

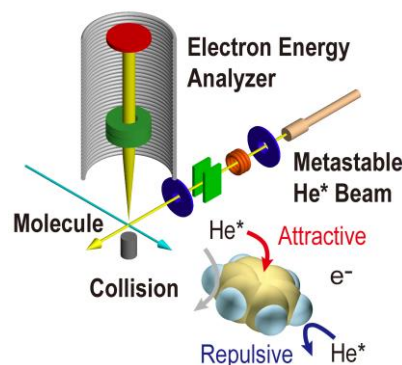
Accounts of Materials & Surface Research

Surface electron density of polycyclic aromatic hydrocarbons studied by metastable impact collisional ionization

Yoshihiro Yamakita*

Department of Engineering Science, Graduate School of Engineering and Informatics,
The University of Electro-Communications
1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan
yamakita@uec.ac.jp

This article reviews the experimental and theoretical methodology of Penning ionization electron spectroscopy utilizing $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{M} \rightarrow \text{He} + \text{M}^+ + \text{e}^-$ in the researches on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) including alkyl-bridged paracyclophane. A highly-sensitive retarding electron energy analyzer of the magnetic bottle type was newly developed, in which the magnetic bottle effect made it possible to collect all of the electrons emitted into the 4π steradian from the ionization point. In the Penning ionization electron spectra (PIES) of PAHs, the bands originating from π orbitals were observed about three times strongly compared to those from σ orbitals. This propensity is connected with the selective sensitivity of Penning ionization electron spectroscopy to the surface electron of the molecule. Spectral simulations were successfully performed using the outer-valence Green's function (OVGF) method and the exterior electron density (EED) calculations. The EED was defined for each molecular orbital ϕ_i as the total electron density outside the van der Waals surfaces of the molecule. Classical trajectory calculations for Penning ionization were also performed using the quantum chemically calculated potential energy surface between the metastable He^* atom and the target molecule M, in which He^* was approximated by Li. Comparisons between experiment and theory showed that (1) the PIES intensity (ionization cross-section) is proportional to the exterior electron density (EED); (2) the trajectories of frontal or grazing collisions roughly correspond to the surface areas where the EED extends; (3) the velocity dependence of He^* is related to the ionization cross-section σ_i , which is smaller for larger (smaller) collision energy E_c when an attractive (repulsive) force acts between the metastable atom He^* and the molecule M.



Keyword: Penning ionization, Electron spectroscopy, Trajectory, Polycyclic aromatic hydrocarbon, Nanocarbon

Yoshihiro Yamakita 2011-present | Associate Professor (Department of Engineering Science, Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications), 1995 - 2011 | Research Associate (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University), 2000 - 2002 | Ramsay Memorial Fellow (Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, University of Oxford), - 1995 | D.Sc (Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo) He is an expert in spectroscopic studies of nanocarbons and biomolecules, using IR and Raman vibrational spectroscopy and Penning and photo electron spectroscopy. ORCID: 0000-0002-2913-7516



励起原子衝突イオン化による 多環芳香族炭化水素の表面電子状態の研究

山北 佳宏*

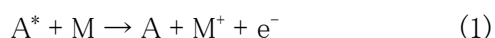
電気通信大学 大学院情報理工学研究科 基盤理工学専攻

1. 多環芳香族炭化水素とナノ炭素

多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) の電子構造に関する研究は、グラフェンのような新しい炭素ネットワーク、ナノ炭素構造体、有機エレクトロニクスの研究に関連している。PAH は共役 π 電子系の基本構造であり、電子相関が強く働く系であるため、実験と理論の両面から多くの研究がこれまでに行われてきた。気相の電子分光は、電子状態を理論計算と対比させながら研究するために有力な手法である。我々はこれまで、紫外光電子分光 (UPS) とペニング電子分光法を用いた実験と理論計算の開発研究を行ってきた。本稿では、材料表面に関する研究や最新の動向を展望しながら、著者らが開発してきたペニング電子分光の実験装置、理論解析の方法、実験と理論から得られる情報を紹介する。

2. ペニングイオン化電子分光法

準安定励起原子を A^* 、標的分子を M としたとき、これらの衝突によっておこるイオン化反応



をペニングイオン化 (Penning ionization) という。¹ また、この反応による電子の運動エネルギーを測定する手法をペニングイオン化電子分光と呼ぶ。² A^* の励起エネルギー $E(A^*)$ から、放出される電子の運動エネルギー $E(e^-)$ を差し引くと、イオン化エネルギー (仕事関数) に相当するエネルギー E が得られる。

$$E = E(A^*) - E(e^-) \quad (2)$$

この関係式は、光電子分光での光子エネルギー

— $h\nu$ を $E(A^*)$ で置き換えたものに相当する。しかし、式(1)のペニングイオン化では、左側の入口側と右側の出口側における粒子間の相互作用の違い (通常数 100 meV) が、放出される電子エネルギーに反映されるため、 E は厳密にはイオン化エネルギーとは異なる。

