

角度分解・速度分解電子分光による $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と N_2 の
衝突イオン化反応ダイナミクスの観測と解析
(東北大院理) ○半澤義紀, 岸本直樹, 山崎優一, 大野公一

【序】

準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と試料 M との衝突イオン化反応過程であるペニングイオン化反応 ($\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + \text{e}^-$) は通常電子交換型の機構 (励起原子の正孔に試料の軌道から電子が引き抜かれ、同時に励起電子が連続状態へと放出される) に基づく。ペニング電子の運動エネルギーはイオン化された軌道のエネルギーを、そのバンド強度は対応する軌道の広がる領域でのイオン化の起こりやすさ (主に励起原子の軌道との重なり) を、それぞれ反映する。また励起原子の電子が放出されるため、その放出方向は He^* と M の配向の情報を持っていると考えられる。よってこの放出電子を角度、相対衝突エネルギー、電子エネルギーの3パラメータで測定することで、原子分子衝突反応の立体ダイナミクスに関する情報を得ることが期待できる。

【実験】

本研究ではこれまでの2次元ペニングイオン化電子分光法に角度分解を組み合わせて3パラメータ測定を行った。励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ ビームをチョッパーでパルス化し、標的分子をよどませた衝突セルに導入して、放出電子を検出した。放出電子の運動エネルギーを同心半球型エネルギー分析器で選別しながら励起原子の飛行速度を同時計測して2次元スペクトルを測定した。また、検出器は衝突室、エネルギー分析器とともにターンテーブルに固定されており、それを回転させることでビーム進行方向と検出方向のなす角 θ を変化させて角度分解計測を行った。

【計算】

角度分布の再現は、古典的トラジェクトリー計算に放出電子波動関数を組み合わせて行った。トラジェクトリー計算には、以前にペニングイオン化実験の結果に基づいて最適化されたポテンシャルエネルギー表面⁽¹⁾を使用した。トラジェクトリー1本ごとに分子の初期配向を変化させ、電子の放出方向は計算のあるステップにおいて He^* の入射方向と M-He^* ベクトルとのなす角を θ' 、また M-He^* ベクトルに対する電子の放出角度 γ を図1のように定義した。ここで He^* が M に対して位置 \mathbf{R} にあるとき、ペニングイオン化の遷移確率 $W_i(\mathbf{R})$ は次式のように表され、

$$W_i(\mathbf{R}) \propto \left| \iint \phi_i^*(1) \chi_{1s}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{2s}^*(2) \varphi_e(2) dv_1 dv_2 \right|^2$$

イオン化断面積は He の $1s$ 軌道とイオン化される軌道 ϕ_i の重なり、放出電子の波動関数は He^* の $2s$ 軌道との重なりが重要となる。 He^* が M に接近すると交換反発を避けるために図2のように He^* の $2s$ 軌道に M-He^* 方向の $2p$ 成分が混成してくる。

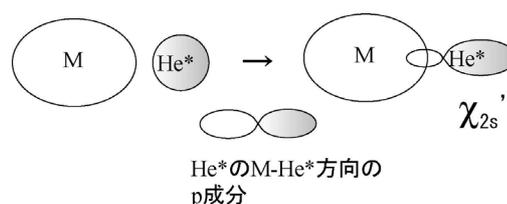


図2 2s-2p 混成による χ_{2s} 軌道の形の変化

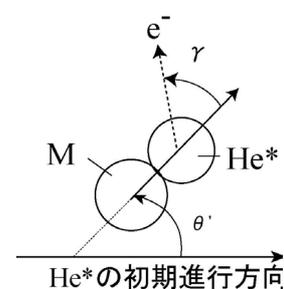


図1 角度 θ' および γ の定義

そのとき、 γ 方向の遷移確率は Legendre 展開の第 2 項まで考慮して

$$W_i(\mathbf{R}, \gamma) = (1 + 2 \sin \delta_i \cdot \xi_i \cdot \cos \gamma + \xi_i^2 \cos^2 \gamma) \cdot A \cdot W_i(\mathbf{R})$$

