

氏名・(本籍)	お がわ てつ じ 小 川 哲 司
学位の種類	博 士(理 学)
学位記番号	理博第1683号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4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	ペニングイオン化反応の立体ダイナミクスに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大野 公 一 教授 三上直彦, 佐藤幸紀, 藤村勇一

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 ペニングイオン化
  - 2.1 ペニングイオン化過程
  - 2.2 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性
- 第3章 実験方法
  - 3.1 部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定
  - 3.2 2次元ペニングイオン化電子スペクトル
- 第4章 モデル化と計算方法
  - 4.1 複素ポテンシャル
  - 4.2 古典トラジェクトリ
  - 4.3 イオン化断面積
- 第5章 結果・考察
  - 5.1 アルゴン
  - 5.2 窒素
  - 5.3 水・アンモニア
  - 5.4 アセトニトリル
  - 5.5 シクロプロパン
- 第6章 まとめ

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

準安定励起状態の原子または分子 $A^*$ が分子 $M$ と衝突すると、 $A^*$ の電子励起エネルギーによって分子がイオン化される( $A^*+M \rightarrow A+M^++e$ )。この反応はペニングイオン化と呼ばれる。 $A^*$ として $He^*(2^3S)$ を用いたペニングイオン化の場合、反応の起こりやすさは、電子が抜き取られる分子軌道の空間分布に強く依存する。分子軌道が特定の方向に大きく広がっている場合には、その部分に励起原子が接近したときに高い確率でイオン化反応が起きるため、方向特異性が現れる。そのため、放出電子の運動エネルギー( $E_e$ )を選別することによってどの分子軌道から電子が抜けたかを特定した上で、部分イオン化断面積の衝突エネルギー( $E_c$ )依存性を測定すると、その分子軌道が広がった方向での分子間相互作用ポテンシャルに関する情報が得られる。一方、分子を標的としたペニングイオン化反応に関する理論計算は、ポテンシャルを精度よく計算することが難しいため、現在までのところ、きわめて限られた系でしか理論計算が行われていない。

本研究では、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定と $E_c$ と $E_e$ とを連続変数として測定する2次元ペニングイオン化電子スペクトルの測定を行い、イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を理論計算から求めるための近似を導入し、いくつかの分子に対して古典トラジェクトリ法によるイオン化断面積の計算を行った。さらに、そのトラジェクトリの解析から反応の立体ダイナミクスに関する考察を行った。

## 第2章 ペニングイオン化

ペニングイオン化反応の理論的な取り扱いでは、反応系の複素ポテンシャル $V=V_0-(i/2)\Gamma$ が重要になる。ここで、相互作用ポテンシャル $V_0$ は衝突の軌跡(トラジェクトリ)を支配し、イオン化幅 $\Gamma$ はイオン化確率に比例する。原子を標的とした系についての理論から、衝突エネルギー $E_c$ が相互作用ポテンシャルの井戸の深さと比較して小さい場合、イオン化断面積は衝突エネルギーに対して負の依存性となり、大きい場合には正の依存性となることが知られている。すなわち、ペニングイオン化イオン化断面積の衝突エネルギー依存性には、相互作用ポテンシャルの情報が含まれることになる。

## 第3章 実験方法

真空装置内で、放電によって生成した $He^*$ ビームをチョッパーでパルス化し、衝突室で試料分子と衝突させた。そこで放出された電子を電子エネルギー分析器によって電子の運動エネルギーを選別して検出した。 $He^*$ の飛行時間により時間分解して測定を行うことで、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性が求められる。

さらに、検出する電子エネルギーの値を段階的に変化させて、電子エネルギー方向にもスペクトルの信号が連続的に得られるようにした2次元ペニングイオン化電子スペクトル(2D-PIES)測定装置を用いた実験も行った。 $E_c$ と $E_e$ の両変数を連続変数とするこの2D-PIES測定装置によって、バンドの形が衝突エネルギーに対してどのように変化するかなど、より詳細なスペクトルの振る舞いが測定可能となった。

