電子衝突に伴う酸素分子における
励起状態遷移過程の量子論的解析*石丸 和博^{*1}, 岡崎 健^{*2}Quantum Analysis in the Transition Process to Excited State
of an Oxygen Molecule Induced by Electron Collisions

Kazuhiro ISHIMARU and Ken OKAZAKI

For understanding of fundamental chemical reactions under a highly nonequilibrium condition which is quite often used in plasma processing, the relevant atomic and molecular processes must be clarified. In this study, an analysis of the transition process to the excited state of an oxygen molecule induced by electron collisions in the oxygen plasma has been carried out. First, the electron density distribution in an oxygen molecule has been calculated using the extended Hückel molecular orbital method. Then, the electron potential energy distribution in the transition process to the excited state has been estimated. The electron behavior has been calculated using the estimated unidimensional electron potential energy distribution and unsteady quantum mechanics. As a result, the transition process to the excited state of an oxygen molecule induced by electron collisions and its conditions have been clarified qualitatively.

Key Words: Quantum Mechanics, Electron Collision, Excited State, Transition, Nonequilibrium, Plasma, Oxygen Molecule, Molecular Orbital Method, Chemical Reaction

1. 緒 言

非平衡プラズマを用いた化学反応は、PCVD(プラズマ化学気相成長)法による機能性材料の合成⁽¹⁾や、メタンからメタノールの直接合成⁽²⁾等に有効な手法であることが確認されている。これは、ガス温度自体は低いにもかかわらず、電子温度のみが非常に高いプラズマ状態が実現されるため、通常では困難な化学反応が促進されたり、電子のエネルギーを制御することにより、目的とする化学反応を選択的に進行させるなどの反応制御が可能となるためである。

半導体デバイスの層間絶縁膜として用いられているTEOS(Tetraethylorthosilicate)-オゾンによるシリコン酸化膜の合成⁽³⁾や、メタンからメタノールの直接合成⁽²⁾において、活性酸素種が支配的な役割を果たすことが示されている。そこで、酸素からこの活性酸素種の生成を行う際に、非平衡プラズマを用いれば、この特徴をいかした合成反応が期待できるため、このメカニズムを解明することはきわめて重要であるといえ

る。しかし、これにはまず、このプラズマ中での活性酸素種の生成反応過程を解明しなければならない。一般に、酸素プラズマ中ではさまざまな活性種が存在するが、その密度や寿命の点から酸化反応に重要な寄与をすると考えられている活性種は、 $O(^3P)$ 、 $O_2(^1\Delta_g)$ 、 O_3 であるといわれており⁽⁴⁾、非平衡プラズマ中でもこれらの生成反応機構が重要であることが考えられる。しかし、非平衡プラズマ中における化学反応は、マクロ的な温度、圧力といったパラメータのみでは一概に取扱うことができず、原子・分子の一つ一つの挙動を考慮したミクロ的な取扱いが必要となる。さらに、電子は量子論的粒子であることの考慮も必要となる。これまでに、量子論的手法を用いて原子-電子、陽子-電子、および電子-電子の衝突現象を解析した例⁽⁵⁾はあるが、衝突対象の励起状態変化の詳細な解析や衝突対象が多電子体である場合の解析については行われていない。また、酸素分子への電子衝突に関しては、ボルツマン方程式による電子スオームの解析より、種々の場合の電子エネルギーと衝突断面積の関係を求め、これを各種励起状態に対応させた例⁽⁶⁾はあるが、量子論に基づく本質的なメカニズムは明らかになっていない。いい難い。

本研究では、酸化反応に重要な寄与をする活性酸素

* 原稿受付 1995年6月13日。

*¹ 正員、岐阜工業高等専門学校(〒501 04 岐阜県本巣郡真正町上真桑2236-1)。*² 正員、東京工業大学炭素循環素材研究センター(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

