

# 電子・分子衝突過程の第一原理計算

東洋大学 理工学部 応用化学科  
田代基慶

# Introduction

- ・電子-分子の衝突過程: 大気や星間物質の化学、工業で利用されるプラズマ過程などに関連、多くの実験が行われてきた
- ・衝突の際に起きる反応の例



類似の過程として光子との反応も



- ・これらの過程は様々な実験データが蓄積されてきているしかし、通常の電子状態計算とは異なる取り扱いが必要なため理論的な計算は簡単な分子のみに留まっている

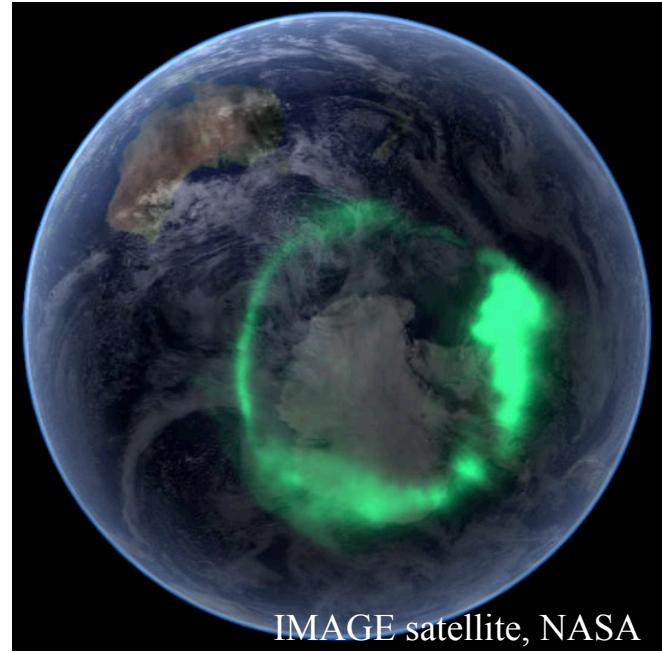
# 電子・分子衝突の例（1）

オーロラ

電子・分子(原子)衝突で分子(原子)の  
電子状態を励起 → 発光

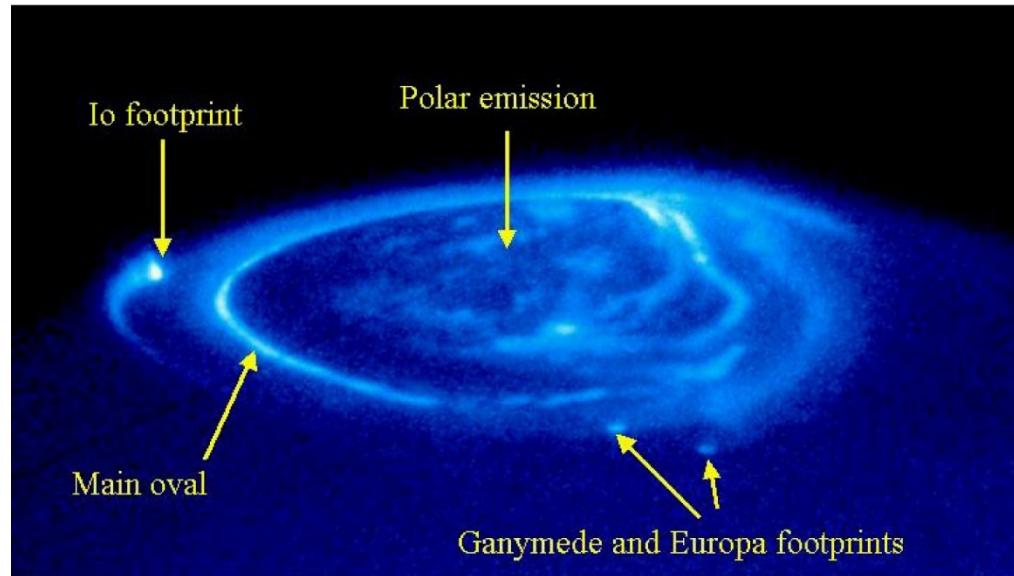
地球の場合

$e + O, O_2, N_2, N_2^+$ など



木星とその衛星

$e + H_2, SO_2, S_2$ など



# 電子・分子衝突の例 (2)

## 半導体加工でのドライエッチング

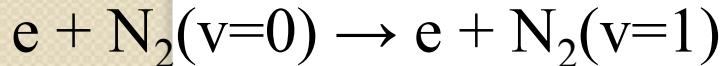
関根、J. Plasma Fusion Res. 83 319 (2007)

