

# 状態選択されたペニングイオン化反応のトラジェクトリ解析： 低温化学反応動力学へ向けて

(電通大院情報理工) 山北 佳宏

yamakita@uec.ac.jp

ペニングイオン化  $A^* + M \rightarrow A + M^+ + e^-$  は、励起原子  $A^*$  と分子  $M$  の衝突で電子が放出される過程である。近年  $H_2$  分子を対象に 1 K 程度の量子散乱現象として研究されているが[1-3]、終状態が分解されておらず発展途上にある。本研究では、速度分解ペニング電子分光で状態選択した反応断面積を測定し、その動力学を古典トラジェクトリ計算で解明する。粒子間相互作用とイオン化過程は、式(1)の光学ポテンシャルで表される。

$$V = V^*(R) - i\Gamma(R)/2. \quad (1)$$

ここで、実部  $V^*(R)$  は  $A^*$  と  $M$  との相互作用を表し、虚部  $\Gamma(R)/2$  は反応遷移確率に相当する。反応速度  $W(R) = \Gamma(R)/\hbar$  は、超励起離散状態からイオン化連続状態( $i$ )への遷移として式(2)で表される。イオン化幅  $\Gamma^{(i)}$  は、 $A^*$  と  $M$  の距離と配向に依存している。

$$\Gamma^{(i)} = 2\pi\rho^{(i)} |\langle \Psi_0 | \hat{H}_{e1} | \Psi^{(i)} \rangle|^2. \quad (2)$$

これまでに大野らによって精度の高い計算法が開発されてきたが[4]、対象は小さな分子に限られ、 $\pi$ 電子系を有する分子についてはベンゼンに  $C_6H_6$  しか研究されていなかった[5]。本研究では、多環芳香族炭化水素であるナフタレン  $C_{10}H_8$  にこの手法を適用し、実測したイオン化断面積の衝突エネルギー依存性[6]を解析した[7]。 $He^*(2^3S)$  と分子の相互作用ポテンシャル  $V^*$  を求めるのは困難なため、 $He^*$  と外殻の等しい  $Li$  原子で置き換えた相互作用ポテンシャル  $V_0$  を MP2/6-31++G(d,p) で約 2000 点求め、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) を full-counterpoise 法で補正した。トラジェクトリ計算は、大野らの開発したプログラムを用い[4,5]、無作為に発生させた 300 K の分子回転分布に対してラグランジュ方程式を解くことにより実行した。

ペニングイオン化反応断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) には、負の傾きを示す  $\pi$  軌道と正に近い  $\sigma$  軌道とで大別される傾向が再現された。これらはそれぞれ、 $He^*$  と  $C_{10}H_8$  との間に働く面外引力と面内斥力に影響されるためである。

衝突エネルギーに対する反応確率の変化は、個々のトラジェクトリを解析することによって説明できる。反応しうる衝突径数の最大値を臨界衝突径数  $b_c$  と呼ぶことにすると、粒子間ポテンシャルに加えて遠心力障壁の影響を強く受けることが明らかとなった。ほぼすべての  $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道で、衝突エネルギー  $E_c$  が 50 meV から 200 meV に増すと、 $b_c$  が小さくなった。さらに、電子密度の広がり小さな  $\pi$  軌道では臨界衝突径数  $b_c$  は小さくなり、逆に電子密度の広がり大きな  $\pi$  軌道では  $b_c$  は大きくなる傾向が見られた。

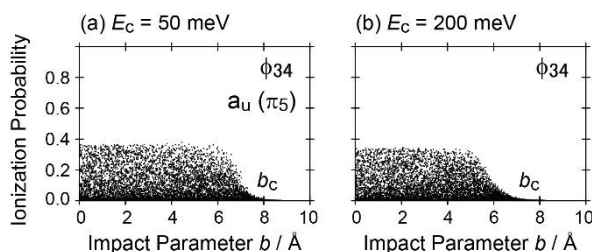


Fig. 1. Opacity functions for  $He(2^3S) + C_{10}H_8$ .

- [1] A. B. Henson, S. Gersten, Y. Shagam, J. Narevicius, E. Narevicius, *Science* **338**, 234 (2012). [2] J. Jankunas, K. Jachymski, M. Hapka, A. Osterwalder, *J. Chem. Phys.* **142**, 164305 (2015). [3] D. Bhattacharya, A. Ben-Asher, I. Haritan, M. Pawlak, A. Landau, N. Moiseyev, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1682 (2017). [4] K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 887 (2004). [5] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **122**, 044303 (2005). [6] M. Yamauchi, Y. Yamakita, K. Ohno, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 155 (1998). [7] Y. Yamakita, N. Kai, *Mol. Phys.* **117**, 3184 (2019).