種が生成するメカニズムを解明するための第1段階として、その最も基礎的な過程である電子衝突による酸素分子の励起状態遷移過程に焦点を置き、その解析を行った。これは、まず分子軌道法を用いて、酸素分子の初期電子密度分布と衝突電子(負の素電荷)に対するポテンシャルエネルギー分布(以下、単にポテンシャルエネルギー分布と呼ぶ)を計算し、これより、解析場における励起状態遷移過程の電子密度分布とポテンシャルエネルギー分布を予測し、この解析場を運動する衝突電子の挙動を、非定常波動方程式を解くことによって求めた。そしてこの結果より、電子衝突によって酸素分子が励起状態に遷移する過程、およびその条件を定性的に明らかにした。

2. 解析方法

電子衝突によって酸素分子に励起や解離が生じる際には、分子の電子雲に変形が伴い、この変形は、衝突電子の接近とともに大きくなることが考えられる。分子内の電子状態は、通常、分子軌道法によって求められるが、時間的に変化する外力が作用する場において、その動的な経時変化を求めることは簡単ではない。また、衝突電子による外力を知るために、その位置の経時変化を規定する過程が入れば、電子が量子論的粒子である意味を損なってしまう。

本解析は、励起状態に遷移する過程およびその条件を定性的に求めることに主眼を置いている。そのため、まず、初期の電子密度分布から、ある電子衝突により生ずると考えられる電子雲の変形、すなわち、励起状態遷移過程の電子密度分布を予測し、これにより、衝突電子、すなわち負の素電荷に対して生じる定常的なポテンシャル場を設定する。そして、この場を運動する衝突電子の挙動を考慮することによって本解析を行った。

2.1 解析モデル 図1の解析座標系に示されるように、電子が酸素分子の重心に向かって、原子間結合軸に垂直な方向から衝突してくる一次元の場合を仮定した。これは、衝突電子が、原子間の結合に関与する電子に対し最も効率よくエネルギーを与え、分子内の励起状態を促進する確率が高いと考えられることによ

Fig. 1 Coordinate system

る。

2.2 初期電子密度分布の設定 初期状態となる酸素分子内の基底状態の電子は、電子雲としての取扱が必要である。そして、この密度分布は次式の定常波動方程式を解くことによって得られる波動関数 Ψ^m により求めることができる。

$$H^m \Psi^m = E^m \Psi^m \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 H^m は分子内電子に対するハミルトニアンであり、 E^m は系の全エネルギーで表す。また、原子核は電子に比べてはるかに重く、電子は固定された原子核のまわりを回っているとする Born-Oppenheimer 近似が成り立っている。本解析では、この波動方程式を解く方法として拡張ヒュッケル法⁽⁷⁾を用いた。この方法は、非常に取扱いが簡単であるにもかかわらず、定性的な評価には有効である。ただし、外殻に存在する電子のみにしか適用できない。そこで、全電子密度分布は、まずこの方法を用いて、外殻に存在するエネルギーの低い準位の軌道から電子を配置し、それぞれから求められる電子密度分布を重ね合わせる。そしてその後、内殻に相当する酸素分子を構成する各原子の 1s 軌道が、他の軌道と相互作用をほとんど起こさず、ほぼ独立に存在することを考慮し、Slater 形の原子軌道で表されるこの 1s 軌道をさらに重ね合わせることで電子密度分布を求めた。

