

(東北大院理) 岸本 直樹, 半澤 義紀, 山崎 優一, 大野 公一

【序】衝突反応に関係するさまざまなパラメーターを選別しながら反応過程を観測し解析することで、化学反応を定量的に予測するために重要な情報が得られるようになると考えられる。

準安定励起原子 He^* と分子 M の衝突イオン化反応(ペニングイオン化反応; $\text{He}^* + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + \text{e}^-$)の入口・出口チャンネルにおいて、重要なパラメーターであるエネルギー(E)に関しては、入口チャンネル(衝突エネルギー、 E_c)と出口チャンネル(電子運動エネルギー、 E_e)でそれぞれ飛行時間法と電子エネルギー分析法によって決定され、2次元ペニングイオン化電子分光法(2D-PIES)として我々の研究グループで観測してきた。もう一つの重要なパラメーターである角度(θ)に関して、入口チャンネルの He^* と分子 M の衝突相対配向角(θ_c)は、イオン化状態に対応する分子軌道の空間分布からおおよそ決定することができ、反応の立体ダイナミクスや相互作用の異方性を議論するのに用いられてきた。ところが、出口チャンネルの電子の放出角(θ_e)は励起原子 He^* ビームの入射方向に対して角度分解計測法を用いることで決定できるが、反応の立体ダイナミクスと放出電子の軌道関数が関係しているために電子放出角度依存性の解析は容易ではなかった。本研究では、衝突イオン化反応の3パラメーター(E_c, E_e, θ_e)を分解計測し、その結果を解析することを試みたので報告する。

【方法】ノズル放電型励起原子ビーム源で生成した励起原子 He^* ビームを飛行時間法によって速度選別しながら、さらに電子エネルギー分析器と角度分解型衝突セルを He^* ビームの入射ベクトルに対して $40^\circ < \theta_e < 140^\circ$ の範囲で回転することで、実験室系で3パラメーター(E_c, E_e, θ_e)の分解計測を行った。

相互作用ポテンシャル計算は、原子や分子との相互作用において $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と類似性が知られている Li 原子を用いたab initio分子軌道法によるモデル計算から、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)を古典トラジェクトリ法によって計算しながら最適化を行った。電子放出角度分布は、古典トラジェクトリ法による反応確率の計算に、放出電子の分布関数を組み合わせて計算することができる¹⁾。

【結果と考察】まず、図1(a,b)に $\text{Ar}/\text{He}^*(2^{1,3}\text{S})$ の衝突エネルギー分解ペニングイオン化断面積の角度依存性を示す。 $\text{Ar}/\text{He}^*(2^1\text{S})$ は、 $\text{Ar}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ の場合よりも電子放出角度依存性が小さいことが既に知られている²⁾。本研究から、 $\text{Ar}/\text{He}^*(2^{1,3}\text{S})$ のイオン化断面積の角度依存性が衝突エネルギーに対して大きく変化しないことが分かった。一方、図2に $\text{CH}_3\text{CN}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ の衝突エネルギー分解ペニングイオン化断面積の角度依存性を示す。 $\text{Ar}/\text{He}^*(2^{1,3}\text{S})$ の相互作用ポテンシャルが斥力的なのに対して、 CH_3CN と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の相互作用ポテンシャルはニトリル基近傍で引力的であることが知られている。 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{He}^*(2^3\text{S})$ の衝突エネルギー分解ペニングイオン化部分断面積の角度依存性は、 $\text{Ar}/\text{He}^*(2^1\text{S})$ の場合(図1(a))と同様に等方的であるが、特に電子放出角度(θ_e)の小さいときに低衝突エネルギーで断面積が大きくなった。

