン化断面積の振る舞いをまとめたものが図1で あり,(I)ポテンシャルV*(R)の引力部分が支配的 で以下のように表される場合

$$V(R) \propto -R^{-s}$$
 (2)

全イオン化断面積 $\sigma_{\Gamma}(E_c)$ と衝突エネルギー E_c は次のような関係がある.

 $\sigma_{\Gamma}(E_c) \propto E_c^{-2/s}$. (3) (II)の場合にはポテンシャルの斥力部分が支配的 となり、IllenbergerとNiehausによって $\sigma_{\Gamma}(E_c)$ は以下 のようになることが提案された[6]. $\sigma_{\Gamma}(E_c) \propto [\ln (A/E_c)]^2 (E_c/A)^{(b/d)-(1/2)}$ (4) ここで、ポテンシャル $V^*(R)$ とイオン化幅 $\Gamma(R)$ はそ れぞれ次のように表されるとする.

$$V^*(R) = A \exp(-dR), \tag{5}$$

$$T(R) = B \exp(-bR).$$
(6)

式(4)から、 $\log \sigma_{\Gamma}$ - $\log E_c$ プロットの傾きmは、dとbを 用いて概ね以下のように表される.

$$m = (b/d) - (1/2) \tag{7}$$

衝突エネルギーの高い(III)領域では、ポテンシャルに関する係数dが非常に大きくなって傾きmは -1/2に近づく.これは、高速の衝突ほど相互作用時間が短くなることに対応する.

一方,放出された電子の運動エネルギー(E_e)に 着目すると,Čermákが電子分光法によってペニン グイオン化による放出電子(ペニング電子)の観 測を始めて[7]以来,イオン化状態や振動状態の 分布,ペニング電子エネルギーのシフトなどの研 究が数多く行われた[8].ペニング電子分光法 (PIES; Penning Ionization Electron Spectroscopy) で観測される電子運動エネルギーは,図2に示す



図2. N₂のペニングイオン化反応の(a)電子遷移と(b)観測されるスペクトルのエネルギー関係、ならびにイオン化状態 に対応する分子軌道の電子密度図(主な衝突方向を矢印で示している)

ように反応の入口のポテンシャル(V^*)と出口のポ テンシャル(V^+)の差に等しく,

$$E_{\rm e}(R) = V^{*}(R) - V^{+}(R)$$
 (8)

で表され,紫外光電子分光法(UPS; Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)による場合と同様に 各イオン化状態に対応したバンドを観測すること が出来る. PIESとUPSの相対バンド強度分布が大 きく異なることが様々な標的種に対して調べられ, イオン化状態に対応する分子軌道(MO)の空間的 分布や,励起原子のMOへの接近のしやすさが 強く関係していることが示された[8-10].また, PIESで観測された幾つかの有機分子のイオン化 状態の分岐比は,分子表面の外側の電子密度 (EED; Exterior Electron Density)の計算値で比較 的良く再現されることが示された[11,12].

一方, Hotopらは1979年に, 励起原子ビームの 温度を変化させながらペニング電子分光法を適 用することで, イオン化状態の分岐比がビーム温 度に応じて変化することを発表した[13,14]. さらに 交差分子線など相対衝突速度を選別する手法が

発達し[15]、衝突エネルギー分解ペニング電子分 光 法 (CERPIES; Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy)によっ て生成するイオンの分岐比や、ペニング電子エネ ルギースペクトルのバンド幅・ピーク位置の衝突エ ネルギー依存性を測定することが可能になった. 他方,電子分光法によってイオン化状態を選別し ながら、パルス化された励起原子ビームによる飛 行時間スペクトルを測定する速度分解ペニング電 子分光法によって部分イオン化断面積の衝突エ ネルギー依存性(CEDPICS; Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections) が1989年にMitsuke, Ohnoらによって報告された [16]. 全イオン化断面積の衝突エネルギー依存 性では平均化されていた, 個々のイオン化状態に 対応する部分イオン化断面積の衝突エネルギー 依存性は,各イオン化状態固有の傾きを示した [16,17].