本解析で用いた拡張ヒュッケル法は、分子内の電子間相互作用を平均化してこの作用をあらわに考慮せず、系全体のハミルトニアン H^m を i 番目の電子に対する一電子有効ハミルトニアン h_i の和として表す。このとき、酸素分子を形成する二つの 1s 軌道の電子を除く 12 個の電子で決まる Ψ^m は、各電子の座標で決まる波動関数 ϕ_i の積で表され、式(1)を解くことは、次式に示す各電子に対する波動方程式を解くことと同じになる。

$$h\phi_\mu = \epsilon_\mu \phi_\mu \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ϕ_μ は、酸素分子を構成する二つの 1s 軌道を除く 8 個の原子軌道(各二つの 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 軌道)を Slater 形の原子軌道関数 χ_r ($r=1, 2, \dots, 8$) で近似し、この線形一次結合(LCAO 法)を用いて、次式のように表される。

$$\phi_\mu = \sum_{r=1}^8 c_{r\mu} \chi_r \quad \dots\dots\dots (3)$$

また、 ϵ_μ は軌道エネルギーを表す。なお、どの h_i を用いても ϕ と ϵ の組がそれぞれもとの原子軌道の数だけ一度に求まることになるので、 h_i の添字 i は省略し、 ϕ と ϵ に添字 μ をつけて表す。この方法では、系の全エネルギー E^m は全電子エネルギーに等しく、軌

道エネルギー ε_μ を用いて、次式のように表される、

$$E^m = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_\mu \varepsilon_\mu \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 n_μ は μ 番めの分子軌道 ϕ_μ の占める電子数で、総和記号は電子の詰まっているいちばん上の軌道 (HOMO) までの和をとることを意味している。酸素分子では、5 番めの軌道までは $n_\mu=2$ であり、6, 7 番めの軌道は $n_\mu=1$, 8 番めの軌道は $n_\mu=0$ となる。

式(2)で表された波動方程式の波動関数 ϕ_μ および軌道エネルギー ε_μ を求めるために、変分原理による数学的手法を用いて、次の永年方程式を解く、

$$\sum_{s=1}^8 (H_{rs} - \varepsilon_\mu S_{rs}) c_{s\mu} = 0 \quad (r, \mu=1, 2, \dots, 8) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで H_{rr} は Coulomb 積分, H_{rs} は共鳴積分, S_{rs} は重なり積分で、次式で定義される、

$$H_{rr} = \int \chi_r h \chi_r d\tau \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$H_{rs} = \int \chi_r h \chi_s d\tau \quad (r \neq s) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$S_{rs} = \int \chi_r \chi_s d\tau \quad \dots\dots\dots (8)$$

H_{rr} , H_{rs} は h の定義より、計算が不可能なため、それぞれ、 r 番めの原子軌道の原子価状態のイオン化ポテンシャル $I_r^{(8)}$, および Wolfsberg-Helmholtz の近似式⁽⁹⁾を用いて次式のように表す、

$$H_{rr} = -I_r \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$H_{rs} = \frac{1}{2} K S_{rs} (H_{rr} + H_{ss}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 K は通常 1.75 が用いられる。なお、 S_{rs} は与えられた原子間距離で計算される。そして、分子軌道の規格化条件

$$\int \phi_\mu^2 d\tau = 1 \quad \dots\dots\dots (11)$$

に合うように $c_{s\mu}$ の値を定め、これを $c_{r\mu}$ として各分子軌道を求めた。なお、 $d\tau$ は微小空間を表す、

また、解析では、系のエネルギー E^m が最も小さくなる平衡原子間距離を求め、最も安定な原子間距離における電子密度分布を初期状態として用いた、

2.3 励起状態遷移過程での電子密度分布とポテンシャルエネルギー分布の設定 分子に電子が衝突する際、その衝突電子は十分に速く、また分子中心近傍では、この電子雲に対する原子核によるクーロン引力が他の場所に比べて強く働いているため、衝突電子近傍に存在する分子内電子は中心近傍に寄り、最初から中心近傍に存在する電子はほとんど移動しない。したがって、結果的に中心近傍に電子が集中することが考えられる。そこでこの分布を、分子の最外殻に相当す

る定点に電子を配置することでその点に到達した衝突電子を想定し、この電子との間の距離の二乗に反比例したクーロン反発力が電子雲に作用する場を考慮することで求めた。このようにして初期電子密度分布から、衝突一次元方向に電子雲の変形を伴った電子密度分布の予測を行った、