反応性ガスのプラズマで表面パターンを作成

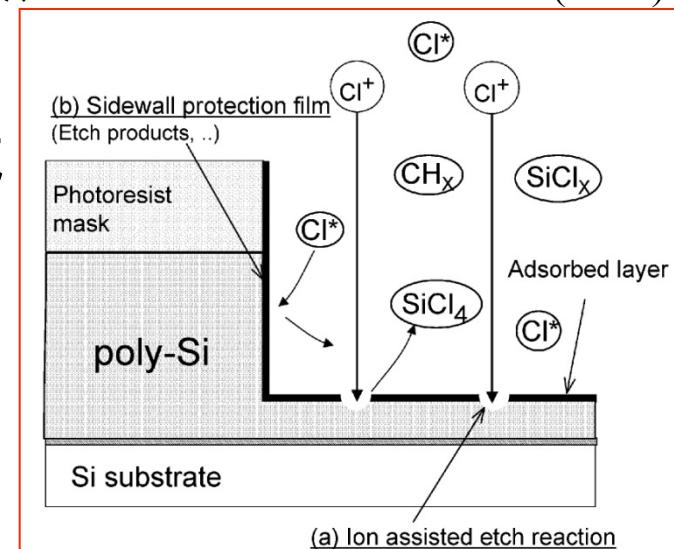
SF<sub>6</sub>やCF<sub>4</sub>と電子の衝突 → 反応種生成

## CO<sub>2</sub>レーザー

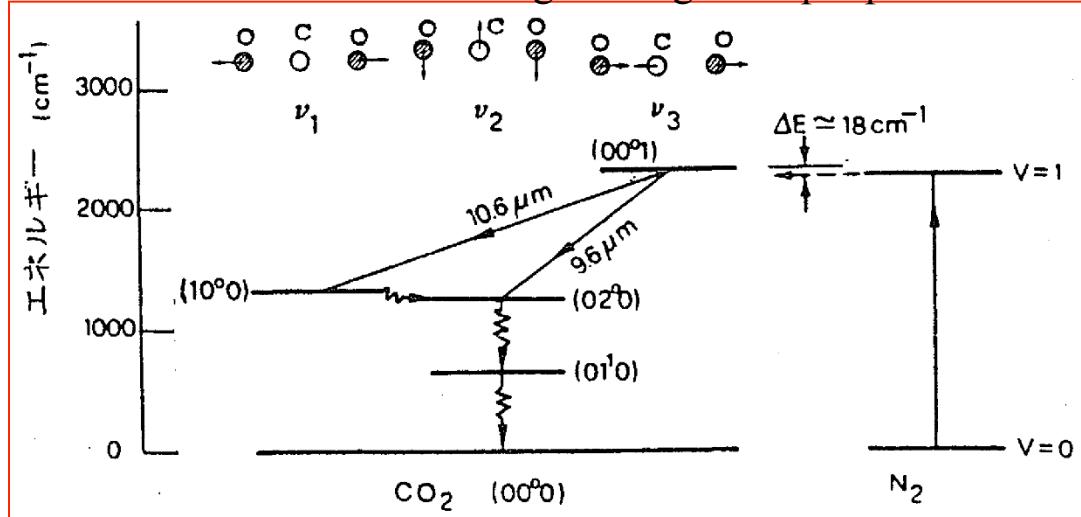
窒素分子の振動励起



N<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>がエネルギー交換  
→ CO<sub>2</sub>の反転分布形成



佐藤、Review of Laser Engineering 11 Sup.1 p.1 (1983)