A^* には通常希ガスの準安定励起原子が用いられる。希ガスは、周期表の同一周期内において励起エネルギーが最大であり、基底状態で不活性であるため電子分光に好適である。なかでも $He^*(2^3S)$ は、励起エネルギーが 19.82 eV と大きい。3 重項基底状態であるため状態寿命が 4200 s と非常に長い。

3. 磁気ボトル型電子エネルギー分析器

従来までの実験装置では、同心半球型電子エネルギー分析器を用いられてきた。本研究では、これと並行して磁気ボトル効果³を使った分析器を開発し、⁴⁻⁶ 電子の捕集効率を 1,000 倍程度向上させた。本電子エネルギー分析器は、常時連続的に動作可能であるため、放射性元素

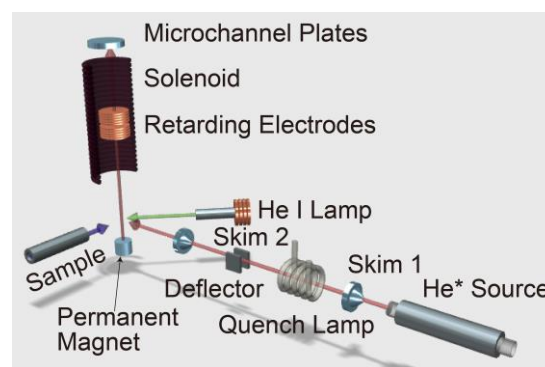


Figure 1. A highly-sensitive retarding-type electron energy analyzer of the magnetic bottle type for Penning ionization and photoionization electron spectroscopies.

の β 壊変などの時間的にランダムに放出される電子の分析にも利用されている。^{6,7}

Figure 1 のように、永久磁石による強磁場とソレノイドによる弱磁場を同軸上に並べると、ボトルを逆さにしたような不均一磁場が生成される。すなわち、ボトルの口に相当する場所がペニングイオン化反応の起こる衝突中心であり、図中の茶矢印と紫矢印の交差点から電子が放出される。このとき、磁力線のまわりで電子はローレンツ力により周回運動し、その運動エネルギーは保存される。ボトル状の磁力線分布は、ボトルの底へ行くほどすなわち図で上方に行くほど疎になっているので、電子の周回方向の速度成分は上へ行くほど小さくなり、磁力線に沿った方向の速度成分に変換される。これを磁気ボトル効果と言う。

また、ボトルの口で下方向に放出された電子は、磁力線方向と一致しない限り、同様の原理で完全な周回運動に帰着したのち、反対の上方向への螺旋運動に反転する。これを磁気ミラー効果と言う。結果的に、ボトルの口の中心で全立体角 4π sr 方向に放出された電子が 100% の効率で捕集される。

電子の運動エネルギー分析は、Figure 1 のソレノイド内部に置いた阻止電極に負の電位を与え、これを掃引することによって行う。すなわち、阻止電位を超える運動エネルギーを持った電子しか透過できないため、透過してきた電子をマイクロチャンネルプレートで増幅して計数すると、阻止電位の関数として積分型のスペクトルとして電子エネルギー分布が測定できる。これを微分してスペクトルを得る。

電子のエネルギー分解能は、磁気ボトル内での放出電子の周回運動のピッチをどれだけ伸ばし平行化できるかと、阻止電場をいかに理想的に均一にかけられるかで決まる。前者は、ボトル口の強磁場とボトル内の弱磁場の比が大きいほどよい。後者は、電極に張られた電気鍍造メッシュのワイヤー径とワイヤー間距離の比(透過率)を含む関数として決まる。我々の装置では、80 mT/0.62 mT の磁場比と 90.0% 透過率のメッシュを採用したところ、Ar からの 5.46 eV の He I UPS 光電子で 82 meV の分解能となった。⁴

実験装置のその他の部分について述べる。^{4,5} 準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ はノズル内の電極とスキマー1 (Skim 1) との間の直流放電で生成される。 2^3S 状態以外の高励起 He 原子や荷電粒子は偏向板で除去される。 He^* はスキマー2 (Skim 2) を通じて原子ビームとしてコリメートされ、上述の電子エネルギー分析器の直下つまり永久磁石の真上に導入される。この衝突中心に試料気体あるいは試料分子線が導入され、 He^* と標的分子のペニングイオン化が起こる。 He^* の並進速度は熱分布を持っており、チョッパーを使って時刻 $t = 0$ を規定し、その後の飛行時間で速度分解することができる。これは後に述べる He^* の衝突エネルギー依存性の実験で用いられる。

