九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

塩化水素の低エネルギー電子衝撃による励起水素原 子生成の異方性

肥後, 盛秀 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

小川, 禎一郎 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

https://doi.org/10.15017/17485

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告.1(1), pp.19-24, 1979-10-09.九州大学大学院総合理工学 研究科 バージョン: 権利関係:

塩化水素の低エネルギー電子衝撃による 励起水素原子生成の異方性

肥 後 盛 秀*•小 川 禎一郎* (昭和54年7月26日 受理)

Anisotropy of Formation of the Excited Hydrogen Atom Produced by Low-Energy Electron Impact on HCl

Morihide HIGO and Teiichiro OGAWA

The Balmer- β line excited by low-energy electron impact (25-30 eV) on HCl has been measured at angles of 55° and 90° with respect to the electron beam by using a high resolution (0.033 Å) Fabry-Perot interferometer. The translational energy distribution of H*(n=4) has been obtained through the analysis of its Doppler line shape. Differences of the two spectra and two distributions observed at 55° and 90° indicate that there is anisotropy of the spectrum and, thus, in the motion of the excited hydrogen atom. The high resolution spectroscopy on the electron-molecule collision has been known to give useful information on the mechanism of the dissociative excitation of a molecule; the present finding indicates the importance of the measurements of the angular dependence for the low electron energy near threshold.

1. 緒 言

近年,化学反応を制御し新しい合成過程を設計する ことの重要性が高まってきた。そのためには化学反応 をミクロなレベルで理解することが必須で,最近いろ いろな新しい計測法が提案されてきた。高真空下にお ける原子や分子の衝突現象は物理学の一分野としてか ねてより研究されてきた分野であるが,最近化学反応 の本質を理解することを目的とした化学的立場からの 衝突現象へのアプローチが進みつつある.

高真空下分子を電子衝撃すると電子の運動エネルギ ーの一部が分子に与えられ,分子は励起され,さらに 発光・イオン化あるいは解離という過程がしばしば引 続いて起る.このさいの発光スペクトルを解析し,分 子の単分子的励起解離過程を詳しく調べることが最近 可能となった¹⁾²⁾.この過程を塩化水素を例として書 くと,

HCl \xrightarrow{e} HCl**

**は分子の高い励起状態(しばしばイオン化ポテンシ ャル以上.超励起状態とも呼ばれる[®].)を示す.高励 起分子は引きつづき単分子的に分解し,

 $HCl^{**} \longrightarrow H^* + Cl + E_{excess}$

 $\mathbf{H^*} \longrightarrow \mathbf{H} + \mathbf{h}\nu.$

またはイオン化する.

 $HCl^{**} \longrightarrow HCl^+ + e$

高励起分子の解離において, 励起 エネルギーの 一部 は結合の 切断に使われるが, 残りの 過剰 エネルギー (Eexcess) は分解してできた 励起水素原子(H*)や塩 素原子の並進運動エネルギーに分配される.運動量・ エネルギー両保存則を考慮すれば, Eexcess の 97 %は H* の並進運動エネルギーになる. 分子間衝突の無視 できる低圧では, スペクトル線の形はドプラー効果に よってきまるので, 高分解能でスペクトル線の形を測 定しそれを解析すれば, 発光種の速度すなわち並進運 動エネルギーが求まる. このようにして H* の並進運 動エネルギーの布が得られれば, 高励起粉子の励起状 態・解離へのポテンシャルカーブ・解離機構等のミク ロレベルでの分子の動的情報が得られる¹⁾²⁾.

* 分子工学専攻

この方法は分子の励起・イオン化・解離の素過程を

解明する新しい有力な計測法である.本報告では HCl を低エネルギー (25~30 eV) 電子衝撃により励起し, 生成した H* のバルマー β 線を高分解能 (0.033 Å) で測定し, H* の 並進運動エネルギー分布とその角度 依存性を求め,励起水素原子生成の異方性につき検討 した.

2. 実 験

分子の電子による解離励起過程を研究するため本研 究室で試作された装置は大別して衝突室,試料準備室 と光学記録系より成る.試料は準備室で排気精製され ニードルバルブ,ノズルをへて高真空に保った衝突室 に導かれる.熱電子を加速し収束し電子ビームとし, 試料分子流と直交衝突させる.この高真空下での衝突 により,気相分子は励起され発光する.この発光を集 光し,光学記録系により分光し光電測光する.

