

# 電子衝突による極性分子 (HF 及び HBr) の回転励起断面積

村口 美幸<sup>1)</sup> ・ 市川 行和<sup>2)</sup> ・ 大崎 明彦<sup>3)</sup>

## Electron collisions by polar molecules(HF and HBr): elastic scattering and rotational excitation

Yoshiyuki MURAGUCHI, Yukikazu ITIKAWA and Akihiko OHSAKI

### Abstract

Electron-impact rotational excitations of HF and HBr are studied theoretically. Vibrationally elastic cross sections are calculated for the electron-molecule systems. The calculation is based on fixed-nuclei approximation with model potentials. The electrostatic potential is calculated using reliable *ab initio* molecular wave functions, and the effects of electron exchange and target polarization are taken into account approximately by means of free-electron gass models. The rotational transitions is obtained for  $j=0 \rightarrow 0,1,2$  ( $j$  is the rotational quantum number). The electron energies are 6-50 eV for HF and are 5-50 eV for HBr, respectively. The results of the rotational differential cross sections are compared with experimental data in 6,10 eV.

**Key words :** HF HBr polar molecules rotational excitation

### 1. 序論

原子・分子、あるいはそれらのイオン・電子などの間での衝突を総称して原子衝突と呼ぶ。巨視的な自然現象も原子衝突の知識を用いて理解することが出来る。例えば、惑星大気中の諸現象、星間物質、星や太陽のコロナガス、ガス状星雲の物理的性質などの重要な部分を説明することが可能である。また、一方で原子衝突の研究は幅広い応用を持つ。放射線治療、気体レーザーの開発、プラズマプロセッシングの研究などの応用の分野でも原子衝突は非常に重要な役割を果たしている。

本論文は、原子衝突過程の一つである電子と分子の衝突過程について理論的な側面から研究を行ったものである。電子・分子衝突理論は電子と原子やイオンとの衝突と比較して取り扱いが複雑である。分子との衝突では散乱電子は非球対称のポテンシャルに影響を受ける。そして、分子が振動や回転の自由度を持つため、非常に多くのチャンネルを同時に取り扱わなければならない。また、散乱電子が多極子相互作用の様な長距離力を受けることも理論的な取り扱いをさらに難しくしている原因となっている。本論文では HF 及び HBr 分子の電子衝突による回転励起を理論的に取り扱っている。

HF 及び HBr 分子は大きな永久双極子モーメントを持っている。入射電子と双極子との相互作用は分子の回転励起に非常に大きな影響を与える。低エネルギー衝突による回転励起の場合は、入射電子は遠心力ポテンシャルの影響を強く受けるために遠方での衝突が支配的になる。このとき電子と極性分子の間には長距離にわたって働く双極子相互作用が最も強く効いてくる。遠方での衝突では前方散乱が支配的になり Born 近似によって断面積の計算が可能である。しかし、近距離でのポテンシャルの影響を十分に考慮しなければ正確な断面積を求めることは出来ない。

微断面積の測定実験では、前方及び後方の測定は困難であるために実験データが存在しない。よって積分断面積の評価の際には外挿処理を行っている。信頼できる理論計算による微断面積の値があれば、より正確に全断面積を決定できるだろう。

本論文では、下位氏が平成 10 年度修士論文<sup>1)</sup>で行った電子衝突による HCl 分子の回転励起の研究をさらに発展させて他の極性分子 (HF, HBr 分子) に適用して電子衝突による分子の回転励起断面積を計算し他の理論研究や実験値と比較・考察を行っている。

1) 物質工学専攻大学院生  
2) 宇宙科学研究所名誉教授  
3) 材料物理工学科助教授

## 2. 散乱理論の概要

入射電子が標的分子と衝突している間、原子核の位置は変化しないとする FN 近似 (Fixed-Nuclei Approximation) を用いる。<sup>1)</sup> 衝突時間に比べて標的分子の振動及び回転の周期が十分長い場合、すなわち電子の入射エネルギーが極端に小さくなければ、この近似は妥当である。本研究で計算を行ったエネルギー範囲 HF 分子 (6-50eV), HBr 分子 (5-50eV) では、この近似を採用しても差し支えないと考えられる。

散乱断面積は、絶対空間に固定した座標系、すなわち空間固定系 (Space-Fixed SF 系) において求められる。この系では、標的分子の重心に原点を置き、z 軸を電子の入射方向にとる。本論文では FN 近似を導入しているため、まず分子に固定した座標系、すなわち分子固定系 (Molecular-Fixed

MF 系) で散乱問題を解くのが有効である。この系では、標的分子の重心を原点に取り、分子軸方向に z 軸を取る。この MF 系で得られた散乱行列を SF 系に変換することにより、散乱断面積を計算する。特に断らない限り原子単位系を用いる。

### 2.1 回転励起断面積、弾性散乱断面積

まず MF 系で標的分子の重心を原点として z 軸を分子軸方向に取った座標系を考える。ここで、散乱電子の時間に依存しない Schrödinger 方程式は以下のように表される。

$$\left. \begin{aligned} (H - E) \Psi(\vec{r}) &= 0 \\ H &= U + V \\ E &= \frac{1}{2} k^2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