4. 多環芳香族炭化水素の表面電子状態

気相のナフタレンとピレンのペニング電子スペクトル (PIES) を Figure 2 に示す。^{8,9} それぞれについて実測と計算が比較されているが、とくに電子エネルギー 5 eV 以上で良好な一致を示している。

計算のバンド位置は、分子の価電子のイオン化における多体効果をグリーン関数で取り込む Outer-valence Green's function (OVGF) 法で得られた。一般に、本手法によるイオン化エネルギーは一電子近似の SCF 計算から得られる軌道エネルギーに比べて再現性が高い。計算のバンド強度(イオン化断面積)は、Exterior Electron Density (EED) モデル^{5,10} に基づく値を用いた。EED は、分子軌道 ϕ_i について、構成原子のファンデルワールス半径より外側の領域 Ω に分布する電子密度の総計である。空間を $(0.1 \text{ \AA})^3$ の体積素片に分割して数値積分した。

$$(\text{EED})_i = \int_{\Omega} |\phi_i|^2 d\tau \quad (3)$$

計算されたバンド位置は再現性が高く、複数のバンドが重なっている場合の帰属に有効である。バンド強度については、 π 軌道に由来する PIES バンドは σ 軌道によるものに比べて 2 倍以上強く計算されており、実験を再現している。すなわち、 π バンドは σ バンドより数倍強い。例

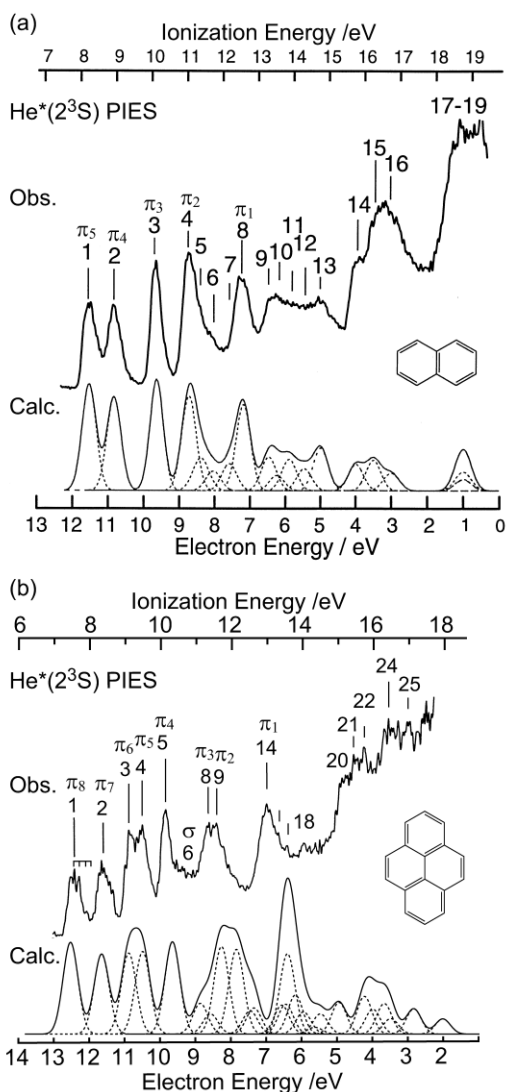


Figure 2. Penning ionization electron spectra (PIES) of (a) naphthalene and (b) pyrene in collision with metastable $\text{He}^*(2^3\text{S})$ atoms.

例えば、(a) のナフタレンの σ バンド 6, 7, 10-12 や、(b) のピレンの σ バンド 6, 10-13, 15-18 は非常に弱いかほとんど観測されておらず、強く現れている π バンドと対照的である。このような強度差は、紫外光電子スペクトル(UPS)では見られず、PIES で特徴的である。

PAH の PIES では、 π 軌道は σ 軌道に比べて原子の中心から離れた領域に電子分布が広がっているため、強いバンドとして観測される。UPS では、軌道の種類にかかわらず、各バンドはほぼ一定の強度として観測される。これらの結果から、PIES が分子表面の電子分布を選択的に観測することが示される。これは、PAH が表

面に吸着しているとき、表面に露出している電子密度を分析する際に役立つ。¹¹ 他にも、クリセンやコロネンなどの大きな PAH でも 5 eV 以上の電子エネルギー領域は EED モデルでよく再現される。⁹ 5 eV 以下の領域は、PAH で共通して Figure 2 のように実測でバックグラウンドのように大きく強度が立ち上がるため、比較が困難だった。また、パラシクロファンのようにアルキル架橋されたベンゼン環について、架橋に伴う π - σ 性の混合について議論された。¹²