He*(2³S)によるペニング電離過程は図3に示す ような電子交換型[18,19]であることが知られてい



図3. ペニングイオン化反応の電子交換型機構

る. この過程では、標的種のMOから衝突種の内 殻1s軌道へ電子が引き抜かれ、同時に2s軌道の 励起電子が真空中に放出されるため,標的種の MOと衝突種の内殻1s軌道の重なりの距離依存性 がイオン化幅*I*(*R*)に非常に重要である.一方, MOの電子密度関数の裾の距離依存性は全ての MOに共通して、分子の第一イオン化エネルギー I_0 で決定され, exp{-2(2 I_0)^{1/2}R}の形で表されること が理論的に知られている[20-22]ため、イオン化幅 の式(6)のb値は標的種の分子ごとに一定の値とな る. それにも関わらず, CEDPICSが各イオン化状 態に固有の異なった傾きを示すのは、式(7)中の 相互作用ポテンシャルに関するパラメーターd値 がMOの分布する衝突方向に応じて異なった値を 取ることに由来する. 言い換えれば, 励起原子と 標的分子の相互作用の異方性がCEDPICSの傾 きに反映していると考えられる[17]. Hotopが励起 原子のビーム温度を変えてイオン化状態の分岐 比の変化として観測したもの[13,14]は、実は各イ オン化状態のCEDPICSの違いを断片的に観測し たものであると言える. 筆者らの研究グループで は,高速回転するチョッパーによるビームの速度 選別と電子分光法によるイオン化状態の選別を 組み合わせてCEDPICSを測定していたが、2つの エネルギー選別法を組み合わせたことによる計測 効率と信頼度の低下が実験上の大きな問題であ った.

3. 時間相関2次元ペニング電子分光法の開発

ペニング電子分光法と励起原子ビームの速度 選別を組み合わせて,相対衝突エネルギーとペ ニング電子エネルギーの2つのパラメーターに対



図4. 高感度2次元ペニング電子分光装置の概略図

してペニング電子スペクトルを2次元化するうえ で、計測効率と信頼度の向上のために様々な改 良が行われてきた[23].装置の概略を図4に示 す.まず、励起原子ビーム源はホローカソードを 用いたノズル放電型とし、電子衝撃による励起より も強度が格段に大きくなった[17,24].この場合 に、ビーム強度は1.6×10¹⁵ atoms sr⁻¹ s⁻¹で、衝突 速度分布は1500-4000 m/s、ビーム温度は610 Kと 見積もられる.最近、衝突エネルギー領域を拡げ るため、ノズルの窒化ホウ素のキャップ部分の周 囲を液体窒素を用いて冷却し、ビーム温度を180 Kまで下げることに成功した[25].そして最終的に は、20-400 meVの衝突エネルギー領域での計測 が可能になった.

励起原子ビームの速度選別法では、チョッパー を用いた飛行時間法に、多数個のスリットを持つ 擬似ランダムチョッパーとアダマール(Hadamard) 変換を利用した時間相関法を適用し、計測効率 を一桁高めた[26].この方法では、時系列(飛行 時間)に関する多重計測(マルチプレックス)化に よって誤差伝播を軽減することが出来るため[27]、 測定効率と信頼度の大幅な向上を達成すること が出来る. すなわち, 擬似ランダムチョッパーのN 個のスリット配列と回転から定まるユニタリー変換 行列Aと飛行時間スペクトルxを用いて, 観測され る変調スペクトルyは

y = Ax (9) で表すことが出来る. Aの逆行列A⁻¹は, Aの転置 行列のスリット部を1, 非スリット部を-1とすることで 得ることが出来る. よって, 飛行時間スペクトルx' は容易に

 $x' = A^{-1}y.$ (10) によって得られる. ここで, アダマール変換行列 A を用いているが, チョッパーのスリット要素は (N+1)/2 個の非スリット(0)と(N-1)/2 個のスリット (1)からなり, N = 2ⁿ - 1 (n > 1)を満たさねばなら ない.本研究では,単位スリット幅 1.2 mm, N = 127 を採用しており,励起原子ビームの透過効率 は 49.6%である.