U は入射電子の運動エネルギー演算子、V は入射電子と標的分子の相互作用ポテンシャル演算子であり、E は全系のエネルギー、k は入射電子の波数を表す。そして、散乱電子の波動関数  $\Psi$  を次のように展開する。

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l''\mu''} r^{-1} u_{l''\mu''}(r) Y_{l''\mu''}(\hat{r}') \quad (2)$$

ここで  $l''$ ,  $\mu''$  はそれぞれ電子の軌道角運動量子数およびその z 成分であり、 $Y_{l''\mu''}(\hat{r}')$  は球面調和関数である。また、 $\hat{r}'$  は  $\vec{r}$  の角度部分を表す。この (2) 式を (1) 式に代入し角度部分の波動関数をかけて積分すると、散乱方程式が得られる。

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} + k^2 \right] u_{l'}^{\mu}(r) = 2 \sum_{l''} \langle l' | V | l'' \rangle^{\mu} u_{l''}^{\mu}(r) \quad (3)$$

(3) 式の連立常微分方程式を一般に緊密結合方程式という。ここで

$$\langle l' | V | l'' \rangle^{\mu} = \int d\hat{r}' Y_{l''\mu}^*(\hat{r}') V(\vec{r}, \vec{r}') Y_{l'\mu}(\hat{r}') \quad (4)$$

であり、これを成分とする行列は相互作用行列と呼ばれる。散乱波  $u$  を原点から十分に離れた漸近領域において以下

のように取る。

$$u_{l'}^{\mu,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} k^{-1/2} \left\{ \delta_{ll'} \exp \left[ -i \left( kr - \frac{l'}{2} \pi \right) \right] - S_{l'}^{\mu,l} \exp \left[ +i \left( kr - \frac{l'}{2} \pi \right) \right] \right\} \quad (5)$$

この式で、 $S_{l'}^{\mu,l}$  は散乱行列 (S 行列) の成分であり、右辺第一項は入射平面波を、第二項は散乱された外向き球面波を表している。(5) 式の漸近条件を満たすような解を (3) 式から求めることにより、MF 系の散乱振幅を得る。

$$f(\vec{k}'_{in} \rightarrow \vec{k}'_{out}) = \sum_l \sum_{l''\mu} \frac{2\pi}{k} i^{l-l''+1} T_{l'}^{\mu,l} \times Y_{l''\mu}(\hat{k}'_{out}) Y_{l''\mu}^*(\hat{k}'_{in}) \quad (6)$$

ここで、 $\vec{k}'_{in}$ ,  $\vec{k}'_{out}$  はそれぞれ入射波、散乱波の波数ベクトルであり、漸近領域では  $\vec{r}$  方向と  $\vec{k}$  方向が一致する。(6) 式の MF 系の散乱振幅を SF 系の散乱振幅  $f_{\omega}$  に変換する<sup>2)</sup>。

$$f_{\omega} = \sum_{l'} f_{l'}(\omega) \quad (7)$$

$$f_{l'}(\omega) = \sum_{jm} a_{jm}(l') T_{l'}^j Y_{j,-m}(\hat{R}) \quad (8)$$

$$a_{jm}(l') = \frac{2\pi}{k} i^{l-l'+1} [(2j+1)(2l+1)]^{1/2} \times \begin{pmatrix} l' & l & j \\ m & 0 & -m \end{pmatrix} Y_{lm}(\hat{k}'_{out}) \quad (9)$$

$$T_{l'}^j = \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \begin{pmatrix} l' & l & j \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} T_{l'}^{\mu,l} \quad (10)$$

ここで  $\hat{R}$  は SF 系での分子軸方向を表す。

FN 近似ではこうして得られた SF 系での散乱振幅  $f_{\omega}$  から、回転励起についての散乱振幅  $f^{FN}(j_0 m_{j_0} \rightarrow j' m_{j'})$  を次のように求めることができる。

$$f^{FN}(j_0 m_{j_0} \rightarrow j' m_{j'}) = (-1)^{m_{j'}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} [(2j'+1)(2j_0+1)]^{1/2} \times \sum_j \sum_m \sum_{l'} a_{jm}(l') T_{l'}^j (2j+1)^{1/2} \times \begin{pmatrix} j' & j & j_0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j' & j & j_0 \\ -m_{j'} & -m & m_{j_0} \end{pmatrix} \quad (11)$$

そして、回転励起微分断面積  $q^{FN}(j_0 \rightarrow j')$  は以下のようになる。

$$q^{FN}(j_0 \rightarrow j') = \sum_j (2j'+1) \begin{pmatrix} j' & j & j_0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times q^{FN}(0 \rightarrow j) \quad (12)$$

ここで  $q^{FN}(0 \rightarrow j)$  は次のようにとっている。

$$q^{FN}(0 \rightarrow j) = \frac{1}{4\pi} \sum_m \left| \sum_{l'} a_{jm}(l') T_{l'}^j \right|^2 \quad (13)$$