5. 表面電子状態

一般に化学反応は原子や分子の接触を契機として起こるから、原子分子の表面・界面は化学反応の最前線と言うことができる。原子レベルで触媒反応や微細構造の研究を行う場合、表面の電子状態を選択的に観測する手法が有用となる。準安定励起原子を用いる PIES は、X 線や電子線を使う手法と並んで表面の電子状態についての貴重な情報を与える。

これまで PIES を使った固体表面の研究では、Cl 原子を有するベンゼン誘導体の Au 表面上の自己組織化膜の構造¹³ や氷上薄膜での移動度、¹⁴ 非結合性軌道を持つ NH_3 分子の Ni 表面吸着状態の温度依存性¹⁵ などが明らかにされ、近年では π 共役系分子のナノ構造化の研究に PIES が使われている。¹⁶ 固体表面以外では、イオン液体の表面状態、¹⁷ 2 成分液体での表面組成と表面張力との関係、¹⁸ ヘリウム液滴内の PAH 分子からのイオン化の研究¹⁹ へと発展している。以下では、気相単分子の表面電子状態に関連した He^* 衝突の動力学に関する研究を紹介する。

ナフタレンについて、分子軌道ごとの電子密度分布を等高線として Figure 3 に示す。²⁰ 図中の番号は Figure 1(a) のバンド番号に対応している。青い線は各構成原子のファンデルワールス半径を持つ球を分子平面に平行な平面で切った時の切断面を示す。 σ 軌道については分子平面、 π 軌道については節面を避けて分子平面から 1 Å だけ離れた平面で切断したときの電子分布である。等高線は対数尺度になっており、等間隔であることは指数関数的であることを意味する。

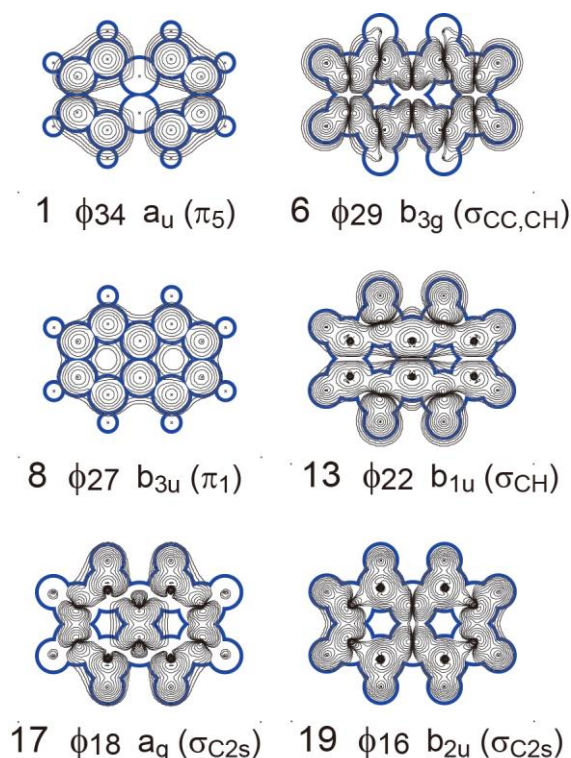


Figure 3. Electron density contour maps on the molecular plane for σ orbitals and on a plane 1 Å away from the molecular plane for π orbitals. The blue line represents the van der Waals surfaces.

Figure 1(a)のバンド6, 13, 17, 19は、 σ 軌道からのイオン化に由来し、小さなEEDを反映しいずれも弱い強度として観測された。これはFigure 3でファンデルワールス面外に分布する電子密度の等高線が空間的に狭いことにも表れている。バンド17, 19にそれぞれ対応する ϕ_{18} , ϕ_{16} はCの2s軌道であり、局在性の高い σ 軌道であることが分かる。すべての σ 軌道は分子面内に電子密度が広がっているため、 He^* が分子面内から近づいたときにイオン化を起こしやすい。

一方、バンド1, 8にそれぞれ対応する ϕ_{34} , ϕ_{27} は π_5 , π_1 軌道であり、ファンデルワールス面外の電子分布(EED)が大きい。Figure 3で $\phi_{27}(\pi_1)$ 軌道は青いファンデルワールス面外に分布がないように見えるが、これは分子面外方向の紙面に垂直な方向に分布しているためである。この電子分布は、 π 軌道がイオン化するとき He^* は

面外方向から接近してくることにつながる。

6. 原子衝突イオン化の反応軌跡

気相の原子や分子の化学反応を原子や分子の衝突あるいは解離過程とみなし、その過程での並進速度や内部エネルギーの時間的・空間的变化を調べる研究が多く行われてきた。理論計算と厳密に比較できる実験結果を得るには、気相が最適な反応場であるためである。このような気相反応実験では、分子の並進速度や分子の向き(配向)を制御・規定する様々な実験手法が開発されてきた。

