

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740250

研究課題名 (和文)

分子配向を制御した低速イオン-分子反応実験

研究課題名 (英文)

Experimental study on ion-molecular reaction defining molecular orientation

研究代表者

彦坂 泰正 (HIKOSAKA YASUMASA)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教

研究者番号：00373192

研究成果の概要：

電子・イオン同時計測装置を構築し、希ガスの光イオン化で生成した光電子とイオンに対して同時計測実験を行なうことにより、この装置が十分な性能を発揮することを確認した。次に、硫化カルボニルやアセチレン等の分子のオージェ過程について同時計測実験を行なうことにより、この同時計測装置を用いることにより、高い内部エネルギーの2価イオン状態の解離について高感度で観測できることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	270,000	3,470,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 ・ 原子・分子・量子エレクトロニクス・プラズマ

キーワード：原子・分子

## 1. 研究開始当初の背景

イオンと中性分子の衝突によるイオン-分子反応は、上層大気や宇宙空間における重要な素反応の一つと考えられている。そのため、基礎学術的な観点以外からも興味を持たれ、研究の歴史は長い。一般に、イオン-分子反応の実験は、電子衝撃や放電により生成したイオンを、対象となる気相分子と衝突させることによって行なわれる。ここでは、イオンに対する加速電場によって衝突エネルギーを大まかに制御し、散乱・反跳イオンの種類とその放出方向や運動エネルギーを観測する。通常の衝突実験では分子の配向はランダ

ムであるため、あらゆる配向の分子の反応についての積分量しか観測できない。しかし、イオン-分子反応の本質はその立体ダイナミクスであり、衝突の際の分子配向が反応動力学を支配しているはずである。しかし、従来の実験方法では、この立体ダイナミクスに実験結果単独で迫ることは難しく、理論計算の援用によって立体ダイナミクスを推測することが専らであった。また、従来の実験では、衝突エネルギーは keV 以上であることが一般的である。衝突エネルギーを極めて小さくすると、分子場による衝突イオンの軌道の偏向が顕著となり、電荷移動反応確率が共鳴増大

することも予想される。しかし、超低速イオンによる衝突実験は実験技術の困難さから殆ど実現されていない。分子の配向を制御し、それに運動エネルギーを確定した超低速イオンを衝突させることができれば、反応の立体ダイナミクスに対して直接的な情報が得られる。しかしながら、本研究で対象とする数 eV の低エネルギー衝突においては、分子の配向を規定したイオン-分子反応の実験はこれまでに実現されていない。一方、KeV 以上の高エネルギーのイオン衝突では、散乱種や反跳イオンの放出方向を計測し、衝突時の配向を決定したという測定例がある(例えば、Lafosse, J. Phys. B34 (2001) 819)。ただし、この静電場を用いる手法では、衝突イオンの飛跡が電場の影響を受けるため、本研究で実現を目指す低エネルギー衝突実験への適用は難しい。イオン-分子反応ではなく中性種同士の衝突については、六極不均一電場やレーザー電場により分子を配向させる先鋭的な実験が行なわれている。しかし、これら分子を配向させる技術をイオン-分子反応に応用することは有効ではない。その理由は、実験室系に対して外部電場により中性の分子を配向させる場合、衝突イオンの運動が外部電場の影響を受けるため、反応座標系においては衝突方向と衝突エネルギーが制御されないためである。さらに、生成イオンの飛跡も電場の影響を受けるので、観測量の解釈は困難となる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、空間に配向した分子に対して衝突方向と衝突エネルギー (0-5eV 程度の低エネルギー) を制御したイオン-分子反応実験を実現するための実験手法を確立することである。この手法の確立により、イオン-分子反応の立体ダイナミクスを解明することが可能となる。ここでは、反応の出発点として分子クラスターを利用することにより、配向した分子とイオンの衝突実験を行なうことを企画している。具体的には、光イオン化で放出された光電子を高分解能分光するとともに、このとき生成する解離イオンの運動エネルギーを観測する。この同時計測を実現するための、電子・イオン同時計測装置を開発し、その有用性を実証することを目指す。