振動についての弾性散乱微分断面積  $q^{elas}$  は (12) 式を終状態について和をとったものに相当するので以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} q^{elas}(j_0) &= \sum_{j'} q^{FN}(j_0 \rightarrow j') \\ &= \sum_j q^{FN}(0 \rightarrow j) \end{aligned} \quad (14)$$

微分断面積の場合と同様に次のような形に表すことができる。

$$\begin{aligned} Q^{FN}(j_0 \rightarrow j') &= \frac{\pi}{k^2} \sum_j (2j'+1) \begin{pmatrix} j' & j & j_0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times Q^{FN}(0 \rightarrow j) \end{aligned} \quad (15)$$

ここで基底状態から回転状態  $j$  への励起についての積分断面積  $Q^{FN}(0 \rightarrow j)$  は次のようにとっている。

$$Q^{FN}(0 \rightarrow j) = \frac{\pi}{k^2} (2j+1) \sum_{l'} |T_{l'}^j|^2 \quad (16)$$

また、弾性散乱の積分断面積についても微分断面積のときと同様に回転励起積分断面積の和として表すことができる。

$$Q^{elas}(j_0) = \sum_j Q^{FN}(0 \rightarrow j) \quad (17)$$

弾性とは振動的に弾性であることを意味する。

本研究では運動量移行断面積も求めた。その運動量移行断面積  $Q_m$  については以下のように表される。

$$Q_m(elastic) = 2\pi \int q^{elas}(\theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (18)$$

## 2.2 高次部分波の取り扱い

### 2.2.1 Closure 近似による散乱振幅

部分波の上限  $l_B$  を仮定し、Closure 近似を用いる。

$$f_\omega = f_\omega^B + \sum_{l'}^{l_B} [f_{l'}(\omega) - f_{l'}^B(\omega)] \quad (19)$$

このように置くことで高次部分波による遠方での寄与を Born 近似の解析解  $f_\omega^B$  により取り込むことが可能となる。そして、 $f_\omega^B$  は次のように求められる。

$$f_\omega^B = -\frac{1}{2\pi} \int d\vec{r} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \quad (20)$$

ここで  $\vec{K}$  は運動量変化であり、

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (21)$$

$$K^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta \quad (22)$$

であるが、FN 近似を考えているのでエネルギー変化はないものとし、

$$K^2 = 2k^2(1 - \cos \theta) \quad (23)$$

となる。また  $V(\vec{r})$  は相互作用ポテンシャルを表す。

### 2.2.2 回転励起断面積

高次の部分波はポテンシャルの漸近形によって決定される。Closure 近似による微分断面積  $q^{FN}(0 \rightarrow 1)$  は次のように表される。

$$\begin{aligned} q^{FN}(0 \rightarrow 1) &= \frac{1}{4\pi} \sum_m \left| C_{-m}^D + \sum_{l'} a_{1m}(l') \right. \\ &\times \left. \left[ T_{l'}^1 - (T_{l'}^1)^{B,dip} \right] \right|^2 \end{aligned} \quad (24)$$

$$C_{-m}^D = \frac{8\pi}{3} iD \frac{1}{K} Y_{1m}^*(\hat{K}) \quad (25)$$

$$\begin{aligned} (T_{l'}^1)^{B,dip} &= -4iDk [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} l & l' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} I_{l'}^1(k) \frac{\delta_{j1}}{3} \end{aligned} \quad (26)$$

$I_{l'}^1(k)$  は

$$I_{l'}^n(k) = \int_0^\infty dr \frac{1}{r^{n-1}} j_l(kr) j_{l'}(kr) \quad (27)$$

で  $n=1$  としたものであり、解析的に求めることが可能である。ここで  $j_l(kr)$  は球 Bessel 関数である。

四重極子相互作用と誘導分極相互作用を考慮すると微分断面積  $q^{FN}(0 \rightarrow 2)$  は次のように表される。

$$\begin{aligned} q^{FN}(0 \rightarrow 2) &= \frac{1}{4\pi} \sum_m \left| C_{2m}^{Q,P} + \sum_{l'} a_{2m}(l') \right. \\ &\times \left. \left[ T_{l'}^2 - (T_{l'}^2)^{B,QP} \right] \right|^2 \end{aligned} \quad (28)$$

ここで

$$(T_{l'}^2)^{B,QP} = (T_{l'}^2)^{B,Q} + (T_{l'}^2)^{B,P_2} \quad (29)$$

$$C_{2m}^{Q,P} = C_{-m}^{P_2} + C_{-m}^Q \quad (30)$$

であり、(29), (30) 式においてそれぞれ

$$\begin{aligned} (T_{l'}^2)^{B,Q} &= -4i\Theta_{zz}k [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} l & l' & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} I_{l'}^2(k) \frac{\delta_{j2}}{5} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} (T_{l'}^2)^{B,P_2} &= -4i\frac{\alpha'}{2}k [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} l & l' & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} I_{l'}^3(k) \frac{\delta_{j2}}{5} \end{aligned} \quad (32)$$

