

氏名・(本籍)	たぬま はじめ 田 沼 肇
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1120 号
学位授与年月日	平成元年3月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	微分散乱法によるイオン・分子間非弾性衝突過程の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 楠 勲 教 授 安 積 徹 教 授 池 上 雄 作

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 イオン・エミッターの特性
- 第3章 交差ビーム法による微分散乱実験
- 第4章 イオン-分子衝突における回転・振動励起過程
- 第5章 イオン-分子衝突における電子励起過程
- 第6章 回転・振動励起過程の衝突系依存性
- 第7章 総 括

論文内容要旨

第1章 序論

原子衝突における電子励起、電荷移行などの非弾性散乱過程の研究において、微分散乱実験はきわめて重要な地位を占めている。その理由は、最近接距離によって散乱角が異なることから、 10^{-18} m のオーダーの領域で起きている現象を散乱角という巨視的な量に拡大して観測できる点にある。同じ理由から、分子衝突に対する研究手段としても微分散乱法は非常に有用である。それにもかかわらず、分子衝突実験はこれまでのところ限られた範囲の衝突エネルギーや散乱角でしか行われていない。特に、電子励起過程に関しては、500 eV 以上、 5° 以下といった高エネルギー・小角散乱の実験がほとんどである。ポテンシャルの交差による電子励起を観測するためには衝突エネルギーが低いほど大きな散乱角での測定が必要である。一方、回転・振動励起は散乱角が大きくなるほど顕著になって、励起エネルギーも断面積も大きくなる傾向がある。高エネルギー・小角散乱では電子励起に伴う回転・振動励起は無視することができる程に小さい。しかし、低エネルギー衝突では、大きな散乱角で、大きな回転・振動励起を伴った電子励起しか観測できない。機構の異なる過程が同時に起こるといふ、この複雑さが、分子衝突における電子励起過程の研究が停滞してきた原因と考えられる。

最近、二原子分子との衝突によって散乱された原子（原子イオンも含む）の速度分布スペクトルの測定によって“回転虹効果”という新しい現象が見いだされた。回転虹効果が観測されるのは、回転励起が衝突の際の分子配向に強く依存するためである。振動励起も依存性は異なるが、やはり衝突配向と深く結び付いている。したがって、“散乱角は最近接距離の関数である”とみなせるのと同じような意味で“回転・振動励起エネルギーは衝突配向の関数である”と考えることができる。

本研究では、アルカリイオンと二原子分子との衝突における分子の回転・振動励起および電子励起過程に対するエネルギー移行スペクトルを観測し、衝突配向を特定するパラメーターとして回転・振動励起を捉えて衝突機構を解明することを目的とした。

第2章 イオン・エミッターの特性

交差ビーム実験においてアルカリイオンのエミッターとして用いたアルミノケイ酸塩 $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($M=Li, Na, K$) の熱イオン放射特性に関する実験を行った。その結果、イオンのエミッター表面での平均滞在時間とイオン放射強度との関係を明らかにすることができた。

第3章 交差ビーム法による微分散乱実験

イオンビームとノズルから噴出させた超音速分子ビームとを直角に交差させ、イオンと分子との衝突によって散乱された粒子を、ビームの交差点を中心に回転する二次電子増倍管で検出した。本研究ではイオンビーム軸から測った検出器の角度を散乱角 θ と定義する。検出器を回

転させながら粒子の散乱強度を測定することで、相対的な微分散断面積の測定を行った。また、イオンビームをパルス化することで、粒子の飛行時間スペクトルを測定した。飛行時間は衝突による系の内部エネルギー変化 ΔE の関数となっているので、飛行時間スペクトルを交換することでエネルギー移行スペクトルを得ることができる。本研究は、これまでにほとんど研究がなされていない衝突エネルギー領域、 $70 \text{ eV} \leq E_{\text{LAB}} \leq 350 \text{ eV}$ 、で行われた。また、散乱角については $5^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の広い範囲で測定を行った。

第4章 イオン-分子衝突における回転・振動励起過程

Na^+-N_2 および Na^+-CO 衝突により散乱された Na^+ イオン強度の角度分布の測定において、ある大きな散乱角 θ_c で角度分布の勾配が急激に変化するのが観測された。エネルギー移行スペクトルの測定とモデル計算による解析の結果、角度分布に見られる構造は回転・振動励起による大きなエネルギー移行に起因するカットオフ現象であることがわかった。

