

2B17 低速 He* ビーム源を用いた二次元ペニングイオン化電子分光：原子分子間相互作用の立体異方性

(東北大院理) ○堀尾琢哉、山崎優一、前田理、畠本拓郎、岸本直樹、大野公一

【序】近年、原子分子間相互作用ポテンシャルの定量的な評価、さらにその立体異方性に関する議論が数多くなされている。しかし、気相における衝突実験から原子分子間ポテンシャルに関する情報を得る場合、標的分子のランダム配向により得られる情報は空間的に平均化されてしまい、その立体異方性に関する情報を取得することは通常困難である。

我々はこれまでに、気相中で準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ が起こすペニングイオン化反応に着目し、ランダム配向条件下においても、各分子軌道の電子分布の異方性を利用することで、原子分子間相互作用の立体異方性に関する情報を獲得できることを示してきた。本研究では、立体異方性を考慮した非常に弱い原子分子間相互作用における粒子間ポテンシャルの評価、およびそのポテンシャル面上での立体反応ダイナミクスの解明を目的とし、これまで励起原子ビームの強度不足で実験が困難であった低衝突エネルギー領域 ($E_c < 50 \text{ meV}$) におけるペニング部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections: CEDPICS) の測定を新たに開始した。

【実験手法】本研究では高強度の低速 He^* ビームを生成させるため、図 1 に示すような液体窒素冷却型の放電ノズルを新たに製作した。カソード電極には中空円筒状に加工したタンタル板(厚さ 0.2 mm)を用い接地されたスキマーとの間で He ガス(純度 >99.9999 %)を放電させ He^* ビームを得た。ノズル先端には耐熱性の高い窒化ホウ素(BN)を用い、その周囲は螺旋状に巻かれた銅パイプにより覆われている。

この銅パイプに液体窒素を循環させて放電することで低速 He^* ビームを生成させ、メカニカルチョッパーによりパルス化した後、標的分子と反応させた。衝突エネルギー E_c の選別は飛行時間法により行った。さらに電子エネルギー E_e の分析には磁気ボトル - 阻止電場型の高感度電子エネルギー分析器を用い、低衝突エネルギー領域 ($E_c < 50 \text{ meV}$) における信号強度不足を改善した。

【結果と考察】まず始めに標的分子として、励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と比較的弱い相互

作用を示す不飽和炭化水素アセチレン C_2H_2 およびエチレン C_2H_4 を選び、上述の衝突エネルギー領域を含めた広いエネルギー範囲での CEDPICS の測定を行った。図 2 および表 1 に得られた $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{He}^*(2^3\text{S})$ 系の CEDPICS (E_c : 20 - 360 meV) とその傾き m ($\log \sigma$ vs. $\log E_c$) をそれぞれ示す。励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との衝突により生成する三つのイオン化状態 $X^2\Pi_u$, $A^2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_u^+$ は、それぞれ C_2H_2 の分子軌道 $1\pi_u$, $3\sigma_g$, $2\sigma_u$ からの 1 電子イオン化として良く記述できる。まず