気相の化学反応動力学研究におけるPIESの長所は、電子エネルギーからイオン化された分子軌道を特定することができ、EEDを通じて分子のどこに衝突したかを近似的に規定できることである。このように衝突方向を規定できる反応過程は、ペニングイオン化のみであると言える。PIESを原子レベルでの固体表面や吸着分子に適用する研究も行われている。

He^* が分子Mにどのように衝突しペニングイオン化が起こっているかは、粒子の軌跡(トラジェクトリ)と反応確率を理論計算することで明らかにすることができる。²⁰⁻²²

まず、 He^* とMの間に働く相互作用ポテンシャルエネルギー V をMのまわりの3次元空間の格子点で量子化学計算し補間する。

$$V = \Delta E = E(He^*-M) - E(He^*) - E(M) \quad (4)$$

V は式(4)で定義されるが、PAHのような大きな分子と He^* について励起状態計算を行うには莫大な計算コストがかかる。これを避けるため $He^*(2^3S: 1s2s)$ と同一の価電子配置を持つ $Li(2^1S: 1s^22s)$ の基底状態を使って計算することができる。内殻軌道の占有数に違いがあるものの、希ガスの準安定励起原子とアルカリ金属原子の基底状態の間には類似性が確認されていることによる。

次に、分子を空間固定の座標系XYZの原点におき、原点から十分遠く離れた場所で He^* の初期位置と初速度をランダムに発生させX軸に沿って衝突させる。分子を古典力学に従って回

転させると、相互作用ポテンシャル V も分子固定系座標 xyz と共に回転する。このとき、 He^* は V の傾きによって加速度を受けながら軌跡を描くので、時間幅 10 fs ごとに運動方程式を解く。このとき各点におけるイオン化確率を算出し、それを積分することにより、分子軌道 ϕ_i ごとに PIEs 強度であるイオン化断面積 σ_i が得られる。

He^* の初速度は、遠方で X 軸に平行とし、任意の衝突エネルギー E_c に相当する値に設定する。 He^* の初期位置は X 軸を中心軸として b だけ離れた円周上に発生させる。すなわち、 $b = 0$ の場合は X 軸上で分子 M の重心に向かう初期位置に相当し、 X 軸外の $b \neq 0$ の場合は M の重心から外れた周囲にかすむように向かう初速度である。このとき、 b を衝突径数 (impact parameter) と呼び、正面衝突 (中心衝突) に対するかすり衝突 (周辺衝突) の寄与を議論するために用いられる。

イオン化確率の衝突径数 b に対する依存性を各分子軌道 ϕ_i について Figure 4 に示す。²⁰ ナフタレンのような大きな分子に対するの衝突イオン化過程の初めての計算例である。図内の点は He^* と M との 1 回の衝突 (1 本の軌跡) に対応し、そのイオン化確率を縦軸として示している。

横軸の b に対し、縦軸のイオン化確率が複数の値をとる結果は分子が回転しているためである。 b が同じでも、分子に対する衝突方向・位置が等しいとは限らず、イオン化確率が異なることによる。 b が小さいほど正面衝突に近く、 b が大きいほどかすり衝突に近い。つまり、点の分布が横に広がっているときは正面衝突からかすり衝突まで広くイオン化確率があることに対応し、縦に広がっているときはイオン化確率が高い場合から低い場合まで分布していることを意味する。

π 軌道の $\phi_{34}(\pi_5)$ 、 $\phi_{27}(\pi_1)$ では、イオン化確率がそれぞれ 0.3、0.9 程度まで高く分布しているが、 σ 軌道の $\phi_{29}(\sigma_{\text{CC,CH}})$ 、 $\phi_{22}(\sigma_{\text{CH}})$ では 0.2 以下の低い領域に分布している。また、エネルギー準位の高い $\phi_{34}(\pi_5)$ 、 $\phi_{29}(\sigma_{\text{CC,CH}})$ では衝突径数 b が 7 Å 程度までイオン化確率を示すが、低準位の $\phi_{27}(\pi_1)$ 、 $\phi_{22}(\sigma_{\text{CH}})$ では 6 Å 程度までしか示さない。この結果は、分子表面の電子分布に