# 電子・分子衝突の例（3）

## 電子-生体分子衝突

- 放射線による生体分子損傷機構の分類
  - 直接過程 高エネルギー粒子が生体分子を直接破壊
  - 間接過程 二次的に発生した電子やラジカルが対象を破壊

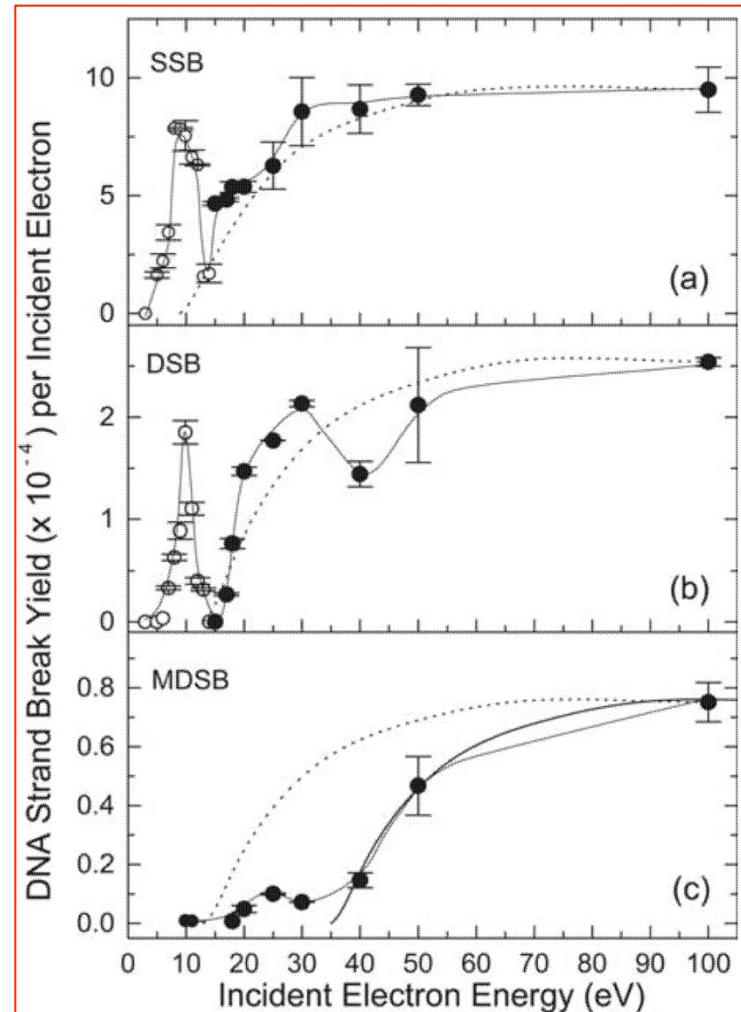
実験：低エネルギー電子が効率良くDNAを破壊（2000年頃 Sanche他）

細胞内に入射した高エネルギー粒子：  
低エネルギー電子を多数生成



放射線の生体分子損傷で重要な役割？

蒸着プラスミドDNAでの実験結果 ⇒  
L. Sanche, E.Phys.J.D 35, 367 (2005)



# 電子・分子衝突の理論的取り扱い

## 現在主に利用されてる手法

- Born近似
  - Schwinger variational method
  - Kohn variational method
  - R行列法 ← 本研究で使用
  - 1電子近似で交換ポテンシャルを利用した方法
- 
- 多くの手法は主に1970–80年代頃に定式化、  
主に電子–原子衝突や電子–小分子の弾性散乱に用いられてきた
  - 取り扱いが多少難しいので、精力的にこの分野を研究している  
グループはそれほど多くはない。

# R行列法の基本的な原理

Wigner and Eisenbud, Phys.Rev.72, 29 (1947)  
Burke, Hibbert and Robb, J.Phys.B 4 153 (1971)