## 第4章 モデル化と計算方法

$He^*(2^3S)$ と分子のポテンシャルやイオン化幅を非経験的量子化学計算から精度よく求めることは非常に困難であることが知られている。そこで、新たに近似計算法を導入した。分子間の相互作用に参与する

最外殻の電子配置が等しく、相互作用にほとんど寄与しない内殻を埋めたことに相当するLi(2<sup>2</sup>S)原子で代用して相互作用ポテンシャルの計算を行った。また、イオン化が起きる確率に相当するイオン化幅は、反応過程を考慮し、イオン化される電子の分子軌道  $\phi_i$  とHeの1s軌道との重なり積分の2乗に比例するという近似から求めた。これらのポテンシャル上での衝突のトラジェクトリを数値的に求め、その衝突の間に各イオン化終状態へのイオン化確率を積算するプログラムを作成し、計算を行った。イオン化断面積は、さまざまな初期条件のトラジェクトリを多数計算し、その結果を平均することによって求められる。これをいくつかの衝突エネルギーに対して計算を行うことで、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を求めた。

## 第5章 結果・考察

アルゴンの系では、測定した2D-PIESと、計算から合成された2D-PIESを比較することで、2D-PIESが相互作用ポテンシャルの議論に有用な情報を与えることを示した。

窒素の系では、すでにHe\*を扱った非経験的量子化学計算が行われ、それをもとにしたイオン化断面積の計算が行われている。しかし、その結果は実測と比較して、イオン化断面積の衝突エネルギー依存性が急激すぎる。それに対して、本研究で行った計算では、実測結果とほぼ一致する衝突エネルギー依存性が得られた。He\*を扱う計算の計算技術上の問題から精度の高いポテンシャルを得ることが難しいのに対して、Liで近似する方法が実際上有効であることがわかった。さらに実測と一致するようにポテンシャルの変形を行い、Liポテンシャルを定数倍スケールすることによって、実測と非常によく一致する結果を得た。

この計算における多数のトラジェクトリについて、衝突径数に対するイオン化確率、すなわちオパシチ関数を調べることで、ダイナミクスに関する考察を行った。衝突径数が同じトラジェクトリでも分子に近づく方向によってイオン化確率が異なる。このイオン化確率をもっとも大きくなるトラジェクトリと小さくなるトラジェクトリについて調べた。N<sub>2</sub><sup>+</sup>のΣ状態へのイオン化は、最近接の位置がN<sub>2</sub>の分子軸上になるようなトラジェクトリにおいて最大の確率で起きる。それに対して、N<sub>2</sub><sup>+</sup>のΠ状態へのイオン化は衝突エネルギーが100 meV程度であれば分子軸に対して50度方向に接近するトラジェクトリで最大の確率になるのに対して、衝突エネルギーが400 meV程度になると分子軸に対して垂直な方向に最近接点ができるようなトラジェクトリで最大の確率になる。このように衝突エネルギーによって反応が起こりやすいトラジェクトリが変わるのは、その衝突エネルギーで接近できる接近限界の形がエネルギーによって変化するためである。このように、反応が起こりやすいトラジェクトリを計算から推定した。

水の系では、すべての部分イオン化断面積が衝突エネルギー依存性に対して負の依存性を示すことを計算から示した。これは、実測の結果と定性的に一致している。しかし、アンモニアの系では、実測はXおよびA状態とも負の衝突エネルギー依存性を示すが、計算した結果、A状態は正の衝突エネルギー依存性を示した。これは、計算によって求めた相互作用ポテンシャルの精度が悪いことが原因の一つとして考えられる。また、水・アンモニアの系ともに衝突エネルギー依存性が分子の初期回転温度に依存することを明らかにした。

アセトニトリルの系の計算結果は、実測により求められている部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の傾向を再現することができた。オパシチ関数を調べると、CH<sub>3</sub>CN<sup>+</sup>のXおよびA状態へのイオン化では、ある衝突径数 $b_{max}$ までイオン化確率が衝突径数にほとんど依存しないが、衝突径数が $b_{max}$ をこえるとイオン化確率は急激に減少し、0になる。また、衝突エネルギーが大きくなるにつれて、 $b_{max}$ は小さくなる。これは衝突のトラジェクトリが引力的なポテンシャルによって支配されるときに特徴的なオパシチ関数の振る舞いである。それに対して、B状態へのイオン化では衝突径数が小さいほどイオン化確率が大きく