## 3. 研究の方法

申請者は、反応の出発点として分子クラスターを利用することによって、配向した分子とイオンの衝突実験を実現することができると着想した。分子クラスターは、共有結合によって成り立った個々の構成分子が、フ

ンデルワールス力 (あるいは水素結合) により結合したものである。この分子間の結合は分子内の共有結合と比べて非常に弱い。すなわち、クラスターの個々の電子軌道を各構成分子の電子軌道と対応づけて考えることが良い近似となる。したがって、クラスターを光イオン化した場合、特定の構成分子のイオン状態が生成したと見なすことが出来る。その構成分子のイオン状態が解離性であれば、引き続き構成分子の解離が起こる。その解離フラグメントイオンの放出方向はクラスター構造によって規定され、その放出方向が適当であればクラスター内に配向している他の構成分子と衝突を起こすことになる。そのクラスター内での解離イオンと他の構成分子との2次元的な衝突を、配向した分子に対するイオン-分子反応と近似的に見なすことができると考えている。

## 4. 研究成果

既存の電子分析器とイオン質量分析器を改造することにより、電子・イオン同時計測装置を構築した(図1)。ここでは、トロイダル型電子分析器でオージェ電子を観測し、その検出に応じてイオン化領域にパルス電場を印加することにより、イオンを飛行時間型質量分析器に導く。イオンの運動量は、飛行時間型分析器を終端する2次元検出器への到達位置と飛行時間から算出する。希ガスに

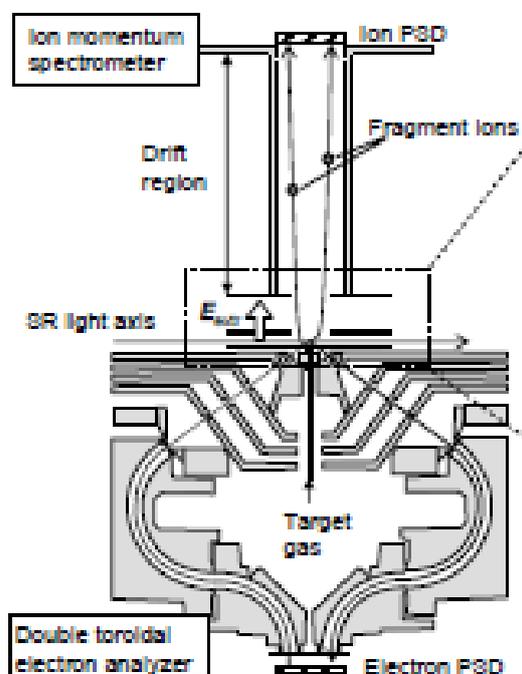


図1 電子・イオン同時計測装置の概念図。電子エネルギー分析器とイオン運動量観測器から構成されている。

対して同時計測実験を行なうことにより、パルス電場による運動量観測としては十分な運動量分解能が得られることを確認できた。その後、硫化カルボニルやアセチレン等の分子のオージェ過程について同時計測実験を行なうことにより、この同時計測装置が分子の2価イオン状態の解離ダイナミクスの研究に対して有用であることを示すことができた。特に、高い内部エネルギーの2価イオン状態の解離について、高感度で観測できることが分かった。この特徴を利用して、2価イオン状態の安定性や異性化反応のダイナミクスについての観測を行った。硫化カルボニルは、S2p, C1s, O1s 後のオージェ過程によって準安定な OCS2+が生成することが知られている。この生成量は、それぞれの空孔生成に対して極端に異なっている。この準安定種生成の内殻空孔依存性を理解するために、開発した電子・イオン同時計測法を適用した。通常のS2p, C1s, O1s オージェスペクトル（赤線）とOCS2+の検出でフィルターをかけたオージェスペクトル（青線）を図2に示した。この通常のオージェスペクトルと同時計測によるオージェスペクトルの比較から分かるように、もっとも低エネルギーのバンドに