## Inner region

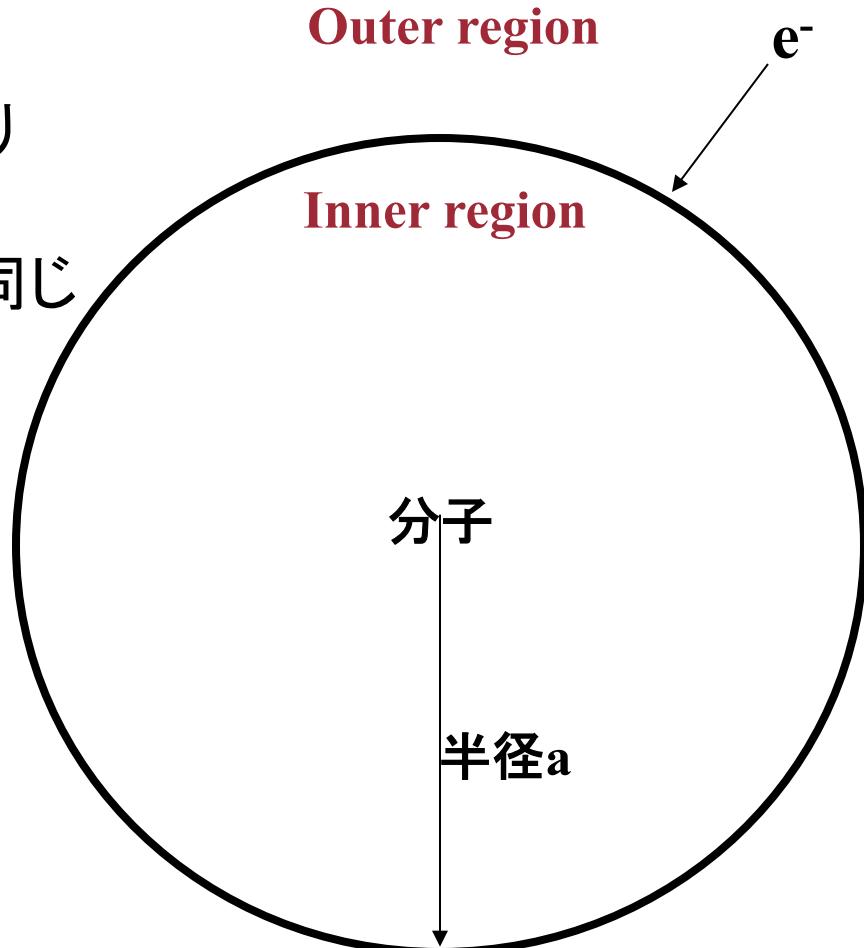
- $(N+1)$ 電子問題 → 交換・相関あり
- 波動関数の多中心展開  
→ 通常の電子状態計算とほぼ同じ