2.1. 衝突室

衝突室はステンレス 製であり、その略図を Fig. 1 に示す. 液体窒素トラップをへて 650 ls^{-1} (ULVAC JLK-04) と 250 ls^{-1} (ULVAC U-250) の油拡散ポ ンプにより高速排気した. 衝突室の真空度は電離真空 計 (ULVAC GI-TL2) により測定した. だいたい数 時間の排気により 4×10^{-7} Torr の真空度を示した. なお、衝突室内に二次電子やフィラメントからの迷光 を避けるためにススを塗った.

フィラメント(a)からの熱電子は電極(b),



Fig. 1. Schematic diagram of the collision chamber.

a) filament, b) electrode, c) electrode,
d) electromagnet, e) multichannel nozzle,
f) needle valve, g) suppressor electrode,
h) target electrode.

(c)により所定のエネルギーに加速され、磁場(d) で収束されビーム状となり、電極(c)の中央の穴 (直径4mm)から等電位に保った衝突室に送られる、 ターゲット電極(h)はモリブデン製で、カップ状で あり直前に衝突室と等電位に保った金網のサプレッサ ー電極(g)を置いた.

発光スペクトルを測定する際のフィラメントは,直 径 0.2 mm のタングステン線 15 cm をコイル状に 巻いて作った. このフィラメントは電子エネルギー分 解能(電子エネルギーのばらつき)は約 2 eV である が,大きな電子 ビーム電流(最高 5 mA)が得られ る.励起関数を測定する際にはヘアピン型フィラメン トを用いた.この場合電子ビーム電流は小さいが(約 1 μ A),分解能が良い(±0.5 eV).

電子ビーム収束用の磁場(d)は, 直径約 12 cm であり銅線を 3000 回巻いてある.磁場の強さはガウ スメータ(YEW MM-11)により測定した.

衝突室に入った試料分子をなるべく直進させるよう に,試料分子は内径 4 mm のステンレスパイプに内 径 0.3 mm ステンレス管 95 本を詰めて作ったマルチ チャンネルノズル (e)より導入した.

衝突室は2つの測光用石英窓をもっている. これに より発光スペクトルを電子ビームに対して 90°の方向 と 55°の方向から測定することができる.

塩化水素(鶴見ソーダ,純度 99.7%以上)は、液体窒素-n-ペンタン寒剤により定温に保ち、試料圧を 一定にするようにした.

2.2. 光学記録系

スペクトル線の 測定 には ファブリペロ 干渉分光器 (溝尻光学)を用いた.装置の略図を Fig.2 に示す. 衝突室で得られた 発光 は 集光した後, ピンホール (直径 2 mm)を通しレンズにより平行光線とする. 干渉フィルター (バンド幅約 20 Å, バルマー β 線の 前後での透過率の変化±4%以下)によりバルマーβ



Fig. 2. Schematic diagram of the optical detection system.

線を分離し、エタロン板に入射させる. エタロン板は 気密槽に入れられており、槽内の圧力を変化させるこ とによりエタロン板間の媒質の密度を変化させること ができ、それにより透過波長を走査させることができ る. 透過した光子は、光電子増倍管(HTV R585), 光子計数器(NF PC545 A)により検出した. 気密 槽の圧力の測定には半導体小形圧力変換器(豊田工機 PMS-5)を用い、これをXYレコーダーの横軸に入れ 光子計数器の信号を縦軸に入れ記録した.

ファブリペロ分光器の性能を示すため測定した低圧 Cd-ランプのスペクトル (4799 Å) を Fig. 3 に示す. フィネス 100, 分解能 0.024 Å が得られている.



Fig. 3. A typical spectrum of a low pressure Cd lamp (4799Å). Finess: 100, Optical resolution: 0.024Å.

発光のしきい値(H* 生成に要する最低電子 エネル ギー)や励起関数の測定においては,分解能の良いこ とを必要としないので,いろいろな波長で測定が行な いうる分光器(Jarrell Ash JE-25)によりバルマー β線を分離し光電測光した.

2.3. 装置の性能

低圧気相中では複雑な二次的相互作用が起こりにく く、反応初期生成物に関する情報が得られる.この目 的のためには電子衝撃法においても、分子は一電子一 分子衝突によって励起されなければならない.さもな ければ、分子間衝突や二次電子等による二次的過程の 寄与が加わり複雑になる.以下に示す測定によって二 次的相互作用はほとんどなく、一電子一分子衝突の条 件で測定が行なわれていることを確かめた.

 N_2^+ の first negative band $(B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_s^+, 3914$ Å) は光学許容遷移によって励起される. 一方, N_2 の second positive band $(C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g, 3371 Å)$ は電子交換による光学禁制遷移によって励起され, 低 エネルギー電子衝撃において重要である. この2つの band は広い電子エネルギー範囲においてその強度が 測定されている⁴⁰⁵⁹. したがって 両者の強度比を 測定 し、文献値と比較することによって、二次電子の存在 割合を推定することができる.本装置においては、二 次電子の存在はすべての電子エネルギーにおいて無視 できることを確認した.