電子のエネルギー分析に於いては,弱磁場と強磁場による不均一な磁場の電子捕捉・誘導効果(磁気ボトル効果)[28,29]によって,放出された殆ど全ての電子を検出器(MCP)の方向へ導きながら阻止電場によってエネルギー分析することで,



図5. (a)時間相関ビーム変調法と(b)アダマール変換の模式図、ならびに(c)実測2次元ペニング電子スペクトル

従来の静電同心半球型電子エネルギー分析器 に比べて3桁の感度向上を達成した[30].また, 粒子間の衝突エネルギー(*E*_c)と放出される電子 の運動エネルギー(*E*_e)の2パラメーターに関する 2次元電子分光法のために,メモリに2パラメータ ーの関数として検出電子数を記録する多チャンネ ル計測器を用い,2パラメーターの連続関数とし て2次元ペニング電子スペクトルを観測することが 可能になった[31].

図5に、時間相関法の簡単な模式図ならびに観 測した時間相関2次元ペニング電子スペクトルと アダマール変換後の2次元スペクトルを示す.2次 元スペクトルからは、特定の電子エネルギー範囲 を指定した場合には部分イオン化断面積の衝突 エネルギー依存性CEDPICSを、特定の衝突エネ ルギー範囲を指定した場合には、衝突エネルギ ー分解スペクトルCERPIESを得ることが出来る.

4. ペニング電離の立体ダイナミクス計算方法

標的種が分子の場合には,配向や回転を考慮 しながら立体ダイナミクスに関する情報を抽出す る必要がある. 筆者らの研究グループで用いる励 起原子の衝突エネルギー範囲(20-400 meV)で は、ヘリウム原子の物質波は最長1Åであり、衝突 速度が20%の精度で特定できれば位置の不確定 性は0.2 Å程度に過ぎないことから、古典トラジェク トリ法による反応過程のダイナミクス計算[32]を用 いている.また、量子論的取扱いとの比較によっ て古典トラジェクトリ計算の妥当性がIshidaらによ って確認されている[33]. 我々の計算では, 規定 した衝突エネルギーEcと乱数的に発生した衝突 係数bを衝突種の初期条件,室温における Maxwell-Boltzmann速度分布ならびに回転運動 のBoltzmann分布, 乱数的に発生した配向を標的 分子の初期条件として、約104通りの条件につい てイオン化確率P_bを積算し、イオン化断面積を次 式によって求める.

 $\sigma = 2\pi \int_{0}^{\infty} P_{b} \cdot b db$ (11) イオン化確率 P_{b} は、励起原子の生き残り確率 $S_{b}(R)$ $S_b(R) = 1 - \int_R^{\infty} P_b(R) dR$ (12) と単位時間あたりの遷移確率 $W(R) (=\Gamma(R)/\hbar)$ から 得ることが出来る.

 $P_b(R) \cdot dR = S_b(R) \cdot W(R) \cdot dt.$ (13) ここで,励起ヘリウムが距離 R_0 の古典的転向点か ら離れていく場合には,式(12)の $\int_a^{\infty} P_b(R) dR$ は

 $\int_{R}^{\infty} P_{b}^{in}(R) dR + \int_{R}^{R_{0}} P_{b}^{out}(R) dR$ のように表される. 励起原子は,反応性の低い希ガス原子から反 応性の高いアルカリ金属原子まで種々の標的原 子との相互作用ポテンシャルにおいて, Li(2²S)と の類似性が知られており[34], Li原子を用いた非 経験的分子軌道法によるモデル計算によって3次 元相互作用ポテンシャルを構築し,古典トラジェク トリ法によってCEDPICSを計算することが出来る. また,反応の出口チャンネルのポテンシャルも得 られれば、CEDPICSのみならず、式(8)から2次元 スペクトルを計算することも可能になる[35].しか し、実際にはLi原子を用いたモデルポテンシャル 上でのトラジェクトリ計算から実測と良く一致する 結果を得ることは難しい. これは, Li原子との近似 が成立する精度や電子相関効果を十分に取り込 むことの困難さに起因していると考えられる.ま た, 衝突種の励起原子が標的分子に接近する方 向に応じて、その問題の程度が均一ではなく異方 性があるために、精度の向上は容易ではない.