$$C_{-m}^{P_2} = -\frac{\pi^2}{10} K \frac{\alpha'}{2} Y_{2-m}^*(\hat{K}) \quad (33)$$

$$C_{-m}^Q = -\frac{8\pi}{15} \Theta_{zz} Y_{2-m}^*(\hat{K}) \quad (34)$$

である。 $\Theta_{zz}$  は四重極子モーメント、 $\alpha'$  は分極率の非球対称成分を表している。

微分断面積  $q^{FN}(0 \rightarrow 0)$  については高次の角運動量に対する収束性はよいと予想されるので Closure 近似を用いずに次ぎのように導出した。

$$q^{FN}(0 \rightarrow 0) = \frac{1}{4\pi} \sum_m \left| \sum_{l'}^{l_B} a_{00}(l') T_{l'}^0 \right|^2 \quad (35)$$

(16) 式に対して Closure 近似を考えると次のようになる。

$$Q^{FN}(0 \rightarrow j) = Q^B(0 \rightarrow j) + \frac{\pi}{k^2}(2j+1) \times \sum_{l'}^{l_B} \left[ |T_{ll'}^j|^2 - \left| (T_{ll'}^j)^B \right|^2 \right] \quad (36)$$

この式で  $Q^B(0 \rightarrow j)$  は  $j = 1, 2$  のときは解析的に求めることができ、それぞれ次のようになる<sup>3)</sup>。

$$Q^B(0 \rightarrow 1) = \frac{8\pi}{3} D^2 \frac{1}{k^2} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| \quad (37)$$

$$Q^B(0 \rightarrow 2) = \frac{16\pi}{45} \frac{k'}{k} \left[ \Theta_{zz}^2 + \frac{\pi}{4} \Theta_{zz} \alpha' k^{-1} \left( k^2 - \frac{\Delta k^2}{4} \right) + \frac{9}{32} \left( \frac{\pi}{4} \alpha' \right)^2 \left( k^2 - \frac{\Delta k^2}{2} \right) \right] \quad (38)$$

ここでは  $k \neq k'$  として

$$k'^2 = 2[E - \Delta E(0 \rightarrow j)] \quad \Delta E(0 \rightarrow j) = Bj(j+1) \quad (39)$$

$B$  は分子の回転定数である。

積分断面積  $Q^{FN}(0 \rightarrow 0)$  については微分断面積のときと同様に Closure 近似を用いずに導出した。

$$Q^{FN}(0 \rightarrow 0) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l'}^{l_B} |T_{ll'}^0|^2 \quad (40)$$

### 3. 相互作用ポテンシャル

相互作用ポテンシャル  $V$  は次のように考慮している。

$$V = V^{st} + V^{ex} + V^{c,p} \quad (41)$$

ここで、 $V^{st}$ ,  $V^{ex}$ ,  $V^{c,p}$  は、それぞれ静電、電子交換、相関 + 分極のポテンシャルである。そして、緊密結合方程式 (3) に代入すべき相互作用行列をもとめる。

ポテンシャルは軸対称である。よって Legendre 多項式を用いて展開する。

$$V(\vec{r}) = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) P_{\lambda}(\cos \chi) = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) \left( \frac{4\pi}{2\lambda+1} \right)^{1/2} Y_{\lambda 0}(\hat{r}) \quad (42)$$

ここで、 $\chi$  は MF 系における散乱電子の方向 (分子軸からの角度) を表す。これを (4) 式に代入すると相互作用行列の成分は次のように表される。

$$\begin{aligned} \langle l' | V | l'' \rangle^{\mu} &= \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) \left( \frac{4\pi}{2\lambda+1} \right)^{1/2} \int d\hat{r} Y_{l' \mu}^* Y_{\lambda 0} Y_{l'' \mu} \\ &= [(2l'+1)(2l''+1)]^{1/2} (-1)^{\mu} \\ &\quad \times \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) \begin{pmatrix} l' & \lambda & l'' \\ -\mu & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (43)$$

相互作用ポテンシャルの動径成分  $v_{\lambda}(r)$  がわかれば、具体的に相互作用行列要素を求めることができる。

静電ポテンシャルは以下のように表される。

$$V^{st}(\vec{r}) = \int \frac{-\rho(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \quad (44)$$

$\rho(\vec{r})$  は分子の電荷密度であり、 $\vec{r}_i$  は分子内電荷の位置ベクトルである。そして、静電ポテンシャルの漸近形は以下のように表される。

$$v_{\lambda}^{st}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{M^{(\lambda)}}{r^{\lambda+1}} \quad (45)$$

$\lambda = 1$  は双極子モーメント  $\lambda = 2$  は四重極子モーメントを意味する。

電子交換ポテンシャルは原型の自由電子ガスモデルを採用した<sup>4)</sup>。また、相関ポテンシャルは Carr らによる自由電子ガスモデル<sup>5,6)</sup>。分極ポテンシャルは以下のように表される。

$$V^{pol}(\vec{r}) = -\frac{\alpha}{2r^4} - \frac{\alpha'}{2r^4} P_2(\cos \chi) \quad (46)$$

