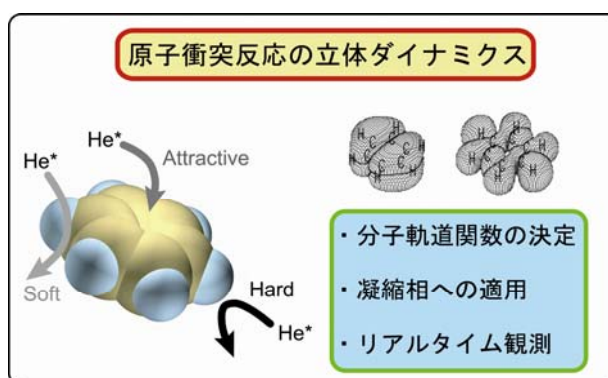


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-5. ペニングイオン化と立体化学

概要（200字以内）

励起原子と分子の衝突反応（ペニングイオン化）の素過程を使って、分子軌道の立体分布を探ることが可能である。励起原子の衝突速度分解と放出される電子の運動エネルギー分解を同時に行う多次元分解分光と衝突反応の動力学計算から、異方的な相互作用ポテンシャル面や軌道関数など、分子の立体特性に関する情報を抽出することが



可能になった。凝縮相の多次元分解分光法を実現し、局所情報を従来より顕著に得ることが期待される。

現状と最前線

希ガスの準安定励起原子 A^* と分子 M の間の衝突電離過程であるペニングイオン化反応 ($A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$) では、励起原子ビームを使った実験から、イオン化断面積が衝突速度（衝突エネルギー）に依存して大きく変化することが明らかになり、反応の動的過程を支配している A^*-M の相互作用ポテンシャル V^* に関する知見が得られるようになった。一方、ペニングイオン化電子スペクトルでは、相対バンド強度分布が紫外光電子スペクトルと大きく異なることが様々な標的に対して調べられ、イオン化状態に対応する分子軌道の空間的分布や分子軌道への励起原子の接近のしやすさが強く関係していることが示された。

一般に、分子軌道は大なり小なり異方性を持って分布しているので、標的の分子軌道が分布する空間領域での極めて局所的な反応を利用することで、分子の運動を何ら制御することなく、相互作用の立体異方性に関する情報を実験から得ることが出来る。大野らは、ペニングイオン化反応に於いて、イオン化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を観測した¹⁾。その結果、 $He^*(2^3S)$ ビームを用いて得られた標的分子の部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性は、イオン化状態に応じて異なる傾きを示した。電子交換型の反応機構から導かれるペニングイオン化の遷移確率は、標的分子 M の*i*番目のイオン化状態に対応する分子軌道と He^* の内殻 $1s$ 軌道の重なりで決定されるが、分子軌道の電子密度関数は M の第一イオン化エネルギー I_0 で決定される距離依存性($\exp\{-2(2I_0)^{1/2}R\}$)を示すことから、遷移確率は He^* の最

近接距離付近で最も大きくなり、かつ、イオン化状態によらず一定の距離依存性を示す。したがって、観測された部分イオン化断面積がイオン化状態ごとに異なる衝突エネルギー依存性を示すのは、分子軌道の異方性的な空間分布と考え合わせると、反応が起こる最も有効な衝突方向の相互作用ポテンシャルの形の違いを反映しているためである、ということになる。

通常、多次元分解計測法では、エネルギーや角度の選別を併用するために、計測効率と信頼度の低下が実験上の大きな問題となるが、タンタルのホローカソードを用いた放電による励起原子ビーム源の強力化、多数個のスリットを持つ擬似ランダムチョッパーとアダマール変換を用いた励起原子ビームの時間相関速度選別のための多重計測法の導入や、衝突エネルギー E_c と電子エネルギー E_e の2パラメーターの連続関数として検出電子数を記録する多チャンネル計測器、弱磁場と強磁場の組み合わせによる磁気ボトル効果を用いた電子捕捉など、様々な高効率化・高感度化のための開発¹⁾によって格段に信頼度の高いデータを得ることが可能になった。

現在では、実験結果と対応する反応の動力学計算を併用することで、立体異方的な相互作用ポテンシャル V^* と分子軌道関数を同時に決定することが可能になった²⁾。また、測定対象を固体表面に吸着した分子にまで拡張、励起原子の最近接距離近傍の表面最上層を選択的に観測することで新展開を図っている。表面に吸着させることで分子の配向を制御して、局所情報をより顕著にかつ特異的に得ることが期待される。また、表面に吸着した分子と気相孤立分子との違いを、相互作用の異方性の観点から議論することが可能になる。

文献

1) K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 887(2004).

2) N. Kishimoto and K. Ohno, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 93(2007).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
複雑な分子の軌道関数の空間分布の実験的決定
液体表面最上層の多次元分解ペニング電子分光法の開発と標的表面最上層の配向制御
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
超高速ペニング電子分光法を用いた気相・凝縮相の化学反応のリアルタイム観測
大気上層での励起原子濃度の制御方法の開発
分析用コンパクト装置の開発とスペクトルデータベースの整備

キーワード

相互作用ポテンシャル、立体異方性、分子軌道、電子分光、励起原子ビーム

(執筆者： 岸本 直樹 、 大野 公一)