また、この電子密度分布によって衝突一次元方向 (y 軸上) に形成されるポテンシャルエネルギー分布は、初期電子密度分布とこれにより同様に形成されるポテンシャルエネルギー分布との関係を用いて計算した。そして、これと二つの原子核により形成されるポテンシャルエネルギー分布との和によって、実際の解析場のポテンシャルエネルギー分布を表した。なお、これは、最も高いポテンシャル障壁を形成する状態の一つであるため、電子衝突によって酸素分子が励起状態に遷移する過程、およびその条件を定性的に評価するには、最も適切であるといえる、

2.4 衝突電子の運動支配方程式

ポテンシャル場を運動する衝突電子は、その進行方向に確率密度分布をもつ一次元の波束で表される。この分布状態は、次式の非定常波動方程式を解くことによって得られる波動関数 Ψ^e より求めることができる、

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^e}{\partial t} = H^e \Psi^e \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 H^e は衝突電子に対するハミルトニアンである。これには、式(12)の波動関数を実部と虚部に分解して考え、空間部分の2階微分を階差に直し、時間に関しては、Runge-Kutta法を用いて積分することにより行った、

初期波束は、まず与えられた電子エネルギー E_e から次式によりこれに対応する波数 k_0 を求める、

$$k_0 = \frac{\sqrt{2m_e E_e}}{\hbar} \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 m_e は電子の質量である。そして、この k_0 を中心波数とした次式のガウス型波束を仮定した、

$$\Psi^e = \exp(ik_0 x) \exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{\Delta x^2}\right\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 x_0 は波束の中心位置、 Δx は、波束の幅を意味する。このガウス型波束は最小不確定波束であるため、観測をした時点での波束の広がりが最小で、その後その広がりは大きくなっていく。また、初期の波束の幅は狭いとその時点での電子の位置は明確となるが、波数の広がりが大きく、分散の影響を強く受けて、その後の幅の広がりの割合が大きくなる。そのため、衝突電子の規格化条件

$$\int \Psi^{e2} d\tau = 1 \quad \dots\dots\dots (15)$$

を満たし、解析結果が明確となるように、解析部分における初期状態の電子雲の幅と波束の幅が同程度となり、かつ解析結果に影響を与えないよう Δx , および x_0 の値を設定した。

3. 解析結果および考察

3・1 分子内の初期電子密度分布とポテンシャルエネルギー分布 原子間距離とその距離における系の全エネルギーの関係を図2に示す。原子間距離 $1.44 \text{ \AA}$ のとき、全エネルギーは最小となり、この点が平衡原子間距離となる。これは既知の値と比較的よい一致を示す。また、この原子間距離において得られた分子軌道のエネルギー状態を図3に示す。ここで、 σ, π はそれぞれ σ 軌道、 π 軌道を表し、*印がないものは結合性軌道、あるものは反結合性軌道を表す。そして矢印は、基底状態においてその軌道に入っている電子を示す。これより、電子の存在しない次の軌道のエネルギーが、Hund の法則により決定されている最高被占有軌道の電子状態が変化した一重項酸素への既知の励起エネルギーと比較して6倍以上と高いため、この軌道に遷移するよりもまず一重項酸素に変化することがわかる。なお、矢印の方向は電子のスピン方向を示す

が、本解析ではスピンの影響は考慮されていない。

このように酸素分子は、それぞれの原子にはほとんど独立に存在する $1s$ 軌道と、図3に示されるように、原子軌道が相互作用を起こすことによって生じる四つの結合性軌道と三つの反結合性軌道から構成されている。そして、これらの軌道における電子密度分布の重ね合わせにより計算された全電子密度分布を、図4に示す。これは、解析された酸素分子の結合軸を含む平面での電子密度分布を示し、その大きさを対数等密度線で表したものである。これより、原子核近傍で非常に高い電子密度となるため、原子間では尾根状になっていることがわかる。すなわち、解析に用いているこの原子間の中心では電子密度が低くなっており、電子衝突による酸素分子の励起や解離を、最も促進させる衝突位置・方向であることが確認される。