ここで、 $\alpha, \alpha'$  はそれぞれ

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \\ \alpha' &= \frac{2}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \end{aligned} \quad (47)$$

であり、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$  は分極率の分子軸に平行、垂直成分である。

ここでは、入射電子が標的分子から十分遠方の場合での分極ポテンシャルと、近傍での相関ポテンシャルを途中から繋ぎ合わせるにより、局所的モデルポテンシャル (相関 + 分極ポテンシャル  $V^{c,p}$ ) を形成する。このポテンシャルの形は Padial らによって提案され<sup>7)</sup>、以後多くの例に用いられて良い成果を挙げている。

### 4. 計算方法

本研究では標的分子の電子状態の計算には分子軌道計算プログラム GAMESS を用いた<sup>8,9)</sup>。また、下位氏のポテンシャルを計算するプログラムでは d 軌道関数までしか取り扱えないが、f 軌道関数まで取り扱えるように改良した。HF, HBr のような極性分子の場合、双極子相互作用の断面積に与える影響が大きいと考えられるので、様々な基底関数系を用いて双極子モーメントがより実験値<sup>10)</sup> に近づくような基底を選び計算を行った。HF 分子は N311 波動関数 HBr 分子は N21 波動関数を使用した。表 1,2

Table 1 HF 分子での双極子モーメントの比較 (a.u.)

	N311	実験値
双極子モーメント	0.72145	0.71862

計算に際して標的分子は z 軸に沿って配置されており、z 軸の + 方向を H 原子の方向にとっている。そして、本来は

Table 2 HBr 分子での双極子モーメントの比較 (a.u.)

	N21	実験値
双極子モーメント	0.3583	0.3254

分子の重心が原点でなければならないがここでは計算の簡易化するために F 及び Br 原子に原点を置いて計算を実行した。

(43) におけるようにその動径部分のみが計算の際に必要な。原点に F, Br の原子核があり、ポテンシャルが急激に落ち込んでいる所  $r = 1.73, 2.67 a.u.$  に H の原子核がある。

相関 + 分極ポテンシャルに含まれる定数としては第一イオン化エネルギー  $I$  と分極率 ( $\alpha, \alpha'$ ) であり、HF 分子では、 $\alpha, \alpha'$  の実験値が無いので GAMESS を用いて計算した。

$$I = 0.5895 a.u.$$

$$\alpha = 4.06 a.u.$$

$$\alpha' = 1.12 a.u.$$

つぎに HBr 分子では、

$$I = 0.4285 a.u.$$

$$\alpha = 24.36 a.u.$$

$$\alpha' = 4.09 a.u.$$

を用いた<sup>10)</sup>。

(44) の右辺の積分を評価する際には、分子内電子の動径距離  $r_i$  の最大値 ( $r_i^{max}$ ) を決めなければならない。電子密度を分子内全空間にわたって積分すると、分子の総電子数にならなければならない。このことより本研究では電子密度の  $r_i^{max}$  までの積分が十分な精度で分子の総電子数となるように  $r_i^{max} = 15.0 a.u.$  と取った。

また入射電子が標的分子から十分遠方の場合での分極ポテンシャル (74) と、近傍での相関ポテンシャル (72) は両者が交差する位置で接続し、相関 + 分極ポテンシャル  $V^{cp}$  を決定した。それぞれの交差位置は表 3 のようである。

Table 3 相関ポテンシャルと分極ポテンシャルの接続点 (a.u.)

	$\lambda = 0$	$\lambda = 2$
HF	2.58	3.51
HBr	5.02	4.80

(44) における角度積分は、軸対称ポテンシャルであることを利用したのち、96 点の Gauss-Legendre 積分法<sup>11)</sup> を用いて行った。一方、動径方向に関しては Simpson 積分法<sup>11)</sup> を採用した。

## 5. 結果と考察

HF 分子は入射エネルギー 6, 10, 20, 30, 50 eV, HBr 分子は入射エネルギー 5, 10, 20, 30, 50 eV の回転励起微分断面積及び (0→0), (0→1), (0→2) の回転励起微分断面積の和である弾性散乱微分断面積を計算した。HBr 分子では、弾性散乱微分断面積などの実験値がなかったため実験との比較は行っていない。HF 分子では計算値と Rädle 等による実験値<sup>12)</sup> をグラフ中に示す。図 1, 2