なる。さらに、衝突エネルギーが大きくなるにつれてイオン化確率が大きくなる。これは斥力的なポテンシャルの場合に特徴的なオパシチ関数の振る舞いである。励起原子がシアノ基近傍に接近するトラジェクトリではポテンシャルの引力部分が支配的であるのに対して、メチル基近傍に接近するトラジェクトリではポテンシャルの斥力部分が支配的である事がわかった。このことが部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性に反映されている。

シクロプロパンの系では、イオン化終状態を選別した部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定を行った。測定された衝突エネルギー依存性の状態による違いから、三員環の面内方向からCC結合間に接近するときの斥力ポテンシャルの勾配が比較的急激であるのに対して、面外方向の相互作用ポテンシャルの斥力部分は比較的緩やかであると推測できた。

また、この系に対する計算を行った。計算結果では、衝突エネルギー依存性の状態間の違いを再現することができた。さらに、イオン化幅の絶対値を求めるときに必要な比例定数の値を大きくすることで実測に近い部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を再現することができた。

## 第6章 まとめ

本研究では、ペニングイオン化反応の起こりやすさについて、とくに衝突エネルギー依存性に注目した。衝突エネルギー依存性には相互作用ポテンシャルの情報が含まれている。2次元ペニングイオン化電子スペクトルから相互作用ポテンシャルに関する議論ができることを示した。

また、これまで定量的な計算が困難であった分子のペニングイオン化反応について、定量的な計算が可能となるようなモデルを示した。本研究による手法は、理論としては近似を進めてモデル化しているが、実測をより定量的に再現できることがわかった。

さらに、詳細に計算したトラジェクトリの特徴を調べることで、反応の立体ダイナミクスに関する考察を行った。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ペニングイオン化反応過程について、2次元ペニングイオン化電子分光の開発実験を行うとともに、量子化学計算を基礎にした新しいトラジェクトリ解析法を開発して適用することによって、立体ダイナミクスの詳細を明らかにし、以下に述べるように高い学術的価値を有する独創的な研究成果を与えた。

第1章では、本論文の研究背景と目的について述べ、第2章では対象として取り上げたペニングイオン化過程の特徴を概観している。第3章では、反応系の衝突エネルギーと生成する電子の運動エネルギーの双方を同時に分析して反応の起こりやすさを観測する2次元ペニングイオン化電子分光法について記述している。小川哲司は、この手法の開発において、とくに計測信号処理のソフトウェア開発に重要な貢献をするとともに、後続の章で検討の対象となる実験結果の大半を自らの実験によって得ている。第4章では、量子化学計算に基礎を置きながらも過度の計算に立ち入ることを回避し、本質をよく洞察した上で効果的な近似計算法を導入して古典トラジェクトリ解析を駆使する新しい理論解析法の開発について述べている。第5章では、これまで観測された実験結果に対し、第4章で開発された理論解析法を適用することによって、衝突イオン化反応素過程の衝突反応系の相互作用ポテンシャルについて新たな知見を獲得することに成功し、また、衝突エネルギーの変化及び立体的な衝突経路によって、反応素過程の立体ダイナミクスがどのように変化するかについて、その詳細を初めて明らかにした研究成果を示している。

以上のように本論文は、2次元ペニングイオン化電子分光の開発に貢献するとともに、反応に関与する原子・分子どうしが立体的にどのような方向からどのような速度で衝突すると効率よく反応するかなど、詳細にわたって反応素過程の立体ダイナミクスを明らかにすることを可能にする新しい理論解析法を開発することに成功し、電子分光分野及び反応素過程の物理化学分野に重要な貢献をしたものとして高く評価される。また、論文提出者は、独自の立場から自立して研究を進めるために必要な高度な研究能力と学識を備えていると判定できる。よって、小川哲司提出の本論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。