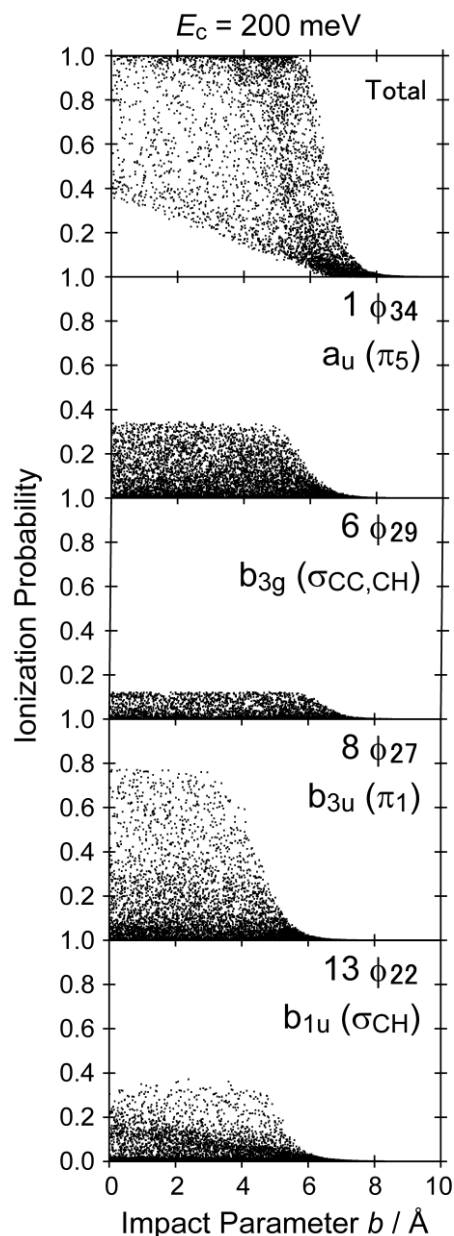


Figure 4. Ionization probabilities of naphthalene as a function of the impact parameter b at the collision energy of 200 meV with $\text{He}^*(2^3\text{S})$.

関係している。Figure 3 に示したように、前者の軌道では EED が分子両端に分布しているのに対し、後者の軌道では分子中心領域に分布していることによる。

全イオン化確率 (Total) としては、衝突径数 b が 6 Å 程度までは最大確率 1 でイオン化するが、約 8 Å にかけて確率は減少し、8 Å 以上では He^* は衝突せず素通りすることが分かる。また、

$b = 0$ の正面衝突から $b = 6 \text{ \AA}$ のかすり衝突にかけて、イオン化確率の空白領域が低確率側にある。この領域ではイオン化が低確率な衝突はあり得ないことを意味するが、これは全イオン化断面積が各分子軌道へのイオン化確率の和集合となることに起因する。つまり、 He^* は各分子軌道のいずれとも相互作用しながら接近するところ、 b が 6 \AA 以下ではいかなる分子配向でも必ず反応する軌跡となることを意味する。この事実は、ペニングイオン化反応では He^* 一粒子の軌跡ごとに反応分岐比があり、全反応過程で He^* の生存確率 (survival factor) として反応確率 Total が決まることを意味している。

7. イオン化反応の衝突エネルギー依存性

He^* は相互作用ポテンシャル V の傾きに応じた力を受けながら分子 M に近づくので、その速度に応じて速度の向きを変える度合いが異なり、積は速度に依存する。相対速度に対するイオン化断面積の依存性は、速度の異なる He^* に対して実測されており、次式のようにイオン化断面積 $\sigma_i(E)$ の衝突エネルギー依存性として両対数プロットの傾き m として定義される。²³

$$\log \sigma_i(E) \propto m \log E \quad (4)$$

ナフタレンの各バンド (分子軌道 ϕ_i) に対する衝突エネルギーの依存性を Table 1 に示す。²⁰ π 軌道に相当するバンド 1~4, 8 の傾き m は、 -0.3 程度の値となっており、 σ 軌道に由来するその他のバンドの -0.1 程度比べて明らかに負に傾いている。

この傾向は、 He^* とナフタレンの π 電子系との相互作用による。一般に、 He^* と分子 M との間に引力が働く領域では He^* が遅いほど引き込まれて反応しやすい。つまり、衝突エネルギー E_c が小さいほど反応断面積 σ_i が大きくなるので m は負となる。逆に、斥力が働く領域では He^* が遅いと分子に近づくことができず反応できないため m は正方向への傾向が強くなる。

Figure 5 に示すように、 He^* との相互作用は、分子面外方向で引力的、分子面内方向で斥力

Table 1. Slope parameters m for the $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{naphthalene}$ system in the collision energy range 50–500 meV for calculation and 80–300 meV for experiment, respectively.