Rädle らは交差ビーム法を用いて入射エネルギー 0.63-

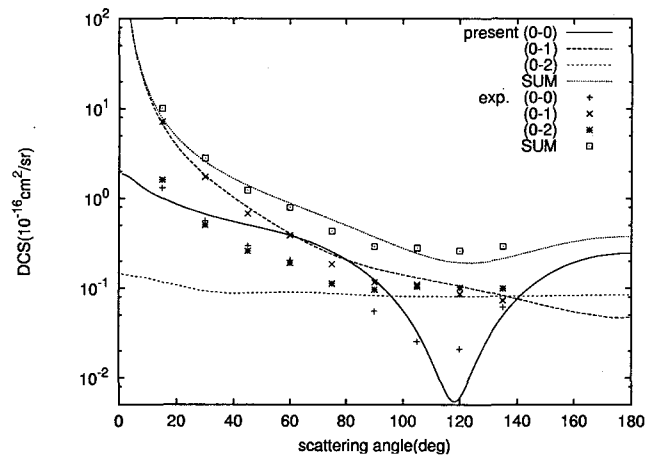


Fig. 1 HF:入射エネルギー 6eV

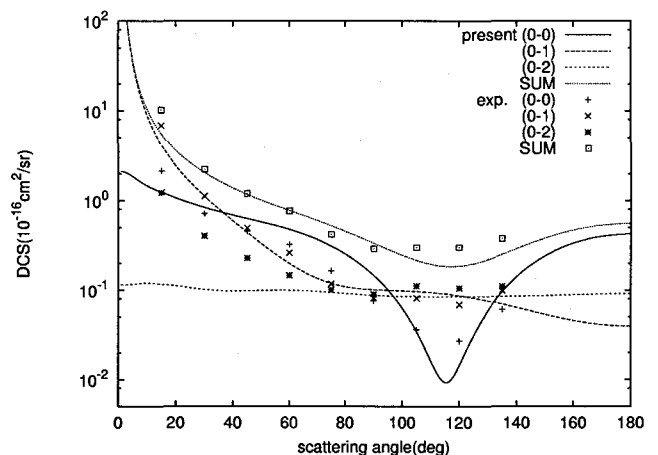


Fig. 2 HF:入射エネルギー 10eV

10 eV で散乱角 15-135 度についての振動運動が弾性な散乱微分断面積を測定している。得られた弾性散乱微分断面積は島村氏の方法<sup>13)</sup> によりそれぞれの回転励起微分断面積に分けられている。

6 eV では今回計算した値と Thümmel 等による R 行列法<sup>14)</sup> の計算値と Rädle 等による実験値<sup>12)</sup> とを表 4 に示す。また 10 eV では表 5 で Rädle 等の実験値<sup>12)</sup> と比較した。表やグラフから見てわかるように弾性散乱微分断面積は 6, 10 eV とともに実験値とよい一致を見せている。そして、6 eV では R 行列法による計算値ともよく一致している。これは本論

文中扱っているモデルポテンシャルと計算方法が有効であることを示している。また、比較的軽い HF 分子の場合でも重心ではなく F 原子核に散乱中心を置いて事実上問題がないことが分かる。

**Table 4** HF 分子: 6eV での本研究, 実験値, R-matrix の弾性散乱微分断面積の比較 ( $10^{-16}\text{cm}^2\text{sr}^{-1}$ )

散乱角	計算値	実験値	R-matrix
15°	7.831	10.16	7.44
30°	2.548	2.79	2.54
45°	1.384	1.23	1.36
60°	0.882	0.79	0.75
75°	0.577	0.43	0.48
90°	0.371	0.29	0.38
105°	0.244	0.28	0.29
120°	0.192	0.26	0.24
135°	0.212	0.29	0.29

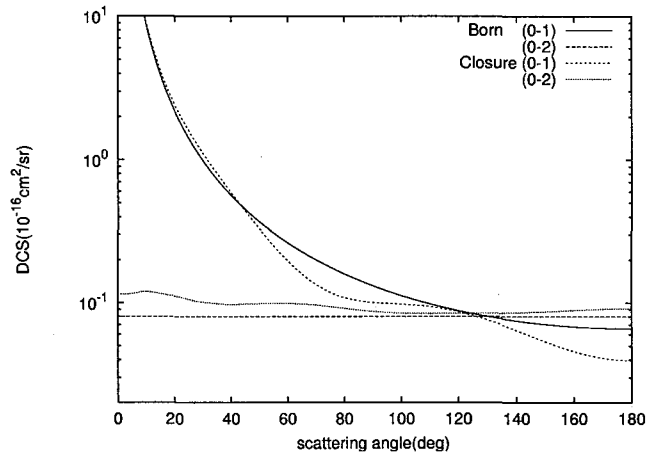
**Table 5** FH 分子: 10eV での本研究, 実験値の弾性散乱微分断面積の比較 ( $10^{-16}\text{cm}^2\text{sr}^{-1}$ )

散乱角	計算値	実験値
15°	5.518	10.25
30°	2.046	2.23
45°	1.166	1.20
60°	0.775	0.77
75°	0.523	0.42
90°	0.334	0.29
105°	0.215	0.30
120°	0.186	0.30
135°	0.251	0.38

各回転励起の中で特に (0→1) 遷移での微分断面積が実験値と良い結果を示している。この遷移では双極子相互作用が支配的であり、その相互作用が理論的に正しく表されている (例えば、双極子モーメントの値が実験値に近い) ことの結果である。弾性散乱微分断面積が前方で良い値を示す理由として (0→1) 遷移の割合が前方でかなり大きいことである。(0→2) 遷移は後方では実験値と良い一致を見せているが前方ではあまりよくない。