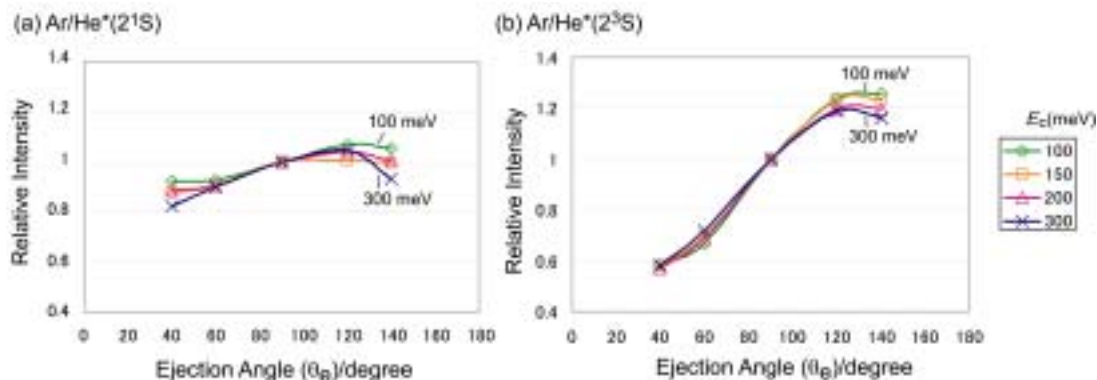


図1 . (a)Ar/He*(2¹S)および(b)Ar/He*(2³S)の衝突エネルギー分解ペンギンイオン化断面積の角度依存性

CH₃CN/He*(2³S)のように相互作用が強い場合には、分子Mの軌道と励起電子との反発を小さくするためHe*の2s電子に軌道混成が生じると考えられ、放出電子の分布関数としてs波とp波の和を仮定することが出来る。図2に示したのは、M-He*軸上に分子との反発を小さくする位相関係でs波とp波が等分に混成した分布関数

$$W_i(\gamma, R, \theta, \phi) = (1 + \cos\gamma)^2 W_i(R, \theta, \phi) \quad (1)$$

と古典トラジェクトリ計算を組み合わせた結果であり、分子の質量がHe原子よりも重いことから実験室系を重心系とみなしてプロットした。(1)式で、 $W_i(R, \theta, \phi)$ は分子座標(R, θ, ϕ)での部分電子遷移確率、 γ はM-He*軸からの角度で、計算はトラジェクトリのステップごとに $W_i(\gamma, R, \theta, \phi)$ の電子放出角度 ($0^\circ < \theta_e < 180^\circ$) に関する強度を積算して行った。

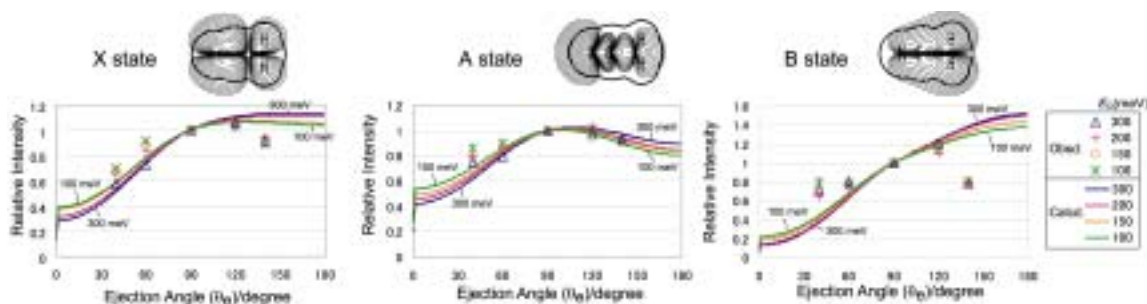


図2 . CH₃CN/He*(2³S)の衝突エネルギー分解ペンギンイオン化部分断面積の角度依存性 (* + : 実測、実線 : 計算)

この結果から、X(π_{CN}^{-1})およびA(n_N^{-1})状態の衝突エネルギー分解ペンギンイオン化部分断面積の角度依存性は、実験結果と計算結果がB(σ_{CH}^{-1})状態の結果に比べて良く一致した。B状態に対応する σ_{CH} 軌道の分布するメチル基近傍ではCH₃CNとHe*(2³S)の相互作用ポテンシャルは斥力的であり、B状態に対しては、s波とp波の混成に関して問題があった可能性がある。実験結果と計算結果のさらに良い一致を得るためには、(1)式の γ に関する項をLegendre多項式を用いて部分波展開し、各イオン化状態について部分波の強度比と位相差に関するパラメータを最適化することが考えられ、現在、相互作用の斥力的な系であるN₂/He*(2³S)などについて研究を進めている¹⁾。

参考文献

- 1) 半澤、岸本、山崎、大野、本討論会(1P172).
- 2) T. Ebding, A. Niehaus, *Z. Phys.*, **270**, 43 (1974); A. Niehaus, *Adv. Chem. Phys.*, **45**, 399(1981).