Band	MO	Character	Calc.	Obs. ⁸
1	34	π_5	-0.197	-0.265
2	33	π_4	-0.227	-0.337
3	32	π_3	-0.179	-0.313
4	31	π_2	-0.180	-0.193
5,6	30,29	$\sigma_{\text{CC,CH}}$	0.030	-0.174
7,8	28,27	$\sigma_{\text{CC,CH}}, \pi_1$	-0.163	-0.310
9-13	26-22	$\sigma_{\text{CH}}, \sigma_{\text{CC}}$	0.089	-0.11
14-16	21-19	$\sigma_{\text{CC}}, \sigma_{\text{CH}}$	-0.010	-0.12
17-19	18-16	$\sigma_{\text{C}2s}$	0.159	-0.07

的である。¹³ この引力的相互作用は、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と等価電子の Li がベンゼンや PAH と面外方向で錯体形成する事実からも支持される。Li-ベンゼン錯体での引力相互作用の原因は、約 1.5 \AA 以上では Li $2s$ 軌道とベンゼン π_1 軌道との結合的な軌道相互作用、約 1.5 \AA 以下では Li からベンゼンへの電荷移動相互作用が主因であることが分かっている。²⁴

分子面外方向には π 軌道の EED が分布し、面内方向には σ 軌道の EED が分布している。したがって、Table 1 における π 軌道の負の傾きはこの引力ポテンシャルを反映していると結論される。 σ 軌道の m が正とならず負となっているのは、引力領域が CH 結合近傍にも広がっていることや、 He^* の軌跡が回転する分子の引力ポテンシャルの影響を受けているためと考えられる。さらに、Li 近似では π 電子系の引力領域が十分には再現されないことが分かっている。²⁵

8. まとめ

ペニング電子分光は、(1) ファンデルワールス面外に分布した電子密度 (EED) を反映し、PIES 強度 (イオン化断面積) は EED に比例する

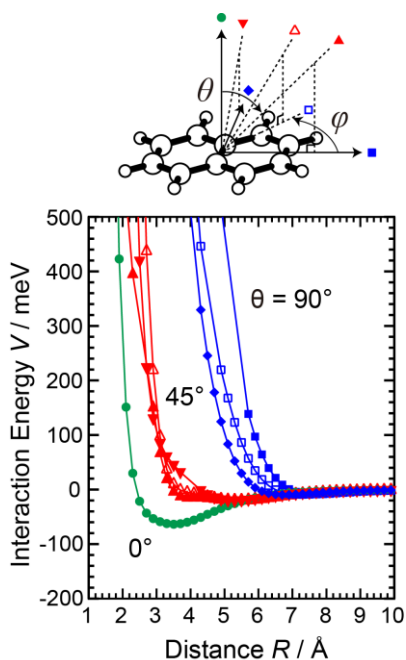


Figure 5. Interaction potential energy curves of V for naphthalene between $\text{Li}(\text{He}^*)$ and the center of mass of the molecule.

こと, (2) He^* が正面衝突あるいはかすり衝突でイオン化されやすいかは EED で大まかに説明されること, (3) He^* の速度依存性は, 分子との間に引力が働くとき, 衝突エネルギー E_c が大きいほどイオン化断面積 σ_i が小さくなることを紹介した。

気相のペニング電子分光は, 1 K (0.08 meV) 以下の低温領域での衝突反応として近年の基礎研究で注目されている。^{20,26,27} また, 準安定励起原子は真空中で極低温に冷却することができるため, 原子の物質波の干渉を利用する原子光学の分野としてナノテクノロジーを超える微細加工への応用が期待されている。²⁸

とくに準安定励起原子 A^* と分子 M との低温衝突では, M の周りの引力・斥力相互作用が遠心障壁と競合し, 物質波や形状共鳴などの量子効果が現れる。²⁹⁻³² Narevicius ら^{29,30} と Osterwalder ら^{31,32} は, $\text{He}^*(2^3\text{S})$ や $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$ による H_2 , N_2 , CO , NH_3 , CHF_3 などの小分子の低温ペニングイオン化の実験を報告しており, Moiseyev らは H_2 の衝突反応の量子計算を行っている。³³ また, 冷却分子の反応動力学は, A^*

と M の合流分子線 (merged beam),²⁹⁻³² He^* のレーザー冷却,³⁴ Zeeman 減速,³⁵ Stark 減速³⁶ などの実験手法を開発することでさらに研究することができる。

しかし, これらの極低温でのペニングイオン化反応の研究ではこれまで電子分光が使われておらず, 全断面積としてイオン検出で観測されているのみである。ペニング電子分光法が低温衝突反応に適用できれば, EED に対して接近する He^* の轉向点への遠心力障壁の影響や, He^* の物質波 (1 K で 12.6 Å) や分子の回転波動関数を反映した量子効果が分子軌道ごとのイオン化断面積として明らかにできると期待される。

9. 謝辞

本研究は, 東北大学と電気通信大学の多くの方々との共同研究による成果である。また, 科学研究費補助金 (JP22550004, JP25620010, JP16K05645, JP22K12670) や IQCE 研究助成の支援を受けた。量子化学計算は岡崎共通研究施設計算科学研究センターで行われた。この場を借りて感謝申し上げる。