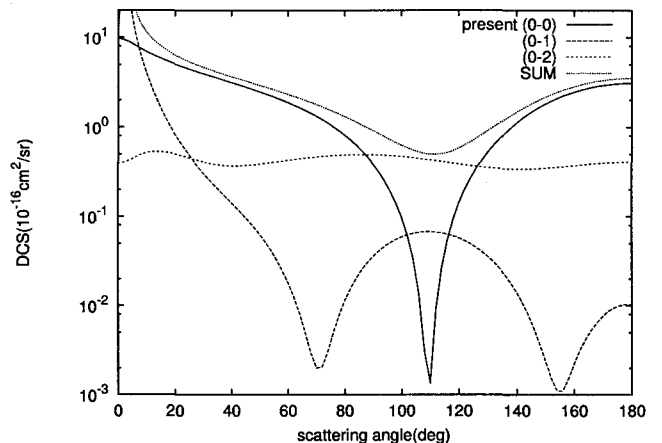
図 3 に HF 分子の入射エネルギー 10eV での Born 近似による (0→1,2) 遷移の回転励起微分断面積と Closure 近似による計算結果とを比較している。HF 分子は大きな双極子モーメントを持つために非常に長距離にわたって散乱電子と相互作用を及ぼす。そのために電子の入射エネルギーが小さい場合でも遠方の衝突が支配的になり、小角度散乱が重要になるので Born 近似が成り立つとされている。実

際に (0→1) 遷移の回転励起微分断面積では、前方での角度依存性はよく一致している。しかし、後方では相対的に一致が悪くなっている。(0→2) 遷移では定量的には本研究の結果を再現しているが入射エネルギーが大きくなるにつれて、一致が悪くなる。HBr 分子は図 4,5 を見てわかるよ



**Fig. 3** HF:入射エネルギー 10eV 場合の比較

うに回転励起微分断面積でもっとも大きい割合を (0→0) 遷移が占めている。HF 分子に比べて (0→1) 遷移の占める割合が小さくなっている。主な理由として双極子モーメントが HF 分子より小さいためであると考えられる。



**Fig. 4** HBr:入射エネルギー 5eV

### 5.1 積断面積・運動量移行断面積

HBr 分子では実験値, 理論値ともに比較できるものが見つからなかった。表 6,7 を見てわかるように、HF 分子は (0→1) の回転励起積断面積は入射エネルギーが大きくなるにつれて小さくなるがそれでも弾性散乱積断面積の中で占める割合は大きく双極子相互作用の影響が強いことが分かる。しかし、HBr 分子では双極子モーメントが HF 分子より小さく双極子相互作用の影響が弱くなり (0→0) 遷移が (0→1) 遷移よりも大きくなっている。

これまで回転励起積断面積は始状態をすべて 0 からの

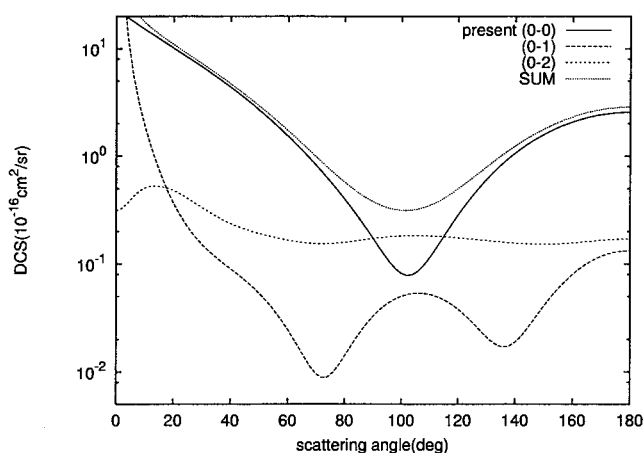


Fig. 5 HBr:入射エネルギー 10eV

Table 6 HF 分子:各入射エネルギーでの回転励起積分断面積 (a.u.)

入射エネルギー (eV)	(0-0)	(0-1)	(0-2)	sum
6	11.14	82.77	3.839	97.75
10	14.27	52.94	4.108	71.31
20	15.94	28.08	3.105	47.12
30	14.73	19.35	2.076	36.16
50	12.25	12.05	1.117	25.42

Table 7 HBr 分子:各入射エネルギーでの回転励起積分断面積 (a.u.)