また、衝突一次元方向 (y 軸上) の電子密度分布を図5に、ポテンシャルエネルギー分布を図6に示す。それぞれ、横軸は、ボーア半径 a_0 による分子中心からの規格化距離を示す。なお、図5において縦軸 n_e は、微小体積 dv における電子密度を示し、酸素分子全体が存在する全空間で積分した場合、全電子数16となる。中心部で高い電子密度になっているにもかかわらず、原

Fig. 2 Relation between total energy and interatomic distance

Fig. 3 Orbital energy

Fig. 4 Electron density distribution at ground state (on $x-y$ plane)

Fig. 5 Electron density distribution (on y -axis)

子核による負のポテンシャルエネルギーが大きくなるため、全体として中心部で、負のポテンシャルエネルギーをもつ分布となる。これは、もし電子雲に変形が生じなければ、衝突電子は何の障壁もなく酸素分子に衝突し、場合によっては衝突電子が、分子内部に束縛される可能性があることを意味する。また、これは、酸素分子が電子親和力が強く、プラズマ中で負イオンになりやすいことと一致する。

3.2 分子内の励起状態遷移過程 あらかじめ配置される衝突電子の位置は、ボーア半径 a_0 により分子中心からの規格化距離が、 -3 の点とした。この位置は、図5からも明らかなように、初期電子密度分布の大きさがきわめて小さい、酸素分子中心における最外殻部に相当する。これにより、予測された励起状態遷移過程の衝突一次元方向の電子密度分布を図5の中に示す。酸素分子の衝突側の電子が中央部に集中し、大きなピークを形成している。

この結果生じる分子内のポテンシャルエネルギー分布を、図6の中に示す。分子の衝突側の電子が、中心部分に押しのけられたため、その部分のポテンシャルエネルギーは低くなり、逆に高い電子密度になっている中心部分は高くなる。この結果、逆N字形の衝突電子に対するポテンシャルエネルギー分布が形成される。これは、電子が衝突し、電子雲に変形が生ずることによりポテンシャル障壁が形成され、十分なエネルギーをもたない電子衝突の際には、散乱や反射が生ずることを意味する。

3.3 衝突電子の状態 予測されたポテンシャル場を運動する波束として表された電子の軌跡を図7, 8に示す。なお、時間間隔 Δt は 2.42×10^{-19} s であり、 t はそのステップ数を表す。また、それぞれの電子エネルギー E_e は、ポテンシャル障壁の最大値 E_{pp} で規格

化されている。 $E_e/E_{pp}=0.075$ の場合、ポテンシャル障壁を通過することができず、反射していることがわかる。この際、速さの速い波の成分が先に障壁に到達し、これが反射されて遅れてくる波と干渉するため振動が生じている。また、 $E_e/E_{pp}=1.225$ の場合には障壁近傍で振動が見られ、かなり波束に広がりが生じているものの、最終的には、波束の大部分がトンネル効果により障壁を通過していることがわかる。ここで、波束は一つの電子を表しているため、ポテンシャル障壁を透過した波束の部分の割合が、衝突電子がポテンシャル障壁を透過する確率を表す。図9に E_e/E_{pp} を変化した場合のこの透過確率との関係を示す。 E_e/E_{pp} が0.5から1.5の間で透過確率が急激に増加しており、この領域が、本解析において、衝突電子の透過を決定する遷移領域であることを意味する。

Fig. 7 Trajectories of wave packet ($E_e/E_{pp}=0.075$)

Fig. 8 Trajectories of wave packet ($E_e/E_{pp}=1.225$)

Fig. 6 Electron potential energy distribution (on y -axis)