筆者らのグループでは、実験結果を利用した半 経験的手法として、計算CEDPICSと実測 CEDPICSの差異を可能な限り小さくするようにLi モデル計算によるポテンシャル V_0 を異方的に補正 する重なり積分補正法[36]を確立し、実測 CEDPICSを再現する相互作用ポテンシャル V_{OE} を求めた.この方法では、補正項をSlater型原子 軌道 χ とj番目の分子軌道 ϕ の重なり積分とし、

 $V^{*}_{OE} = V_{0} - \sum_{j} C_{j} \left| \left\langle \phi_{j} \mid \chi \right\rangle \right|^{2}$ $\chi = \sqrt{\xi^{3} \pi^{-1}} \exp[-\xi r] \qquad (14)$ パラメーター $C_{j} \geq \xi \delta \epsilon$ 実測と計算の誤差を少なくな

パラメーター $C_j \ \xi \xi c$ 実測と計算の誤差を少なくなるように決定する. この補正項によって, He*(2^3 S) と Li(2^2 S)の 2s 軌道のエネルギー準位の違いから 生じる非占有軌道との相互作用の過小評価など を, 軌道間相互作用を通じて補うことが出来る.

イオン化幅 Г(R) (= W(R)・h) は電子ハミルトニア

ン H_{el} と、反応系の波動関数 ϕ_0 と生成系のj番目のイオン化状態の波動関数 ϕ^0 を用いて

 $\Gamma^{(i)} = 2\pi \rho^{(i)} | < \Phi_0 | H_{el} | \Phi^{(i)} > |^2$ (15) のように表される. ここで $\rho^{(i)}$ はイオン終状態の密 度である. 式(15)の行列要素を, 放出電子の軌道 ϕ_c を含む1電子スピン軌道で表すと, クーロン相互 作用と交換相互作用を反映した2電子積分が得ら れる.

 $< \Phi_0 |H_{\rm el}| \Phi^{(j)} >$

 $\approx \langle \psi_{2s}(1)\phi_{j}(2)|r_{12}|\psi_{1s}(1)\phi_{\varepsilon}(2)\rangle$

-<ψ_{2s}(1) φ(2)|r₁₂⁻¹| φ_c(1) ψ_{1s}(2)> (16) 式(16)の第1項はHe*(2³S)に対しては0となり,第2 項のみが残る.この2電子積分から主に反応の異 方性を決定しているHe*(2³S)の1s軌道 ψ_{1s}と標的 分子の分子軌道 φの重なり積分と係数Kを用いた 次式

 $\Gamma^{(0)} \approx K^{(0)} | < \phi | \psi_{1s} > |^2$ (17) が得られ、生き残り因子 S_b を考慮に入れたトラジェ クトリ計算によって部分イオン化断面積 $\sigma^{(0)}$ の衝突 エネルギー依存性を計算することが出来る.ま た、後述するように、この式に基づいてイオン化反 応の1電子軌道 (Dyson軌道) や放出電子の角度 分布に関する計算を行うことが出来る.

5.2次元ペニング電子分光法による衝突電離過 程の立体異方性



図6. He*(2³S) + (N₂, CO)の実測および古典トラジェクトリ計算による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPCIS)、ならびに相互作用ポテンシャル等高線図。断面積の絶対値の見積もりは、Parrら(J. Chem. Phys. 69,1613(1978))の全イオン化断面積の測定結果を用いた。



図7. 古典トラジェクトリ計算によるHe*(2³S) + N₂の反 応確率マップ

準安定励起原子He*(2³S)原子の励起エネルギ ー(19.82eV)で電離可能な電子状態を選別し、対 応するバンドの強度(部分イオン化断面積)や形 状の衝突エネルギーに対する変化を2次元ペニ ング電子分光法で観測した. 種々の終状態を選 別して観測することは,原子分子の相対配向選別 などを用いずに空間分解した測定を行うことに相 当している.図6にHe*(2^{3} S)によるN₂とCOの CEDPICSと, 重なり積分補正法を用いて決定した He*(2³S)-N₂, COの相互作用ポテンシャルを示す [36]、どちらの分子についても、各イオン化状態に 対応するイオン化断面は衝突エネルギーに対し て正の依存性を示している. これは, He*(2³S)と分 子の相互作用が斥力的であるためである. π軌 道に対応するイオン化状態が σ 軌道に対応する イオン化状態よりもCEDPICSの正の傾きが大きい のは, π軌道が分布する分子軸に垂直な方向で ポテンシャル壁の勾配が緩やかである(式(7)のd 値が小さい)ためと考えられる. さらにCO分子で は、C原子側に主な電子密度を持つ5の軌道とO原 子側に電子密度を持つ4σ軌道に対応する CEDPICSにおいても傾きの違いが観測された. 重なり積分補正法を用いた相互作用ポテンシャ ル面は,実験結果から得られる斥力勾配の特性 を示し、かつ定量的に良く一致したCEDPICSを与 えることが分かる. He*(2³S)による分子のペニング