“R行列”で情報を渡す

## Outer region

- 散乱電子の運動のみを考慮  
→ 交換・相関は無視
- 波動関数の1中心展開
- 電子・分子相互作用は多重極ポテンシャルで考慮



# R行列法での計算手続き

## Inner region

(N+1)電子問題

$$\langle \psi_k | H_{N+1} + L_e | \psi_{k'} \rangle = E_k \delta_{kk'}$$

標的MO(束縛)のみから成る(N+1)電子配置関数

$\Psi_k$ : R-matrix state

$\Phi_i$ : 標的の波動関数

$Y_{lm}$ : 散乱電子の角運動量

## Outer region

1電子問題として緊密結合方程式を解く

$$[G - R \frac{dG}{dr}]^{-1} \left[ -F + R \frac{dF}{dr} \right]$$

$$2a \sqrt{E_k - E}$$

標的(N電子)の波動関数

$T_{ij} \rightarrow$  断面積

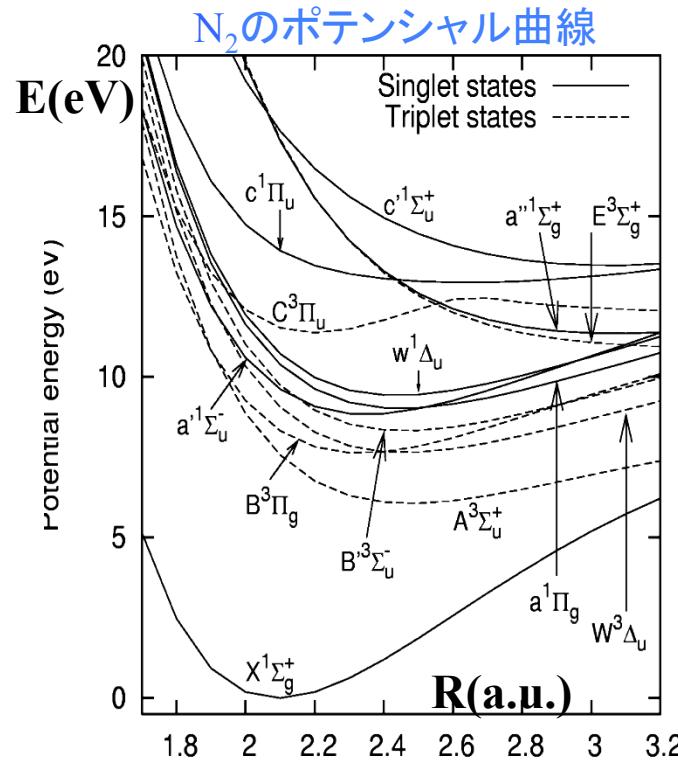
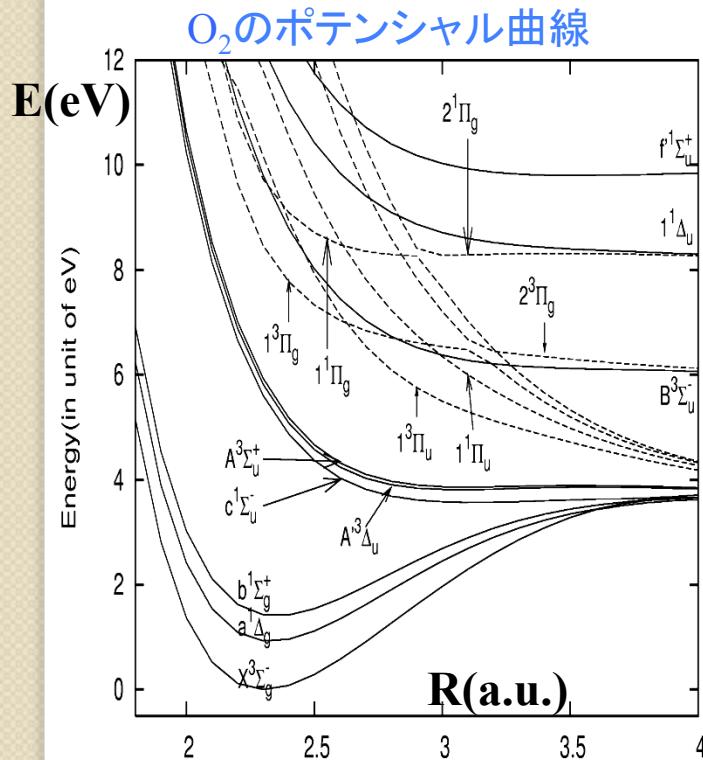
散乱電子を記述するdiffuseな関数