入射エネルギー (eV)	(0-0)	(0-1)	(0-2)	sum
5	65.32	24.01	18.92	108.2
10	81.47	13.67	8.661	103.8
20	71.25	7.893	3.649	82.79
30	56.46	5.407	2.389	64.26
50	40.72	3.361	1.438	45.52

ものについてのみ取り扱ってきたが、実際での実験は常温で行われ、始状態が0でないものも存在すると考えられるので、始状態が0からではない回転励起、すなわち温度依存性について次のように考慮した。

$$\langle Q^{elas} \rangle_T = \sum_{j_0} g_{j_0}(T) Q^{elas}(j_0) \quad (48)$$

$$g_{j_0}(T) = \frac{(2j_0 + 1) \exp[-E_{j_0}/\kappa T]}{\sum_{j_0} (2j_0 + 1) \exp[-E_{j_0}/\kappa T]} \quad (49)$$

$$E_{j_0} = j_0(j_0 + 1)B \quad (50)$$

$E_{j_0}$  は回転状態  $j_0$  のエネルギーであり、 $B$  は回転定数 ( $B_{HF} = 2.548 \times 10^{-3}$ ,  $B_{HBr} = 1.035 \times 10^{-3}$  in eV)

である。また  $\kappa$  はボルツマン定数であり、 $T=300K$  とした積分断面積の温度依存性と運動量移行断面積の値を表 8,9 に載せる。結果として全体の弾性散乱積分断面積は値が小さくなる。また、運動量移行断面積では HF, HBr とともに計算したエネルギー範囲では入射エネルギーが大きくなると小さくなる。

Table 8 HF 分子の弾性散乱積分断面積  $Q$  及び運動量移行断面積  $Q_m$  (a.u.)

入射エネルギー (eV)	$Q^{theo}$	$Q^{300K}$	$Q_m$
6	97.75	87.83	17.36
10	71.31	65.33	17.13
20	47.12	44.12	15.08
30	36.16	34.15	12.77
50	25.42	24.21	9.724

Table 9 HBr 分子の弾性散乱積分断面積  $Q^{theo}$  及び運動量移行断面積  $Q_m$  (a.u.)

入射エネルギー (eV)	$Q^{theo}$	$Q^{300K}$	$Q_m$
5	108.2	100.3	62.64
10	103.8	99.64	48.95
20	82.79	80.63	23.68
30	64.26	62.78	13.29
50	45.52	44.61	7.304

## 6. 結論

本研究は電子と HF, HBr 分子の衝突について理論的な考察を行った。標的分子の波動関数は電子散乱で重要である双極子モーメントがより実験値に近い値であるものを用いた。相互作用ポテンシャルは採用した波動関数を用いて得られた分子の電荷密度による静電ポテンシャル、局所的モデルポテンシャルで表した交換ポテンシャル、相関ポテンシャルと分極ポテンシャルを繋ぎ合わせた相関 + 分極ポテンシャルである。そして、入射電子が衝突している間は標的分子の原子核の位置は変化しないとする FN 近似を用いた。さらに散乱中心を重い原子核 (F, Br 原子核) に置いて計算を行った。このような方法で入射エネルギーが HF 分子では 6-50eV HBr 分子では 5-50eV の範囲で振動について弾性な微分断面積、回転状態  $j$  は  $j = 0 \rightarrow 0, 1, 2$  までの回転励起断面積及び運動量移行断面積について計算を行い、実験値や他の理論値と比較を行った。

振動についての弾性微分断面積は、HF 分子の場合 6eV では実験値と R 行列法による計算値との比較を行い 10eV については実験値と比較をした。振動についての弾性散乱断面積は R 行列法、実験値ともによく一致する結果を得た。前方では双極子相互作用の影響で (0→1) の回転励起断面積が最も大きく、実験値とよく一致している。(0→2) 遷移では前方では一致はよくないが後方ではよく一致している。HBr 分子の場合については実験値、理論値ともに比較できるデータがなかった。

回転励起積分断面積は、HF 分子の場合では (0→1) 遷移が最も大きい。一方、HBr 分子の場合では (0→0) 遷移が最も大きい。

回転励起積分断面積と運動量移行断面積は実験値がない

ために比較できなかった。今後、比較のために実験が望まれる。

#### 参考文献

- 1) M.Shimoi and Y.Itikawa, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32** (1999) 65.
- 2) R.N.Zare, Angular Momentum (John Wiley & Sons, New York, 1988)
- 3) Y.Itikawa, Phys. Rep. **46** (1978) 117
- 4) S.Hara, J. Phys. Soc. Japan **22**(1967) 710
- 5) W.J.Carr, Jr. and A.A.Maradudin, Phys. Rev. **133** (1964) A371
- 6) W.J.Carr, Jr., R.A.Coldwell-Horsfall and A.E.Fein, Phys. Rev. **124** (1961) 747
- 7) N.T.Padial and D.W.Norcross, Phys. Rev. A **29** (1984) 1742
- 8) M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, J.H.Jansen, S.Koseki, M.S.Gordon, K.A.Nguyen, T.L.Windus and S.T.Elbert, QCPE Bull. **10** (1990) 52
- 9) M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis and J.A.Montgomery, J. Comput. Chem. **14** (1993) 1347
- 10) 化学便覧 基礎編 改訂4版 平成5年 丸善株式会社
- 11) W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky and W.T.Vetterling, Numerical Recipes (Cambridge University Press, Cambridge, 1986)
- 12) M.Rädle, G.Knoth, K.Jung and H.Ehrhardt, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22** (1989) 1455
- 13) I.Shimamura, Chem. Phys. Letter. **73** (1980) 328
- 14) H.T.Thümmel, R.K.Nesbet and S.D.Peyerimhoff, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25** (1992) 4553