HCl からのバルマー β 線の強度の試料圧 および電 子ビーム電流の依存性を見れば、一電子-分子衝突が 起こっているかどうかがわかる. Fig. 4 に示されて いるように、満足すべき比例関係が得られている.



Fig. 4. Dependence of emission intensities of Balmer-β radiation on the electron-beam current and on the pressure in the collision chamber.

また, バルマー β 線の幅は 300 eV の電子で励起 した際,電子ビーム電流 (10-4000 μA), 試料圧 (0.5 -9.5×10⁻⁴ Torr), および磁場の強さ (16-60 Gauss) に依存しなかった.

電子エネルギーは、He ($3^{3}P-2^{3}S$, 3889 Å) のしき い値 23.01 eV⁶)、 $N_{2}^{*}(3914 Å)$ のしきい値 18.75 eV⁷⁰ と $N_{2}(3371 Å)$ の励起関数の最大値 14.02 eV⁶⁰ で補 正した (Fig. 5). またそのエネルギー分解能は He と N_{2}^{*} の励起関数の立上りから±0.5 eV と求めた.



Fig. 5. Electron energy calibration and resolution.





3. 解 析

励起種の生成の角度分布が等方的ならば、その並進 運動エネルギー分布はある特定方向の速度成分分布の 解析によって得られることが示されている⁹⁰. 分子間 衝突が無視できるほどの低圧気相中では、原子スペク トル線の形はドプラー効果によって決まる. したがっ て、スペクトル線の形 $F(\lambda)$ は観測方向に対する速度 成分分布に比例し、この形を解析することによって、 励起原子の並進運動エネルギー分布 $\Pi(E)$ が得られ る¹⁾²⁾.

$$II(E) \propto \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \tag{1}$$

この方法は、スペクトル線が放射の異方性や分解能 によるひずみを受けない場合において正しく適用でき る.

4. 結 果

塩化水素分子を 20 eV 以上の電子で衝撃すると, 励起水素原子が生成しバルマー線が観測される.励起 電子エネルギー 25 eV で得られるバルマーβ線の高 分解能スペクトルを Fig. 6 に示す.左側は電子ビー ムにたいし 55°,右側は 90°の方向から測定したもの である.測定にあたっては約2時間のデーターを積算 し、3点平均法により平滑化を行った.分光系の分解 能,バルマー線の微細構造,フィルター透過率の変化 等に起因するスペクトル線の歪みは小さく無視できる であろう.

両スペクトルを比較すると,重ねてみればすぐわか

ることであるが一致しておらず,90°方向から測定し たスペクトルはより頭がとがっている. このことは発 光スペクトルに異方性が存在することを示しており, 25 eV において 偏光 が 観測されたことと 一致してい る²⁰.

両スペクトルを前節でのべた解析法により解析し, 励起水素原子 H*(n=4) の並進 運動 エネルギー分布 を求めた.電子エネルギー 25 eV 及び 30 eV によっ て得られた結果を Fig. 7 に示す. 30 eV の場合には 55°方向の結果と 90°方向の結果はほぼ一致している. しかし 25 eV の結果では,両方向の分布に顕著な差 が存在する.

5. 考 察

電子衝撃法を用いた分子の解離励起過程は、マスス ペクトル法や飛行時間法 (time of flight)を用いて H⁺¹⁰, 準安定水素原子 H(2S)¹¹⁾, 高リードベルグ水 素原子 H(HR)¹²⁾ について研究がなされ,並進運動エ ネルギー分布やその角度分布が測定されている. これ らの分布は分子の励起状態と解離機構の解明のための 有力な情報である.

一方,量子数の小さな励起水素原子 H*(n=2,3,4 …)については電荷を持たず,短寿命であることから 上記の方法では並進運動エネルギーの測定は不可能で あった.しかし,十分低圧下での原子スペクトル線の 形はドプラー効果に依存するので,3節で示したよう にその形を詳しく解析することによって,励起原子の 並進運動エネルギー分布が得られる.従来,H*の並 進運動エネルギーは主にバルマー線の半値幅からその



Fig. 7. Translational energy distributions of $H^*(n=4)$ produced by low-energy electron impact on HCl.

平均値が求められてきた¹³⁾¹⁴⁾.しかし,半値幅より求 めた並進運動エネルギーと分布のピークとは,必ずし も一致するとはかぎらない.**Fig.7**より,並進運動 エネルギーは数 eV にわたって分布しており,解離 機構を考察する際には本研究で求めたような分布を用 いることが重要である.