ここで $W_i(\mathbf{R}, \gamma)$ は電子放出方向まで含めた遷移確率、 A は規格化定数、 ξ_i は s 波と p 波の強度比 (p 波)/(s 波)、 $\sin \delta_i$ は s 波と p 波の位相差を表す^{(2),(3)}。この遷移確率を He^* ビーム軸に対する角度 $\theta = \theta' + \gamma$ について積算し、各イオン化状態ごとにパラメータ ξ_i 、 $\sin \delta_i$ を実験値に対して最適化して求めた。

【結果と考察】

図 3 および表 1 に Legendre パラメータの最適化により得られた結果を示す。最適化の結果から N_2 の場合、 $\xi \approx 1$ より s 波成分と p 波成分の割合は 1:1 程度か B 状態では s 波成分が多いことが分かった。また、衝突エネルギー $E_c = 100 \text{ meV}$ での ξ の値は状態間の差があまりないことから、 $X(^2\Sigma_g^+)$ 、 $A(^2\Pi_u^+)$ 状態と比べて $B(^2\Sigma_u^+)$ 状態の角度分布の異方性が小さいのは $\sin \delta$ の違いによるものであることが分かった。これは B 状態からの放出電子の運動エネルギーが小さい (1.04 eV) ために生成イオンによるクーロンポテンシャルの影響を受けやすいためであると考えられる。さらに、すべての状態で衝突エネルギーが大きくなると $\sin \delta$ が大きくなり 1 に近づいていく傾向が見られた。衝突エネルギー E_c が大きくなると N_2 と He^* の最近接距離が小さくなるために電子密度による反発を強く受けるようになって、より反発の少ない方向である $\gamma = 0$ の方向へ放出されるようになるためであると考えられる。

参考文献

- (1) S. Maeda, M. Yamazaki, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **120**, 781(2004).
- (2) W. H. Miller, C. A. Slocumb, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1347(1972).
- (3) K. Mitsuke, K. Kusafuka, and K. Ohno, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3062(1989). 草深薫, 修士論文(東京大学)1988 年.

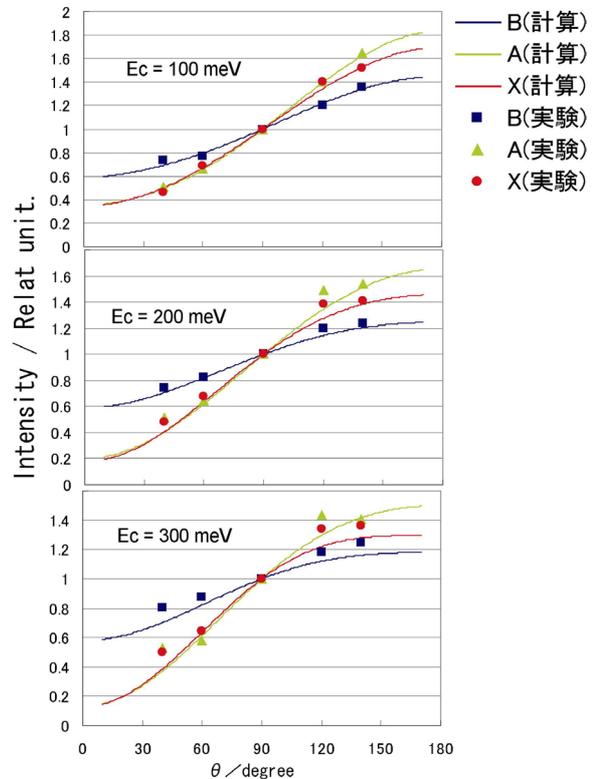


図 3 最適化した Legendre パラメータによる計算角度分布と実験値

表 1 最適化計算により得られた各パラメータの値

E_c	State	$\sin \delta$	ξ
1 0 0 meV	$X(^2\Sigma_g^+)$	0.76	0.91
	$A(^2\Pi_u^+)$	0.75	0.95
	$B(^2\Sigma_u^+)$	0.49	0.81
2 0 0 meV	$X(^2\Sigma_g^+)$	0.94	1.02
	$A(^2\Pi_u^+)$	0.93	0.94
	$B(^2\Sigma_u^+)$	0.57	0.58
3 0 0 meV	$X(^2\Sigma_g^+)$	0.98	1.09
	$A(^2\Pi_u^+)$	0.95	0.98
	$B(^2\Sigma_u^+)$	0.62	0.53