Inner region での基底展開

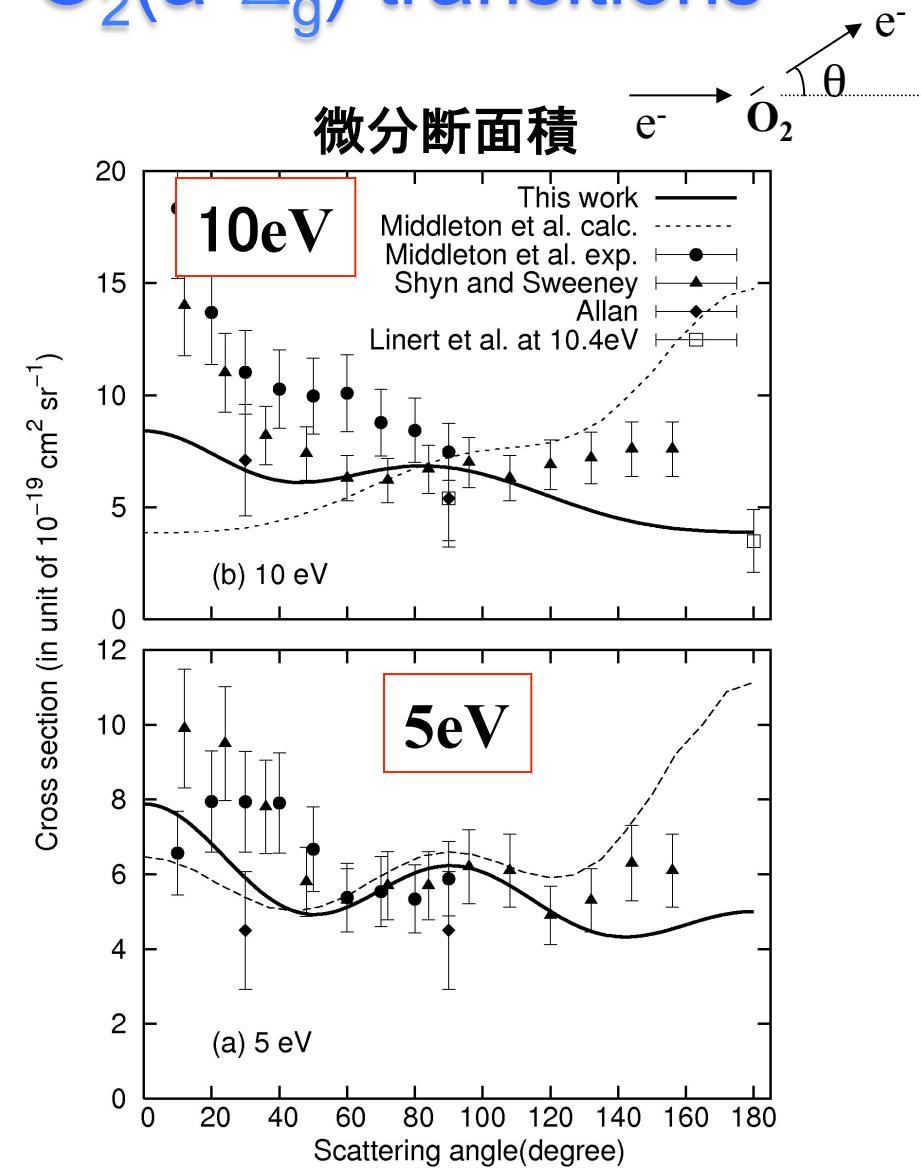
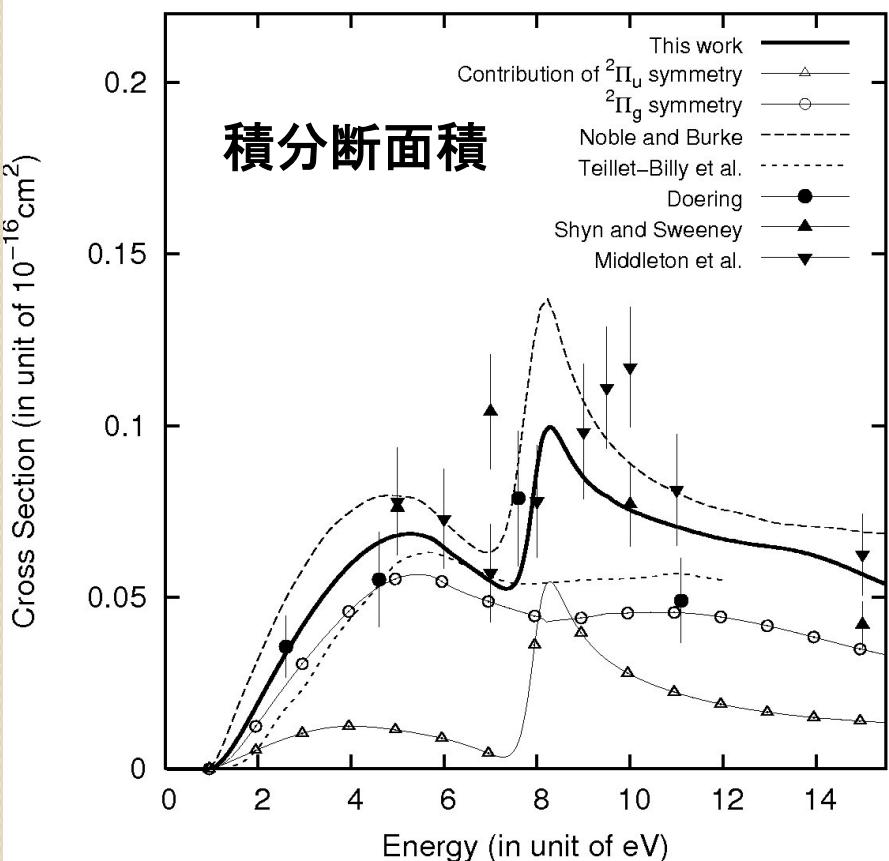
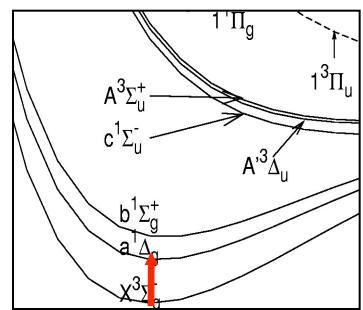
$$\begin{aligned} \psi_k(x_1, \dots, x_{N+1}) &= A \sum_i \sum_j \bar{\Phi}_i(x_1, \dots, x_N, \sigma_{N+1}) \eta_j(r_{N+1}) c_{ijk} \\ &\quad + \sum_i \chi_i(x_1, \dots, x_{N+1}) b_{ik} \end{aligned}$$