参考文献

- 1) F. M. Penning, *Naturwiss.*, **1927**, *15*, 818–818.
- 2) V. Čermák, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 3781–3786.
- 3) P. Kruit and F. H. Read, *J. Phys. E*, **1983**, *16* 313–324.
- 4) Y. Yamakita, H. Tanaka, R. Maruyama, H. Yamakado, F. Misaizu, and K. Ohno, *Rev. Sci. Instrum.*, **2000**, *71*, 3042–3049.
- 5) Y. Ishiguro, Y. Yamakita, and N. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, *754*, 137653-1 – 137653-8.
- 6) Y. Shigekawa, Y. Kasamatsu, Y. Yamakita, Y. Yasuda, E. Watanabe, N. Kondo, H. Haba, and A. Shinohara, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **2020**, *976*, 164207-1 – 164207-10.
- 7) B. Seiferle, L. von der Wense, I. Amersdorffer, N. Arlt, B. Kotulski, and P. G. Thirolf, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **2020**, *463*, 499–503.

- 8) M. Yamauchi, Y. Yamakita, H. Yamakado, and K. Ohno, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88-91, 155–161.
- 9) Y. Yamakita, M. Yamauchi, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 024306-1 – 024306-13.
- 10) K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4555–4561.
- 11) Y. Harada and H. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1987**, 26, 1201–1204.
- 12) Y. Yamakita, M. Yamauchi, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 322, 189–198.
- 13) J. Stultz, S. Krischok, and D. W. Goodman, *Langmuir*, **2002**, 18, 2962–2963.
- 14) A. Borodin, O. Höfft, U. Kahnert, V. Kempter, S. Krischok, and M. O. Abou-Helal, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 5407–5413.
- 15) B. Lescop, A. Galtayries, and G. Fanjoux, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 13711–13718.
- 16) H. Sanada, Y. Asoma, H. Ozaki, O. Endo, H. Oike, M. Hasegawa, and Y. Mazaki, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 17781–17797.
- 17) T. Iwahashi, T. Nishi, H. Yamane, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19237–19243.
- 18) G. Andersson and H. Morgner, *Liquid Surfaces*, Chapter 52, *Surface and Interface Science: Volume 7: Liquid and Biological Interfaces*, K Wandelt, Ed., **2020**, Wiley-VCH Verlag.
- 19) M. Shcherbinin, A. C. LaForge, M. Hanif, R. Richter, and M. Mudrich, *J. Phys. Chem. A*, **2018**, 122, 1855–1860.
- 20) Y. Yamakita and N. Kai, *Mol. Phys.*, **2019**, 117, 3184–3193.
- 21) K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 887–908.
- 22) S. Falcinelli, F. Vecchiocattivi, J. M. Farrar, F. Pirani, *J. Phys. Chem. A*, **2021**, 125, 3307–3315.
- 23) K. Ohno, T. Takami, K. Mitsuke, and T. Ishida, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2675–2687.
- 24) C. H. Borca, L. V. Slipchenko, and A. Wasserman, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 8190–8198.
- 25) M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 044303-1 – 044303-9.
- 26) O. Dulieu and A. Osterwalder, Eds., *Cold Chemistry: Molecular Scattering and Reactivity Near Absolute Zero*, **2017**, RSC, Cambridge.
- 27) B. Rahaman, S. Baidya, and S. Dutta, *J. Chem. Phys.*, **2024**, 160, 064201-1 – 064201-13.
- 28) H. J. Metcalf, P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping*, **1999**, Springer.
- 29) A. B. Henson, S. Gersten, Y. Shagam, J. Narevicius, and E. Narevicius, *Science*, **2012**, 338, 234–238.
- 30) E. Lavert-Ofir, Y. Shagam, A. B. Henson, S. Gersten, J. Kłos, P. S. Żuchowski, J. Narevicius, and E. Narevicius, *Nature Chem.*, **2014**, 6, 332–335.
- 31) K. Jachymski, M. Hapka, J. Jankunas, and A. Osterwalder, *ChemPhysChem*, **2016**, 17, 3776–3782.
- 32) J. Zou and A. Osterwalder, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, 104306-1 – 104306-7.
- 33) D. Bhattacharya, A. Ben-Asher, I. Haritan, M. Pawlak, A. Landau, and N. Moiseyev, *J. Chem. Theory Compt.*, **2017**, 13, 1682–1690.
- 34) N. Morita and M. Kumakura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, 30, L1678–L1681.
- 35) K. Dulitz, A. Tauschinsky, and T. P. Softley, *New J. Phys.*, **2015**, 17, 035005-1 – 035005-10.
- 36) R. Takahashi, Y. Yamakita, and K. Ohno, *J. Plasma Fusion Res. Ser.*, **2006**, 7, 68–72.