

### 3P066 3次元ペニングイオン化電子分光法による立体反応ダイナミクス： 角度/衝突エネルギー分解電子スペクトル観測の試み

(東北大理・東北大院理) 半澤義紀、岸本直樹、大野公一

【序】我々はこれまでに、準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と分子 $\text{M}$ の衝突イオン化反応(ペニングイオン化反応;  $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + \text{e}^-$ )の立体反応ダイナミクスを、衝突エネルギー $E_c$ と放出電子エネルギー $E_e$ の2次元ペニングイオン化電子分光法(2D-PIES)によって研究してきた。ペニングイオン化反応の遷移確率は、主に標的分子の軌道と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の1s軌道の重なりによって支配されるため、分子軌道の立体的広がりが重要である。分子軌道は、大抵の場合にそれぞれ特徴的な異方的広がりを持つため、各分子軌道に対応するイオン化状態を選別した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)を2D-PIESによって測定することで、相互作用の異方性についての知見を得ることが出来る。一方、放出されるヘリウムの2s電子は、標的分子との相互作用によって $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子が軌跡の偏向を受けることと、電子波動関数に高次の角運動量成分が混じることから、角度分解ペニングイオン化電子分光によって相互作用の異方性と反応過程に関する議論が可能である。本研究では、放出電子の角度分解計測と2D-PIESを組み合わせた3D-PIES計測から得られた反応の立体ダイナミクスについて報告する。

【実験】2D-PIES測定では、ノズル放電型励起原子ビーム源で生成した励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ ビームを飛行時間法によって速度選別しながら、衝突エネルギー $E_c$ と電子エネルギー $E_e$ の2変数に依存する検出電子数を、2パラメーター対応型計測器で積算した。3D-PIES計測では、電子エネルギー分析器を入射ビームに対して回転することで観測した。電子検出角度は入射励起原子ビームのベクトルに対する電子エネルギー分析器方向の角度とした。

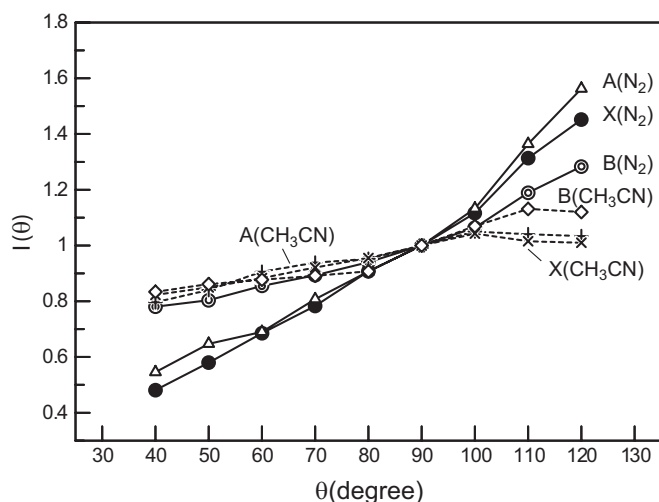
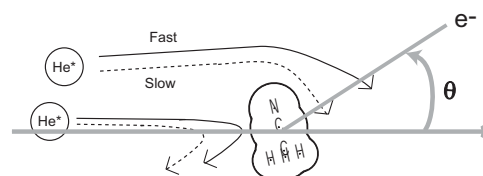


図1 .  $\text{N}_2/\text{He}^*(2^3\text{S})$ と  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ のペニングイオン化電子の角度分布

【結果と考察】図1に、 $\text{N}_2$ と $\text{CH}_3\text{CN}$ のペニングイオン化電子スペクトルのバンド強度の角度依存性を示す。これらは有効衝突体積の角度依存性の補正を行った後、 $90^\circ$ で規格化している。 $\text{N}_2$ と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の間では異方的な斥力的相互作用が働き、衝突径数の小さな直衝突で反応確率が大きいことが知られている<sup>1)</sup>。 $\text{N}_2/\text{He}^*(2^3\text{S})$ のバンド強度の角度依存性は直衝突を反映して、検出角度に対して正の依存性を示している。イオン終状態間の比較で