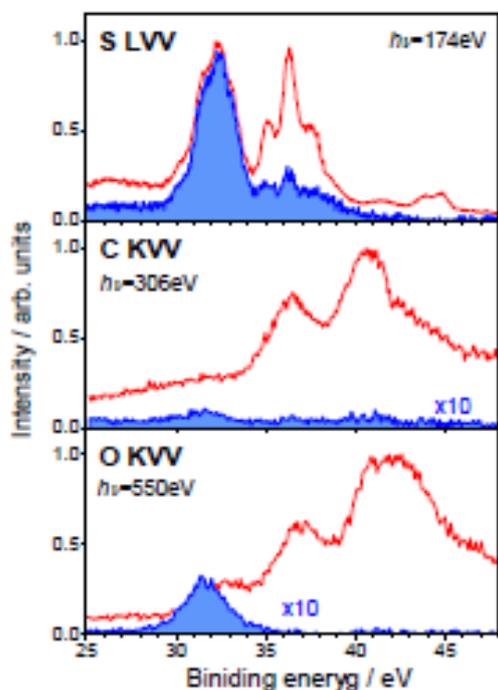


図2 硫化カルボニルの通常のS2p, C1s, O1s オージェスペクトル（赤線）とOCS2+の検出でフィルターをかけたオージェスペクトル（青線）。もっとも低エネルギーのバンドに対応するOCS2+状態が準安定の生成に寄与している。このOCS2+状態の生成量が初期生成した内殻空孔に応じて大きく異なっており、このため準安定なOCS2+生成量が内殻空孔に依存する。

対応するOCS2+状態が準安定の生成に寄与している。このOCS2+状態の生成量が、内殻空孔に応じて大きく異なっている。このことは、価電子軌道の空間分布を考慮することにより解釈できる。また、アセチレンのオージェについて特に異性化反応に因らなければ生成し得ないイオン対に着目して、電子・イオン同時計測測定を行った。同時計測から、このようなイオン対は特定の2価イオン状態の生成にのみ対応していることが見出され、これらの2価イオン状態において異性化反応が特徴的に起こっていることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計5件）

- ① “Stability and Fragmentation of OCS<sup>2+</sup> Studied by Using Auger-Electron-Ion Coincidence Measurement”, T. Kaneyasu, M. Ito, Y. Hikosaka and E. Shigemasa, Journal of the Korean Physical Society, 54, 371-375 (2009). 査読有
- ② “Formation of metastable carbonyl sulfide (OCS) dications following core-hole creation”, M. Ito, K. Soejima, T. Kaneyasu, Y. Hikosaka and E. Shigemasa, UVSOR Activity Report, 34, 69-69 (2008). 査読無
- ③ “Stability and dissociation of OCS<sup>2+</sup> formed via Auger decays of S 2p core-hole states in OCS”, T. Kaneyasu, M. Ito, Y. Hikosaka and E. Shigemasa, UVSOR Activity Report, 34, 70-70 (2007). 査読無
- ④ “Performance of the Double Toroidal Electron Analyzer for Electron Ion Coincidence Experiment”, T. Kaneyasu, M. Ito, Y. Hikosaka and E. Shigemasa, UVSOR Activity Report, 33, 46-46 (2007). 査読無
- ⑤ “Observation of Correlation between Electron Emission and Dissociation Following S2p Excitation of OCS”, T. Kaneyasu, M. Ito, Y. Hikosaka and E. Shigemasa, UVSOR Activity Report, 33, 59-59 (2007). 査読無

〔学会発表〕（計1件）

- ① Auger 電子・イオン同時計測によるOCS<sup>2+</sup>解離ダイナミクス, 伊藤雅大, 第21回日本放射光学会年会, 2008年1月13日, 立命館大学びわこ草津キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

彦坂 泰正 (HIKOSAKA YASUMASA)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教

研究者番号：00373192