本研究では、 Na^+-N_2 衝突におけるエネルギー移行スペクトルの散乱角依存性および衝突エネルギー依存性を詳しく測定した。 $\theta < 25^\circ$ におけるスペクトルには2つの鋭いピークが観測された。これらのピークは分子が回転励起されることにより生ずる回転虹ピークとヤコビアン・ピークとして理解することができた。大きな散乱角では回転虹ピークが2つのピークに分裂することが観測された。また、 $E_{\text{LAB}}\theta > 8 \text{ KeV} \cdot \text{deg}$ となる散乱角で測定されたスペクトルは、両側に2つの肩を持った単一ピーク構造であった。 Na^+-O_2 衝突においても、同様な依存性を示すスペクトルが測定された。このようなエネルギー移行スペクトルの散乱角および衝突エネルギー依存性について、hard-shell モデルおよび古典軌道法による計算を行って議論した。

回転虹ピークの分裂は、分子の振動の自由度を凍結した剛体回転子モデルにおける古典軌道計算によって再現することができる。解析の結果、分子の回転角運動量ベクトルのZ軸(全角運動量ベクトル方向)成分が正であるか負であるかによって、それぞれ異なる回転エネルギーにおいて回転虹効果が現れることが新たに分かった。回転の方向が異なるときに回転エネルギーに差が生ずる理由は、衝突の際のイオンと分子の配向角の時間変化に帰着して理解することができた。

分子の振動の自由度を考慮した古典軌道計算によって、 $E_{\text{LAB}}\theta > 8 \text{ KeV} \cdot \text{deg}$ におけるエネルギー移行スペクトルは再現された。解析によって、ヤコビアン・ピークは二重衝突によるピークであることが明らかになった。そして、大きな $E_{\text{LAB}}\theta$ でのスペクトル構造の急激な変化は、振動励起における新たな虹効果によって説明できることがわかった。

第5章 イオン-分子衝突における電子励起過程

衝突エネルギー $E_{\text{LAB}} \geq 120 \text{ eV}$ で測定された Li^+-N_2 、 Li^+-O_2 および Li^+-CO 衝突における Li^+ イオンのエネルギー移行スペクトルには、電子的に弾性的なシグナル X とともに電子励起によるシグナルが観測された。このように電子励起が観測される場合にもピーク X は典型的な

回転虹の構造を示している。Li⁺-N₂およびLi⁺-O₂系では分子が等核二原子分子であるため回転虹ピークは1つである。しかし、Li⁺-CO系ではCO分子が異核二原子分子であるために2つの回転虹ピークが観測される。

各衝突系のスペクトルでの電子励起のピークと回転虹ピークとの間のエネルギー移行値の差(以下、エネルギー差と略す)を測定すると、衝突エネルギーには若干依存するが、散乱角にはほとんど依存せず一定値を取る。E_{LAB}=120 eVでのLi⁺-CO衝突の場合、電子励起のピークとのエネルギー差が一定となるのはC原子側での衝突による回転虹ピークであった。他の2つの衝突系での測定結果から、電子励起のシグナルのピークは電子励起を伴った回転虹効果によるものであることが分かった。これらのことから、Li⁺-CO衝突ではC原子側での衝突の方がO原子側よりも電子励起の確率が大きいものと結論された。

本実験で観測された電子励起のシグナル強度の角度分布は、明らかに粒子間ポテンシャルの交差によって電子励起が起きていることを示している。Li⁺-N₂系については微分散乱断面積の測定結果から基底状態と励起状態の粒子間ポテンシャル、および交差点での相互作用エネルギーを見積ることができた。このポテンシャルを用いて古典軌道計算を行うことによって、電子励起を伴った回転虹ピークと電子基底状態における回転虹ピークとのエネルギー差が孤立分子の垂直遷移エネルギーに相当することを明らかにした。この関係に基づいてエネルギー差の値から励起状態を特定することができる。

Li⁺-CO衝突におけるC原子側での回転虹ピークのエネルギー差の値(8.2 eV)は、孤立CO分子のA¹II ← X¹Σ⁺遷移の垂直遷移エネルギー(8.37 eV)とほぼ一致する。従って、C原子側での衝突によるA状態への電子励起のシグナルが、ピークとして観測されたものと考えられる。一方、O原子側での衝突による電子励起に起因するとみられるピークはE_{LAB} ≥ 160 eVで観測された。ただし、2.1 < E_{LAB}θ < 4.0 KeV・degの範囲では、C原子側での電子励起によるピークしか観測されなかった。以上の結果は、電子励起に衝突配向依存性があることを示していると解釈できる。

