

1B03

OCS と He*(2³S)の衝突イオン化反応の立体ダイナミクス:広範囲 2次元ペニングイオン化電子分光法による観測とトラジェクトリ解析

(東北大院理) 堀尾琢哉、前田理、山崎優一、岸本直樹、大野公一

【序】粒子間ポテンシャルの異方性は、衝突を契機として起こる反応の立体特異性や溶質-溶媒間相互作用を明らかにする上で重要である。近年、高精度の量子化学計算や半経験的手法を用いて、粒子間ポテンシャルの異方性に関して数多くの研究が行われているが、数 kcal/mol 以下の相互作用エネルギーを定量的に評価し、予測することは困難な場合が多い。また気相衝突実験から、その異方性に関する情報(引力井戸の位置や深さ、および斥力壁の形状など)を得ている例は、異方性の弱い系を除けば非常に少なく、理論計算との比較も十分に行われていない。我々は、これまでに準安定励起原子 He*(2³S)と標的分子 M のペニングイオン化(He*(2³S) + M → He(1¹S) + M_i⁺ + e⁻)に着目し、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 section: CEDPICS)の測定から、粒子間相互作用の異方性に関する情報を実験的に獲得できることを示してきた。さらに最近では古典トラジェクトリ計算で得られる理論 CEDPICS との比較から、He*(2³S) - M 間の立体異方的な相互作用ポテンシャルを求められるようになってきた。しかしながら、従来の実測 CEDPICS の衝突エネルギー E_c の範囲(80 - 350 meV)では、浅い引力井戸(約 50 meV 以下)の位置や大きさを評価することが困難であり、エネルギーの広範囲化が必要であった。本研究では、非対称直線分子であり、酸素(O)および硫黄(S)原子近傍での相互作用の異方性に興味を持たれる OCS 分子の CEDPICS をエネルギー範囲 20 - 350 meV の領域で新たに測定し、既存の実験では明確にすることが不可能であった引力井戸の位置について検証した。

【実験】既報の低温放電ノズル[1]を用いて励起原子 He*ビームを生成させ、メカニカルチョッパーによりビームをパルス化した後、標的分子 OCS(effusive beam)と反応させた。放電条件を変化させることで、平均速度 1300 - 2300 m/s の He*(2³S)ビームを生成させた。 E_c の選別は飛行時間法、電子エネルギー E_e の分析には磁気ボトル - 阻止電場型の分析器を用い、飛行時間および E_e の二変数に対する信号強度を二次元マルチチャンネルスケーラにより積算した。

【計算】He*(2³S) - M 系の相互作用を *ab initio* 計算により直接取り扱う場合、非常に高い励起状態(~20 eV)を取り扱う必要があり、定量的なポテンシャル面を非経験的に構築することは困難である。本研究では、種々の原子との相互作用において He*との類似性が知られている Li 原子に着目し、まず近似的なモデルポテンシャル V_0 を *ab initio* 計算(CCS(D/T) / 6-311+G*)により求めた。さらにこの V_0 に補正項を加え[2]、トラジェクトリ計算を行うことによって、実測 CEDPICS を再現するような相互作用ポテンシャル V^* を求めた。