は、 $B^2\Sigma_u^+$ 状態は他の状態よりも角度依存性が小さい。これは、 $B^2\Sigma_u^+$ 状態のイオン化幅の距離依存性が他の状態に比べて緩やかであることで説明できる。一方、 $\text{CH}_3\text{CN}$ と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との間では、特にCN基近傍で強い引力的相互作用がはたらき、衝突径数の大きな衝突で軌跡が偏向を受けてニトリル基近傍で反応しX, A状態を生成する<sup>2)</sup>。この場合には $\text{CH}_3\text{CN}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ のバンド強度の角度依存性は小さく、 $\theta$ が $90^\circ$ 近傍のところで最大になり、比較的等方的である。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との相互作用が引力的な他の化合物においても、同様の傾向が見られる<sup>3-4)</sup>。

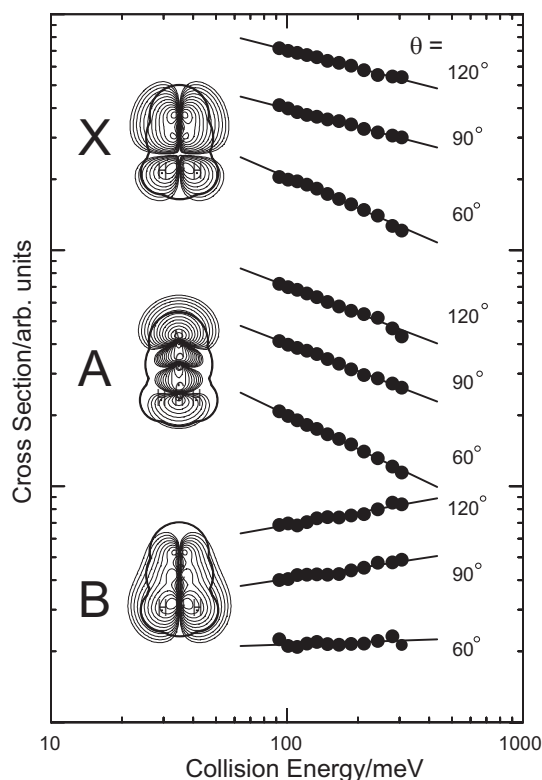


図2 .  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ の角度分解 CEDPICS

図2には、角度 / 衝突エネルギー分解ペニングイオン化電子分光法による $\text{CH}_3\text{CN}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ の角度分解 CEDPICSを示す。この結果によると、X および A 状態において、電子検出角度が小さくなるにつれて CEDPICS の負の傾きが大きくなる。これは、励起原子が分子との引力的相互作用の影響をより強く受けて軌跡が強く偏向されているのが電子検出角度の小さい角度で観測されているためであると考えられる。逆に、電子検出角度の大きな場合には、励起原子は分子に直入射し、反跳方向に電子放出する割合が多くなって CEDPICS は負の傾きが小さくなっていると考えられる。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との相互作用が斥力的なメチル基近傍での反応に対応する B 状態の CEDPICS においても、電子検出角度が  $120^\circ$  の場合には正の CEDPICS (傾き  $m = 0.18$ ) が得られたが、

検出角度が  $60^\circ$  の場合には、引力的影響を受けた  $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の衝突による反応を観測しているために CEDPICS の傾きが小さくなった ( $m = 0.03$ ) と考えられる。

さらに理論計算によるダイナミクスの解析を用いると、反応過程の詳細が明らかになると期待される。

#### 参考文献

- (1) T. Ogawa, K. Ohno, J. Chem. Phys. **110**, 3773 (1999).
- (2) T. Ogawa, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **103**, 9925 (1999).
- (3) K. Mitsuke, K. Kusafuka, K. Ohno, J. Phys. Chem. **93**, 3062 (1989).
- (4) 草深薫, 修士論文 (東京大学) 1988 年.