

直線分子のペニングイオン化反応の放出角度分布による解析

(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 ($\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + \text{e}^-$) において放出される電子の運動エネルギー分析は、イオン化された軌道およびその広がる領域の情報を得るのに有用であると考えられる。反応が電子交換型機構 (励起原子の正孔に試料の軌道から電子が引き抜かれ、同時にヘリウムの励起電子が連続状態へと放出される) に基づくとき、そのバンド強度は主に対応する軌道の広がる領域と励起原子の軌道との重なりを反映する。一方、放出電子の角度分布は He^* のトラジェクトリーおよび M との配向の情報をもち、放出電子波の形状は励起電子と連続状態との重なりを反映し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】ノズル放電により生成した $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 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は同心半球型エネルギー分析器で選別し、チョッパーから反応点までの飛行時間から励起原子の衝突速度を算出して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。

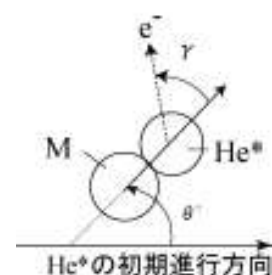
【計算】ペニング電子の角度分布の再現は、励起原子の古典的トラジェクトリー計算に放出電子波動関数を組み合わせて行った。トラジェクトリー計算には、以前にペニングイオン化実験の結果に基づいて最適化されたポテンシャルエネルギー表面^[1,2]を使用した。ここで He^* が M に対して位置 \mathbf{R} にあるとき、ペニングイオン化の遷移確率 $W_i(\mathbf{R})$ は次式のように表され、

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

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 He^* の $2s$ 軌道に M-He^* 方向の $2p$ 成分が混成してくる。そのとき、 γ 方向の遷移確率は Legendre 展開の第2項まで考慮したとき次式のように表される。

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

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)、 $\cos \delta_i$ は s 波と p 波の位相差を表す。トラジェクトリー1本ごとに分子の初期配向をランダムに変化させ、電子の放出方向は 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。さらに生成イオンによるクーロン場中での電子の散乱を計算して初期入射ベクトルに対する放出角度を得た。これを積算し、イオン化状態ごとにパラメータ ξ_i 、 $\cos \delta_i$ を実験値に対して最適化して求めた。

図1 θ' と γ の定義

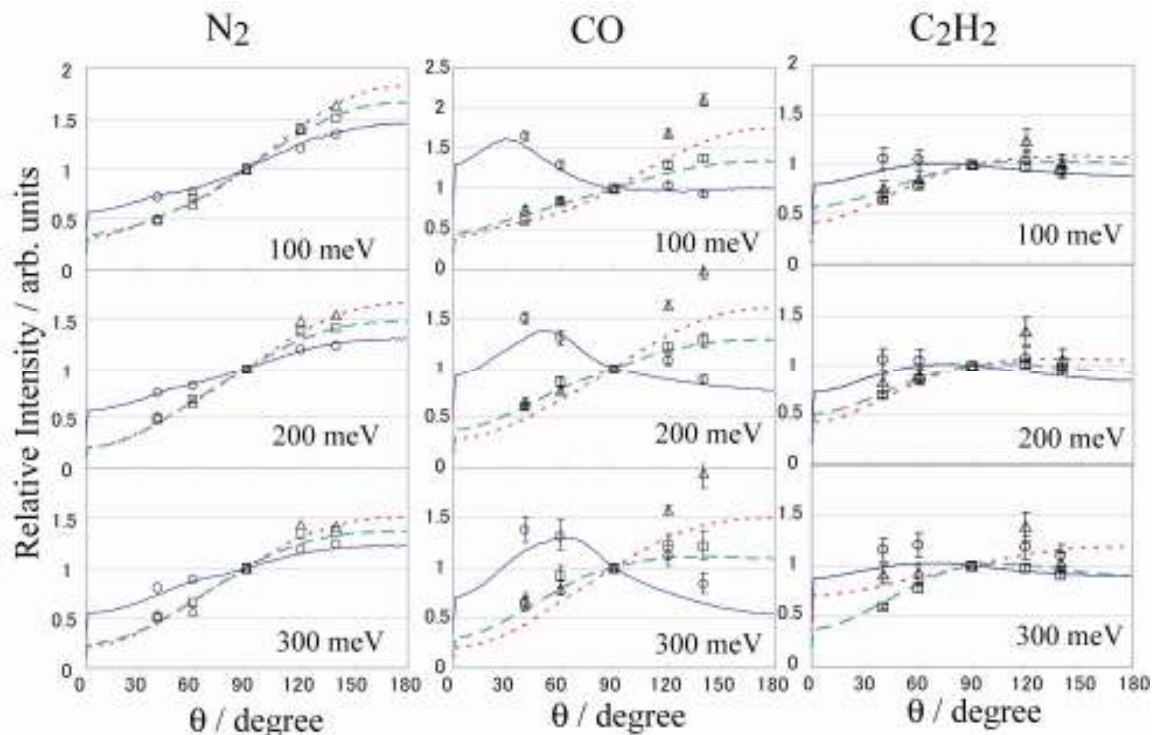


図2 N₂,CO,C₂H₂のHe*によるペニングイオン化反応の放出電子角度分布

曲線は最適化計算の結果、記号は実験結果を誤差を含めて示している。
 対応するイオン化状態は右の凡例の通りであり、図中の値は相対衝突
 エネルギーを示している。

— B(calc)
 - - - A(calc)
 ···· X(calc)
 ○ B(exp)
 △ A(exp)
 □ X(exp)

【結果と考察】図2にN₂、CO、C₂H₂のHe*によるペニング電子放出角度分布をイオン化状態と衝突エネルギーで選別した実験結果を、最適化計算の結果とともに示す。電子の放出波にp成分が混じるとき、その分布形状はM-He*ベクトルに強く依存するため衝突時の分子と励起原子の配向情報を得ることができる。剛体球衝突を仮定すると衝突はHe*の入射してくる側、すなわち $\theta > 90^\circ$ の領域で起こる。CO、C₂H₂のB状態以外は $\theta > 90^\circ$ の領域に極大を持っており電子がHe側に放出されやすいことを示す。CO、C₂H₂のB状態の角度分布は他の状態とは明らかに異なり、 $\theta < 90^\circ$ の領域に極大を持つ。これらの状態では最適化したパラメータ ξ_i 、 $\cos \delta_i$ から放出波形形状をプロットすることで等方的(C₂H₂)、あるいは分子側にやや偏った放出(CO)が起こっていることがわかった。また、相互作用ポテンシャルが緩やかに斥力的なN₂では衝突エネルギーが増加すると最近接距離が減少し、低速では反跳されていたトラジェクトリーが擦過衝突するようになる。その結果、衝突エネルギーの増大にしたがって $\theta > 90^\circ$ での強度の減少が見られる。C₂H₂の場合、相互作用ポテンシャルは引力的井戸(-40 meV^[1])を持つ。X状態に着目すると、低速の励起原子ほど井戸に捉われて回転運動し、He*のトラジェクトリーが引き込まれるため $\theta < 90^\circ$ で強度が増加している。このような相互作用ポテンシャルによるトラジェクトリーの変化についても衝突エネルギー分解したペニング電子の角度分布測定から直接的に得ることができる。

[1] T. Horio, T. Hatamoto, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 104308 (2006).

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