図8. He*(2³S) + OCS の(a)実測および古典トラジェクトリ計算による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPCIS)、ならびに(b)相互作用ポテンシャル等高線図

電離の機構は電子交換型であり、終状態への遷 移確率は、He*(2³S)の内殻1s軌道と各分子軌道 の重なりに比例するため空間異方性が大きいこと は既に述べた.図7にN2-He*のトラジェクトリ計算 結果から作成した各イオン化状態に対応する反 応確率マップ[37]によって反応の空間異方性を示 す.この図から、相互作用ポテンシャルと分子軌 道の電子密度分布が反応の空間異方性を決定し ていることがよく分かる.

相互作用ポテンシャルが引力的な場合には,式 (3)のように負のCEDPICSを観測することが出来 る. 図8にHe*(2³S)によるOCSのCEDPICSと, 重な り積分補正法を用いて決定した相互作用ポテン シャルを示す[38]. OCSとHe*(2³S)との相互作用 ポテンシャルは、C=O軸の延長方向とC=S軸に垂 直な方向で引力的である.同族元素間でも,周期 の違いを反映して相互作用の優勢な方向が異な っている. 似たような異方性は, C=Oを含む尿素と C=Sを含むチオ尿素などにも見られ[39], C-Fと C-Clの場合も同様であった[40]. 図9(a)には OCS-He*のトラジェクトリ計算結果から作成した8σ 軌道に対応する反応確率マップを衝突エネルギ -20 meVと300 meVについて示す. この図からは 8σ軌道に対応するCEDPICSの負の依存性は分 かりにくいが,式(11)と図9(b)に示した8σ軌道に対 応するオパシチ関数(衝突係数bに対する反応確

率分布)から、衝突エネルギーの低い場合 (20meV)には高い場合(300meV)よりも引力の影 響を受けて衝突係数の大きなトラジェクトリのヘリ ウムが反応しているために、CEDPICSの負の依存 性が大きいことが分かる.

以上のように、電子交換型の反応機構と相互作 用の空間異方性を併せて2次元スペクトルを解析



 図9. 古典トラジェクトリ計算によるHe*(2³S) + OCSの8 σ軌道に対応する(a)反応確率マップ、ならびに(b) オパシチ関数(共に衝突エネルギー20meV と 300meVについて示す)

することで,分子の特定の部位近傍における反応 の立体ダイナミクスや相互作用ポテンシャルの立 体異方性に関する知見を得ると同時に,ポテンシ ャルの3次元的な空間異方性の決定を行うことま でも可能になった.

6.2次元ペニング電子分光法による新たな展開

これまで見てきたように、ペニングイオン化にお ける反応確率は、対応する分子軌道の実空間分 布を敏感に反映している.厳密には、非経験的分 子軌道法による量子化学計算で導入される SCF 軌道は、イオン化反応による軌道緩和や電子相 関効果を含んでいないため、ペニングイオン化反 応で観測する軌道関数と全く同じとは言えない. 中性状態 Y_0^{N} とイオン化状態 Y_j^{N-1} の重なり (< $Y_0^{N}|Y_j^{N-1}$ >)で定義される Dyson 軌道(ϕ_j^{Dyson})は、 電離過程と直接対応させることの出来る1電子軌 道関数であり、電離過程を通じて電子密度関数 $|\phi_j^{Dyson}|^2$ として決定することが可能であると考えら れる. ペニングイオン化反応では,式(15)の波動関数は,

$$\Gamma^{(i)}$$

 $= 2\pi \rho^{(j)} |\langle \Phi_0 | H_{\rm el} | \Phi^{(j)} \rangle|^2$

= $2\pi\rho^{(j)} | < \Psi_0^N \psi_{\text{He}*} | H_{\text{e}} | \Psi_j^{N-1} \psi_{\text{He}} \phi_e > |^2$ (18) のように書き改めることができる. 電子交換の相互 作用を重なり積分として近似しながら,

 $\langle \boldsymbol{\Phi}_0 | \boldsymbol{H}_{\rm el} | \boldsymbol{\Phi}^{(j)} \rangle$

 $\propto \langle \Psi_0^{N} | \Psi_j^{N-1} \psi_{1s} \rangle \langle \psi_{2s} | \phi_{\epsilon} \rangle$ (19) 標的分子の中性状態 Ψ_0^{N} とイオン化状態 Ψ_j^{N-1} の 重なりに注目すると, Dyson 軌道を導入することが 出来る.