Fig. 9 Relation between transmission probability and electron energy

ポテンシャル障壁が形成されている際には、分子内に電子雲の変形エネルギーが残留している。衝突電子がポテンシャル障壁を透過できない場合、このエネルギーは、衝突電子の速度ベクトルを変更するために使われる。しかし、透過した場合、このエネルギーは分子内部にそのまま残留し、定常状態に戻る際に、図3に示した、より高いエネルギー状態への電子配置が生じる励起、あるいは解離へ遷移するためのエネルギーとして使われることが考えられる。すなわち、図9に示した透過確率は、そのまま励起・解離に対する反応確率、あるいは衝突断面積に対応するといえる。本解析で用いたポテンシャル場は、電子衝突により生じ得る最大のポテンシャル障壁をもつ場合の一つである。実際は、衝突電子の接近速度が増加するほど電子雲の変形が追従できないので、ポテンシャル障壁はさらに小さくなる。したがって、電子のエネルギーが大きくなるほど、その透過確率は増加するが、分子内部に残留するエネルギーが小さくなるため、励起・解離が生じる確率が低くなる。すなわち、これは、電子のエネルギーがある値以上に大きくなると、その増加に伴い、衝突断面積が減少する実際の現象に相当するといえる。

4. 結 言

酸素分子に電子が衝突し、励起状態に遷移する過程において、その分子の電子状態および衝突電子の状態を解析することにより、以下の基礎的知見が得られた。

- (1) 基底状態における酸素分子内の衝突電子(負

の素電荷)に対するポテンシャルエネルギー分布が中心部で負になっており、場合によっては、衝突電子が束縛される可能性をもっている。これは、酸素分子が電子親和力が強く、プラズマ中で負イオンになりやすいことと一致する。

(2) 衝突電子の接近に伴い、分子の衝突側電子がクーロン反発力により中心部に押しのけられることによって、衝突一次元方向の衝突電子に対するポテンシャルエネルギー分布は逆N字形となり、ポテンシャル障壁が形成される。

(3) 十分なエネルギーをもった衝突電子は、トンネル効果によりポテンシャル障壁を越えることができる。これは、衝突によって生じた電子雲の変形エネルギーが、分子内部に取り残された状態になる。したがって、この変形エネルギーが大きいほど、分子内部に残されるエネルギーが大きくなるため、励起・解離に至る確率が高くなる。

(4) 衝突電子のエネルギーが大きすぎると、電子雲の変形がそれに追従できず、十分なポテンシャル障壁を形成することができない。したがって、衝突電子は、酸素分子内部にほとんど何の影響も与えることなく通過してしまう。これは、電子のエネルギーがある値以上に大きくなると、その増加に伴い、衝突断面積が減少する実際の現象が相当する。

本研究は、文部省科学研究費補助金〔奨励研究(A)、No. 06750218〕による補助を受けて行われたものである。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 岡崎健・戸部了己・安田真一・水野彰, 機論, **60**-573, B (1994), 1785-1791.
- (2) 岡崎健・野崎智洋・上満陽太郎・安田真一・土方邦夫, 機論, **61**-592, B (1995), 4471-4476.
- (3) Fujino, K., Nishimoto, Y., Tokumasu, N. and Maeda, K., *J. Electrochem. Soc.*, **137**-9 (1990), 2883-2887.
- (4) 手塚遼, 化学総説, **7** (1990), 73-80.
- (5) Kodama, Y., Komata, T., Ikeda, N. and Maekawa, T., *Proc. Symp. Molecul. Thermo Fluid Dym.*, (1995), 25-28.
- (6) Myere, H., *J. Phys.*, **2**-2, B (1969), 393-402.
- (7) Hoffman, R., *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 1397-1412.
- (8) Hinze, J. and Jaffe, H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962), 540-546.
- (9) Wolfsberg, M. and Helmholtz, H., *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 837-843.