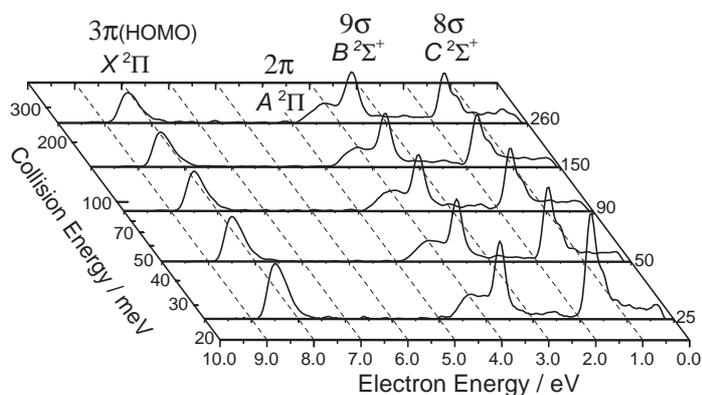


図 1. 衝突エネルギー25, 50, 90, 150, および 260 meV における OCS + He*(2³S)系の PIES

【結果と考察】図 1 に、衝突エネルギー25, 50, 90, 150, および 260 meV における OCS + He*(2³S)系のペニングイオン化電子スペクトル(Penning ionization electron spectrum: PIES)を示す。生成する4つの各イオン化状態 X²Π, A²Π, B²Σ⁺, および C²Σ⁺は、それぞれ OCS の分子軌道 3π(Highest occupied molecular orbital: HOMO), 2π, 9σ, および 8σからのイオン化にほぼ対応する。図 2 に、各イオン化状態に対応する分子軌道の電子密度等高線図とともに、実測の CEDPICS(E_c: 20 - 350 meV)を で示した。HOMO である 3π軌道からのイオン化に対応する X²Πの CEDPICS は、観測した E_c の範囲 20 - 350 meV において、直線的な負の E_c 依存性を示し、また C²Σ⁺は、低エネルギー領域(E_c: 20 - 80 meV)で最も大きな負の E_c 依存性を示している。この実験結果から OCS + He*(2³S)系の相互作用ポテンシャルには、3πおよび 8σ軌道が空間的に広がる領域、すなわち S 原子および O 原子近傍に引力井戸が存在していることが示唆される。興味深いことに、3π軌道は分子軸(O-C-S)に垂直な方向に張り出しているのに対し、8σ軌道は分子軸方向に張り出しており、同族元素において異なる引力井戸の方向が実験から示唆された。図 2 には現在までに得られているトラジェクトリ計算による CEDPICS を実線(-)で示してあり、実測 CEDPICS の特徴をほぼ再現している。

図 3 に、理論 CEDPICS の計算に用いた V*の(a)酸素(O)原子近傍、および(b)硫黄(S)原子近傍における相互作用ポテンシャル曲線を示した。O 原子近傍および S 原子近傍において、引力井戸の方向に違いがあり、O 原子側では分子軸方向、S 原子側では分子軸外の方に引力井戸が存在することわかる。以上から、衝突エネルギーの広範囲化(20 - 350 meV)により、これまで困難であった浅い引力井戸(-50 meV 以下)の大きさおよび位置を評価することが可能になった。

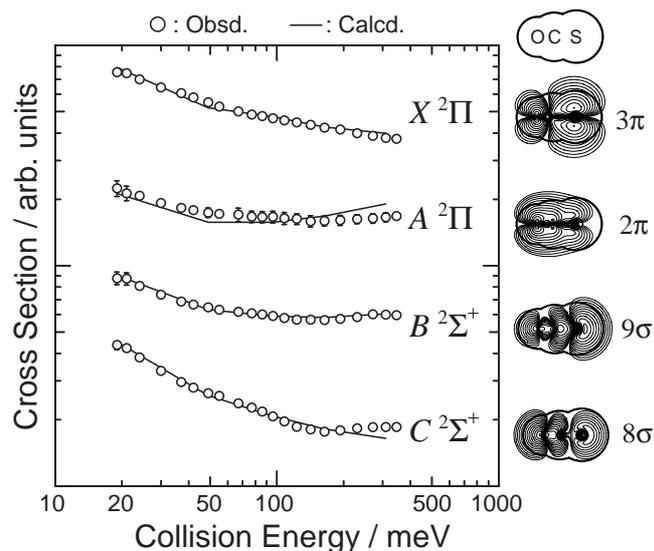


図 2. OCS + He*(2³S)系の CEDPICS(○:実験 / -:トラジェクトリ計算)と対応する分子軌道の電子密度等高線図

[1] T. Horio, T. Hatamoto, N. Kishimoto, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **379**, 242 (2004).

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

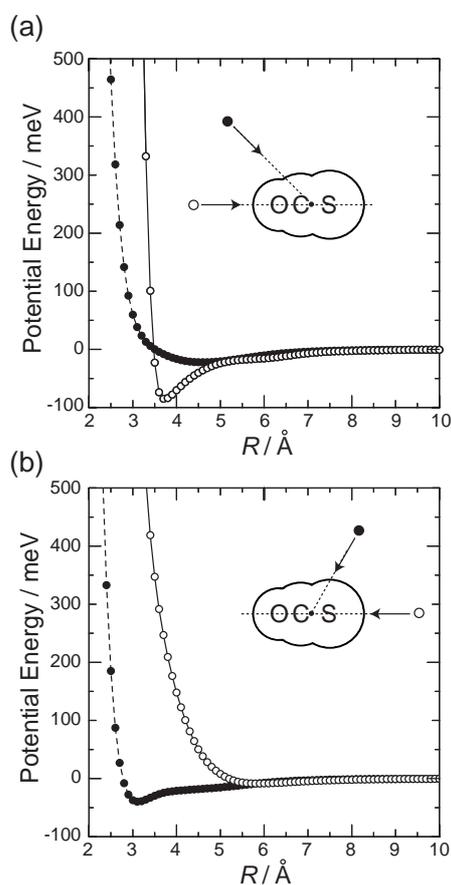


図 3. (a)酸素(O)原子近傍、および(b)硫黄原子(S)近傍における OCS + He*(2³S)系の相互作用ポテンシャル曲線。R は OCS 分子の重心と励起原子の距離。