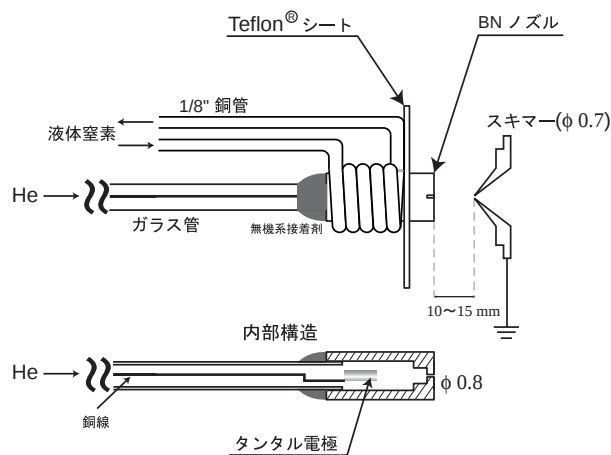


図 1. 液体窒素冷却型放電ノズルの概略図

$X^2\Pi_u$ 状態の CEDPICS は観測した衝突エネルギー範囲 20 - 360 meV において、衝突エネルギーが小さくなるにつれ負の依存性が強くなることが明らかとなった。これは $1\pi_u$ 軌道が広がる分子軸垂直方向での励起原子との引力的相互作用を反映しており、理論計算からも同領域に約 60 meV の引力井戸が存在することと矛盾しない [1]。一方 $A^2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_u^+$ 状態については $X^2\Pi_u$ 状態の CEDPICS とは異なり、 $E_c > 100$ meV の比較的高い衝突エネルギー領域では正の依存性を示しているのに対し、 $E_c < 50$ meV の低衝突エネルギー領域では逆に負の依存性を示す CEDPICS が得られた。高衝突エネルギー領域($E_c > 100$ meV)での正の傾きは、 $3\sigma_g$, $2\sigma_u$ 軌道が広がる分子軸方向での斥力的相互作用を反映している。それに対し本研究で明らかとなった低衝突エネルギー領域($E_c < 50$ meV)での負の衝突エネルギー依存性は $A^2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_u^+$ 状態に対応する $3\sigma_g$, $2\sigma_u$ 軌道が広がる領域において、分子軸垂直方向の引力井戸(約 60 meV)に比べて非常に浅い引力井戸が存在することを示している。

図 3 に $C_2H_2 + He^*(2^3S)$ 系の比較として C_2H_4 の CEDPICS を示す。 $C_2H_2 + He^*(2^3S)$ 系と同様に、 C_2H_4 の分子軌道 σ_{CH} からの一電子イオン化に対応するイオン化状態 $^2B_{3u}$, および $^2B_{2g}$ の CEDPICS においても、 $E_c < 50$ meV の低衝突エネルギー領域で負の依存性を示す CEDPICS が観測され、分子面内における非常に弱い引力井戸の存在を示唆する結果となった。

以上より、これまで実験データの不足により困難であった弱い引力的相互作用の定量的議論、およびそれを含めた立体反応ダイナミクスの詳細な検討が本研究において可能となった。講演では上記実験結果と併せて、軌道間相互作用を考慮した重なり積分展開法[1]による理論計算(相互作用ポテンシャルの最適化)についても報告する。

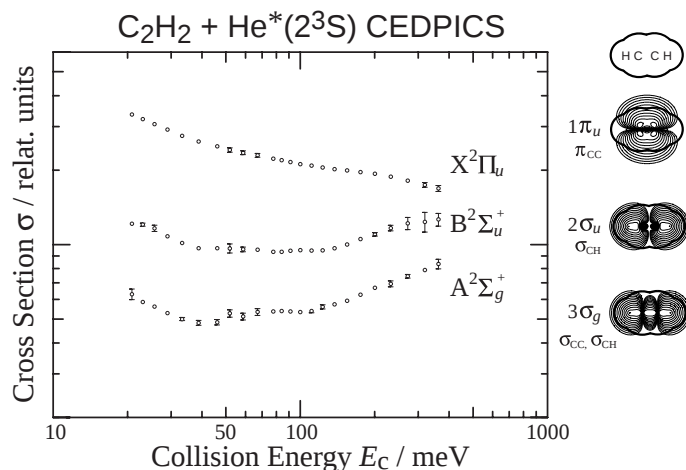


図 2. $C_2H_2 + He^*(2^3S)$ 系の CEDPICS と対応する分子軌道の電子密度等高線図

表 1. $C_2H_2 + He^*(2^3S)$ 系 CEDPICS の傾き m ($\log\sigma$ vs. $\log E_c$)

Ionic state	m		
	E_c : 20-50 meV	E_c : 50-100 meV	E_c : 100-320 meV
$X^2\Pi_u$	-0.38	-0.20	-0.16
$A^2\Sigma_g^+$	-0.34	0.05	0.35
$B^2\Sigma_u^+$	-0.34	-0.03	0.27

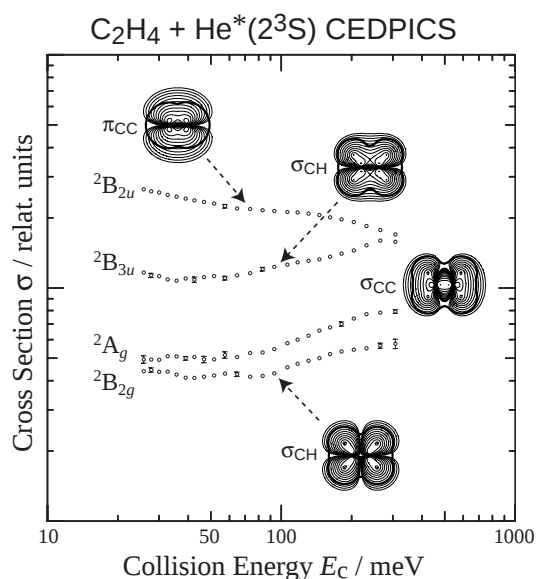


図 3. $C_2H_4 + He^*(2^3S)$ 系の CEDPICS と対応する分子軌道の電子密度等高線図