CO分子のA ← X遷移はHOMOである5σ軌道からLUMOである2π軌道への遷移に対応する。電子励起はこの外殻電子の密度分布によって特徴づけられると考えられが昇位軌道である5σの電子密度分布はC原子側に大きく偏っている。この5σ軌道の偏りが電子励起に配向依存性が現れる原因であるとして、Li⁺-CO衝突での実験結果をよく説明できる。

第6章 回転・振動励起過程の衝突系依存性

第4章および第5章の結果を踏まえて、回転・振動励起の衝突系依存性について考察した。回転虹ピーク位置については、ポテンシャルの異方性の衝突系依存性によるものとして理解できる。また、エネルギー移行スペクトルの形状に見られる系依存性は、二重衝突と振動励起の衝突系依存性に起因することを示した。

第7章 総括

本研究では、アルカリイオンと二原子分子の衝突について、交差ビーム法によって広い範囲の散乱角で微分散乱断面積とエネルギー移行スペクトルを測定した。そして、測定結果の解析とモデル計算によって、イオン-分子間の非弾性衝突過程について多くの新たな知見が得られた。

Na^+-N_2 および Na^+-CO 衝突では電子励起は観測されなかったので、回転・振動励起について詳細な議論を行った。微分散乱断面積の測定では、角度分布に回転・振動励起による構造が現れることが明らかにされた。また、エネルギー移行スペクトルの測定と古典軌道法による解析から、新たな回転虹効果を見だし、従来の回転励起に関する理論の問題点を指摘した。

Li^+-N_2 , Li^+-CO , および Li^+-O_2 衝突については電子励起と、これに伴う回転・振動励起の機構について考察した。特に、測定したエネルギー移行スペクトルの解析から、電子励起が観測される場合にも回転虹効果が現れることを明らかにした。そして、回転虹効果に着目することによって、 Li^+-CO 衝突において電子励起に衝突配向依存性があることを見いだした。

論文審査の結果の要旨

本研究は、原子イオン A^+ が 2 原子分子 BC と衝突する際に、分子 BC の回転・振動・電子状態が励起される機構を詳細に解明することを目的にし、イオンビームと分子ビームの交差散乱実験を行い、微分散乱断面積とエネルギー移行スペクトルを測定し、古典軌道計算による結果と比較して、その励起機構を検討したものである。

実験は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のイオンビームを用い、2 原子分子の N_2 、 CO 、 O_2 を標的ビームとした。衝突エネルギーは $70\sim 350$ eV の領域で、散乱角は $5^\circ\sim 90^\circ$ の範囲で測定を行った。

Na^+-N_2 衝突の比較的小角散乱におけるエネルギー移行スペクトルには、弾性散乱近傍の微分散断面積の増大に帰因するヤコビアンピークと、回転エネルギー移行に極大値があることによって生じる回転虹ピークの 2 種類の存在が、これまでの研究で判明していた。しかし、広角散乱では回転虹ピークが 2 つに分裂することが、本研究で見出された。これは従来の瞬間的衝突励起モデルでは説明不可能であり、新たに、衝突の時間経過を含めた古典軌道の取扱いを導入し、分子回転の右廻り左廻りを考慮することによって理解されることが示された。

さらに、高エネルギー広角散乱ではスペクトルの形が崩れ、もはや従来の説明に使われた剛体回転子モデルでは良いシュミレーションができなくなり、振動回転子モデルを導入しなければならなかった。これは衝突径数の小さい所では、振動励起の効果が顕著になることを示唆している。

Li^+-N_2 、 CO の衝突では、エネルギー移行スペクトルの中に、分子の電子励起によるピークが出現するが、そのピーク位置の解析によって、回転励起と電子励起がほぼ独立した機構で起こることを明らかにした。標的が CO の場合には、電子励起による 2 つのピークが観測され、そのピーク位置の解析から、それぞれが C 側と O 側からの衝突によるものであることが判明した。低エネルギー衝突では、C 側衝突によるもののみが出現するので、電子励起にも分子の方位選択性があることがわかる。これは CO の最高占有軌道 5σ の電荷密度分布と関連づけて理解できる。

以上、本論文はイオン衝突による分子の回転・振動・電子励起の機構に関して多大の知見を与えたもので、著者が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって田沼肇提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。