 $\langle \Phi_0 | H_{\rm el} | \Phi^{(j)} \rangle$

(b)

 $\propto < \phi_j^{\text{Dyson}} | \psi_{1s} > < \psi_{2s} | \phi_s >$ (20) さらに式(17)にならえば, 励起原子の 1s 軌道と Dyson 軌道の重なりでイオン化幅を近似すること ができる.

 $\Gamma^{(j)} \approx K^{(j)} \left| < \phi_j^{\text{Dyson}} | \psi_{1s} > \right|^2 \tag{21}$

筆者らの研究グループでは、最小基底(minimal basis)を初期値として、実測CEDPICSを参照しながらLCAO(原子軌道による線形結合)係数と原



図10. N₂の様々な波動関数(SCF 軌道、理論 Dyson 軌道、ペニング電子分光による CEDPICS-MO)の(a)電子密度 (log ρ_e⁽ⁱ⁾)の距離依存性、ならびに(b)漸近特性(d(ln ρ_e⁽ⁱ⁾)/dR)の距離依存性

(a)

子軌道指数をを最適化することでCEDPICS-MO を得ることが出来た[41,42]. また, 量子化学計算 プログラムを用いたSCF計算から,138個の縮約ガ ウス型 関数([7s6p2f]CGTO)を用いた Hartree-Fock極限に近いと考えられる軌道(HF)と 交換相関ポテンシャルB3LYPを用いたDFT法に よるKohn-Sham軌道(KS)を対照関数として計算 した. さらに、クラスター展開法と配置間相互作用 法を用いたSAC/SAC-CI計算による中性状態波 動関数とイオン化状態波動関数の重なりから理論 Dyson軌道も計算した[42]. 図10(a)に, N2の3つ のイオン化状態の電子密度の距離依存性 $\rho_e^{(j)}(R)$ を示す. 先に述べたMOの電子密度関数の裾の 距離依存性と分子の第一イオン化エネルギー(あ るいはHOMOの軌道エネルギーε_{HOMO})の関係を 用いて、以下のように表すことが出来る.

$$\rho_e^{\circ}(R) = |\phi_j(R)|^2 \sim \exp(-2\alpha R),$$

$$\alpha = (-2\varepsilon_{\text{HOMO}})^{1/2}$$
(22)

さらに距離について微分することで電子密度関数 の漸近特性

 $d(\ln \rho_e^{(j)})/dR \sim (-2\alpha)$ (23) について,調べることが容易になる.この式(23)に 対応する漸近特性を図10(b)で比較すると,HF軌 道がほぼ一定の値を取るのに対して, SAC/SAC-CI法による理論Dyson軌道も実測を用 いたCEDPICS-MOも,独自の距離依存性を示し ていることが分かった[42].以上のように,ペニン グ電離の衝突エネルギー分解計測は,励起原子 と分子の最近接距離を変化させて観測しているこ とに相当し,励起原子による電子遷移の確率分布 を利用してDyson軌道を提案することが可能にな った.

一方,式(15)の終状態の放出電子の波動関数 に関して部分波展開を行えば,

$$\Gamma^{(j)} \propto \left[\sum_{l} Y_{lm}(\gamma) i^{-l} \exp(i\lambda_{l})\right]^{2} \left| \left\langle \phi_{j} \left| \Psi_{1s} \right\rangle \right|^{2}$$
(24)



図11. (a)実験ならびに計算による He*(2³S) + N₂の角度・衝突エネルギー分解ペニング電子分光の結果、(b) He*ビームベクトルに対する M-He^{*}の角度 η とHe*からの電子放出角度成分 γ によって表される電子放出角 θ (= η + γ)、および(c) 様々な衝突エネルギーにおける N₂の各イオン化状態に対応する He*からの電子放出角度分布

(a)

(i) (D)

角度水に関する部分イオン化幅を次式で近似する ことが出来る.