塩化水素の電子衝撃によって生成する H*(n=4) は 大きく2つのグループに分けられる. すなわち,大き な並進運動エネルギーを持つ成分(しきい値約 25eV で,高エネルギー電子衝撃において重要)と小さな並 進運動エネルギー電子衝撃において重要)である²⁰. 本研究において用いた電子エネルギーによる励起で は,低エネルギー成分が重要である. この成分は, 主に HCl⁺($^{4}\Pi$) に収れんする リードベルグ 状態から HCl⁺($^{2}\Sigma^{+}$) に収れんする リードベルグ 状態にポテン シャルカーブを乗り移ることによって生成すると考え られる²⁰.

水素の電子衝撃によって生成する H⁺¹⁰ と H(2S)¹¹⁾ の角度分布の測定から、これらの過程には異方性が存 在し、その異方性はしきい値付近で最大であり、高エ ネルギーになるにつれて減少し、等方的となることが 示されている. また理論計算¹³⁾¹⁵⁾によって、電子ビ ームに対して 54.7° 方向から観測すれば,異方性を考 慮せずしてスペクトル線の形の解析ができることが示 されている.しかし,バルマー線の形の測定はこれま で電子ビームに対して 90° 方向からのみ行なわれ,異 方性については調べられていなかった.

Fig. 7 に示されている 90°方向から 測定した並進 運動エネルギーの 0-2 eV 成分は, 55°方向から測定 した並進運動エネルギー分布にはほとんど見られず, 明らかに 異方性 に 原因する成分である. この成分が 90°方向から 測定したスペクトル線の頭の部分をやや 尖らしていたものである.本研究により,励起水素原 子のしきい値付近の低エネルギー電子衝撃により,並 進運動エネルギーに関する情報を得,その解離励起過 程を研究するには 90°方向からの測定では不十分であ ることが明らかとなった.

6. 結 論

高分解能スペクトル線の解析によって、励起原子の 並進運動エネルギー分布が得られる.しきい値付近の 低エネルギー電子衝撃においては、発光スペクトルに 異方性が存在し、正確な並進運動エネルギー分布の決 定には電子ビームに対して 90°方向だけでなく、異な る角度からの測定が必要であることが見出された. 本研究に御配慮いただいた工学部石橋信彦教授に感 謝いたします.また本研究は文部省科学研究費(一般 研究C)の補助により遂行されました.

参考文献

- 1) T. Ogawa, M. Higo, Chem. Phys. Lett., in press (1979).
- 2) M. Higo, T. Ogawa, Chem. Phys. in press (1979).
- 3) R. L. Platzman, The Vortex, 23, 372 (1962).
- 4) W. L. Borst, E. C. Zipf, Phys. Rev., A1, 834 (1970).
- 5) M. Imami, W. L. Borst, J. Chem. Phys., 61, 1115 (1974).
- A. R. Striganov, N. S. Sventitskii, Table of Spectral lines of Neutral and Ionized Atoms (IFI/Plenum, New York, 1968).
- D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. W. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy (John Wiley-Interscience, London, 1970).
- T. G. Finn, J. F. M. Aarts, J. P. Doering, J. Chem. Phys., 56, 5632 (1972).
- 9) J. Durup, F. Heitz, J. Chim. Phys., 61,

470 (1964).

第1巻 第1号

- A. Crowe, J. W. McConkey, Phys. Rev. Lett., 31, 192 (1973);
 A. Crowe, J. W. McConkey, J. Phys., B6, 2088 (1973).
- 11) M. Misakian, J. C. Zorn, Phys. Rev., A6, 2180 (1972).
- 12) J. A. Schiavone, K. C. Smyth, R. S. Freund, J. Chem. Phys., 63, 1043 (1975).
- 13) K. Ito, N. Oda, Y. Hatano, T. Tsuboi, Chem. Phys., 17, 35 (1976); 21, 203 (1977).
- 14) I. Tokue, I. Nishiyama, K. Kuchitsu, Chem. Phys. Lett.. 35, 69 (1975);
 - T. Ogawa, F. Masumoto, N. Ishibashi, Chem. Lett., 1976, 207;
 - R. S. Freund, J. A. Schiavone, D. F.
 Brader, J. Chem. Phys., 64, 1122 (1976);
 M. Higo, T. Ogawa, N. Ishibashi, Chem.
 Lett., 1977, 739;
 - N. Kouchi, K. Ito, Y. Hatano, T. Tsuboi, Chem. Phys., 36, 239 (1979).
- 15) R. N. Zare, D. R. Herschbach, Proc. IEEE. 51, 173 (1963);
 R. N. Zare, J. Chem. Phys., 47, 204
 - (1967).