 $\Gamma^{(j)}(\gamma) = (1 + 2\zeta_j \cos \omega_j \cos \gamma + \zeta_j^2 \cos^2 \gamma) K^{(j)} \left| \left\langle \phi_j \left| \Psi_{1s} \right\rangle \right|^2$ (25)

ここで、s波の強度(p_0)とp波の強度(p_1)の比 ζ_j と位相差 ω_j は以下のように表される.

$$\zeta_j = \frac{p_1}{p_0} \tag{26}$$

$$\omega_j = \lambda_1 - \lambda_0 - \frac{\pi}{2} \tag{27}$$

このようにして設定した部分イオン化幅に関する パラメーターを使ったトラジェクトリ計算結果を,図 11(a)に示すように電子放出角度/衝突エネルギ ー/電子エネルギー分解3次元ペニング電子分 光法で観測した実験結果と比較することで電子放 出角度成分を決定することが出来る[37]. 図11(b) には,ビームベクトルと電子放出角度の関係を, (c)にはN₂の各イオン化状態に対応するHe*から の電子の放出形状を示す. 図7に示したように、 N2のX状態とB状態はどちらもσ軌道からのイオン 化に対応しており,反応する空間位置もよく似て いる. それにも関わらず電子放出分布は少し異な っていて、B状態に対応する分布の方が等方的な 成分が多く混じっている. また, COやC2H2のB状 態においても,他と大きく異なった分布が得られ た[43]. このような電子放出形状は,通常の電子 交換とは違って,標的種の超励起状態からの自 動イオン化過程など,反応機構の特異性を示して いる可能性がある.一方で,これらB状態の CEDPICSは、他の状態と同様に、相互作用の異 方性を反映していると思われるので, 電子交換型 と同じように空間的には非常に局所的に起こる反 応であると考えられる.

7.まとめ

励起原子ビームを用いる利点は,他の電子状態 や荷電粒子を除去することによるビームの純化 と,飛行時間法による衝突速度分解の2つが可能 になる点にある.励起原子ビームと電子分光法の 2つを軸として,時間相関法など様々な改良・効率化と解析を加えて2次元ペニング電子分光法による研究を発展させてきた.この方法によると,分子の配向や配列を制御することなく,分子軌道(電子遷移確率)の異方的分布を利用することで原子分子衝突過程の立体異方性・立体ダイナミクスに関する情報を得ることが出来る.新たな展開として,分子軌道と放出電子分布というペニング電離に関わる2つの重要な関数を,2次元ペニング電子分光法を使って決定するテーマが進行中である.

また最近では、励起原子衝突電子分光法の持 つ立体選択性を利用し、固体表面に吸着させた 標的分子の電離による放出電子を観測することで 表面最上層と励起原子の立体反応ダイナミクスを 研究する準備が整い、新たな結果が出始めてい る.気相で動き回る分子も、固体表面にトラップさ れている分子も、励起原子というアトミックプローブ を使った衝突電離過程を多次元分解計測するこ とによって埋もれている情報を抽出し、現象の因 果関係を解析することで、相互作用の立体異方 性を観測することが出来ることになり、今後の展開 もまた、極めて興味深い.

謝辞

本研究は、東北大学大学院理学研究科化学専 攻の大野公一教授との共同研究であり、研究室 の多数の学生や博士研究員の協力で得られた成 果であることを明記し、感謝の意を表したく思いま す.特に最近の成果は、日本学術振興会特別研 究員の山崎優一氏、堀尾琢哉氏、前田理氏、外 国人特別研究員のAndriy Borodin博士らの協力 で得られたものです.また、本研究の多くは文部 科学省科学研究費補助金の援助を受けて進めて きました.

参考文献

[1] F. M. Penning, Naturwissenschaften **15**, 818(1927).

[2] A. Niehaus, Adv. Chem. Phys. **45**, 399(1981), and references cited therein.

[3] H. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 26, 1473(1969).

- [4] W. H. Miller, Chem. Phys. Lett. 4, 627(1970).
- [5] R. E. Olson, Phys. Rev. A 6, 1025(1972).

[6] E. Illenberger and A. Niehaus, Z. Phys. B **20**, 3590(1975).

[7] V. Čermák, J. Chem. Phys. 44, 3781(1966).

[8] A. J. Yencha, in *Electron Spectroscopy –Theory, Techniques, and Applications*, edited by C. R. Brundle and A. D. Baker (Academic, New York, 1984), Vol. 5.

[9] H. Hotop and A. Niehaus, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **5**, 415(1970).

[10] D. S. C. Yee, W. B. Stewart, C. A. McDowell, and C. E. Brion, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 377(1975).

[11] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, J. Am. Chem. Soc. **105**, 4555(1983).

[12] K. Ohno and Y. Harada, in *Theoretical Models* of *Chemical Bonding*, edited by Z. B. Maksić (Springer, Berlin, 1991), Part 3, p.199.

[13] H. Hotop, E. Kolb, and J. Lorenzen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **16**, 213(1979).

[14] H. Hotop, in *Electronic and Atomic Collisions*, edited by N. Oda and K. Takayanagi (North-Holland, Amsterdam, 1979).

[15] E. J. Longley, D. C. Dunlavy, M. F. Falcetta,
H. M. Bevsek, and P. E. Siska, J. Phys. Chem. 97, 2097(1993).

[16] K. Mitsuke, T. Takami, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **91**, 1618(1989).

[17] K. Ohno, T. Takami, K. Mitsuke, and T. Ishida,J. Chem. Phys. 94, 2675(1991).

[18] H. Hotop and A. Niehaus, Z. Phys. **228**, 68(1969).

[19] H. Hotop and A. Niehaus, Chem. Phys. Lett. 8, 497(1971).

[20] N.C. Handy, M. T. Marron, and H. J. Silverstone, Phys. Rev. **180**, 45(1969).

[21] M. M. Morrell, R. G. Parr, and M. Levy, J. Chem. Phys. **62**, 549(1975).

[22] J. Katriel and E. R. Davidson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 4403(1980).

[23] K. Ohno, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77, 887(2004).

[24] T. Takami, K. Mitsuke, and K. Ohno, J. Chem.

Phys. 95, 918(1991).

[25] T. Horio, T. Hatamoto, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Chem. Phys. 124, 104308(2006).

[26] N. Kishimoto, J. Aizawa, H. Yamakado, and K. Ohno, J. Phys. Chem. A **101**, 5038(1997).

[27] H. G. Hecht, in *Mathematics in Chemistry. An Introduction to Modern Methods* (Prentice Hall, London, 1990).

[28] T. Hsu and J. L. Hirshfield, Rev. Sci. Instrum. 47, 236 (1976).

[29] G. Beamson, H. Q. Porter, and D. W. Turner, Nature (London) **290**, 555 (1981).

[30] Y. Yamakita, H. Tanaka, R. Maruyama, F. Misaizu, and K. Ohno, Rev. Sci. Instrum. **71**, 3042(2000).

[31] K. Ohno, H. Yamakado, T. Ogawa, and T. Yamata, J. Chem. Phys. **105**, 7536(1996).

[32] T. Ogawa and K. Ohno, J. Chem. Phys. **110**, 3773(1999).

[33] T. Ishida and K. Horime, J. Chem. Phys. **105**, 5380(1996).

[34] H. Haberland, Y. T. Lee, and P. E. Siska, Adv. Chem. Phys. **45**, 487(1981), and references cited therein.

[35] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **117**, 5707(2002).

[36] S. Maeda, M. Yamazaki, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **120**, 781(2004).

[37] Y. Hanzawa, N. Kishimoto, M. Yamazaki, and K. Ohno, Chem. Phys. Lett., **426**, 43(2006).

[38] T. Horio, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Phys. Chem. A, **110**, 11010 (2006).

[39] N. Kishimoto, Y. Osada, and K. Ohno, J. Phys. Chem. A **104**, 1393(2000).

[40] K. Imura, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Phys. Chem. A **105**, 6378(2001).

[41] M. Yamazaki, S. Maeda, and K. Ohno, Chem. Phys. Lett. **391**, 366(2004).

[42] M. Yamazaki, T. Horio, N. Kishimoto, and K. Ohno, submitted for publication.

[43] Y. Hanzawa, N. Kishimoto, M. Yamazaki, and K. Ohno, to be submitted.