# e+O<sub>2</sub>/e+N<sub>2</sub>衝突励起過程へのR行列法の応用

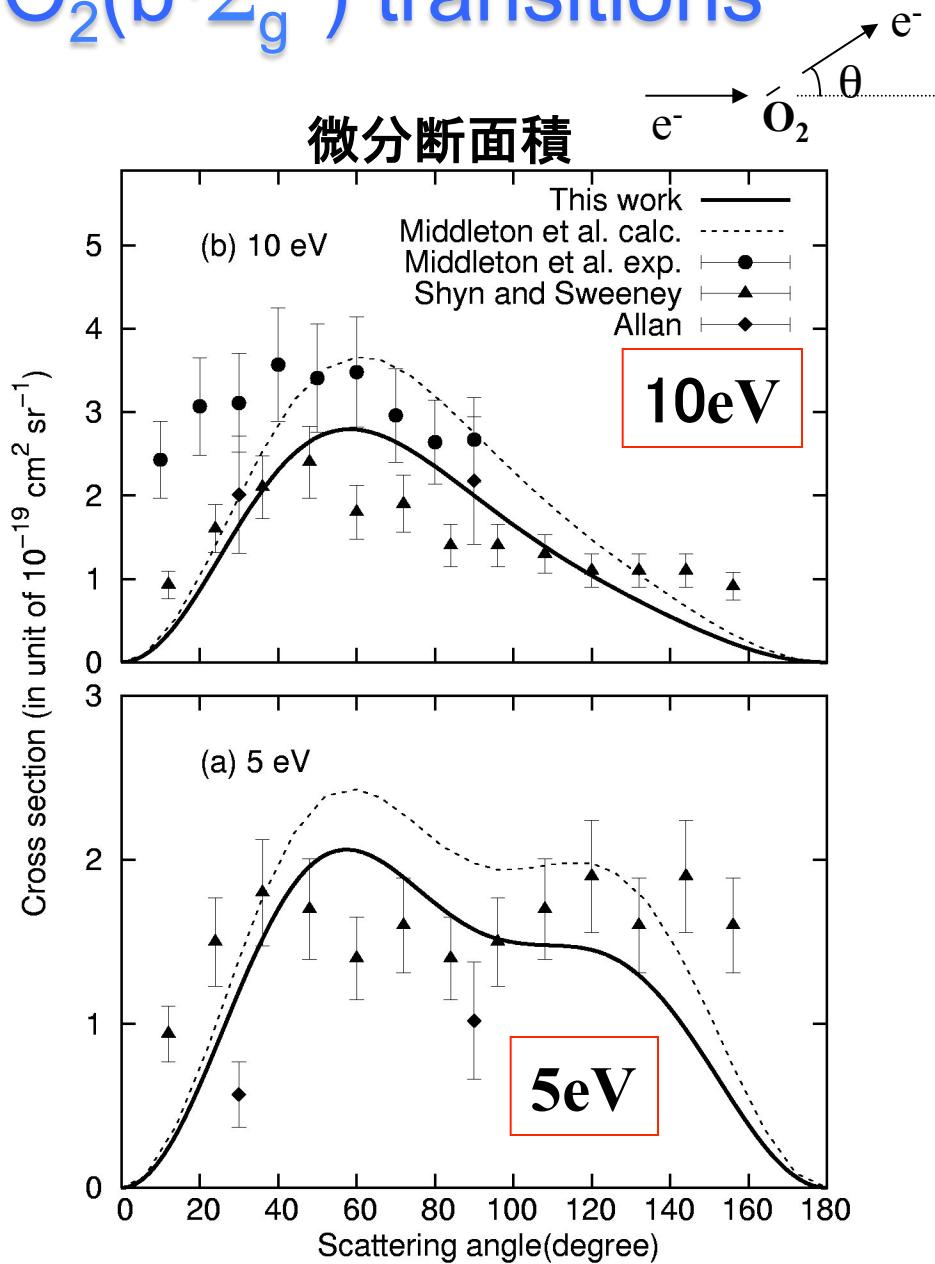
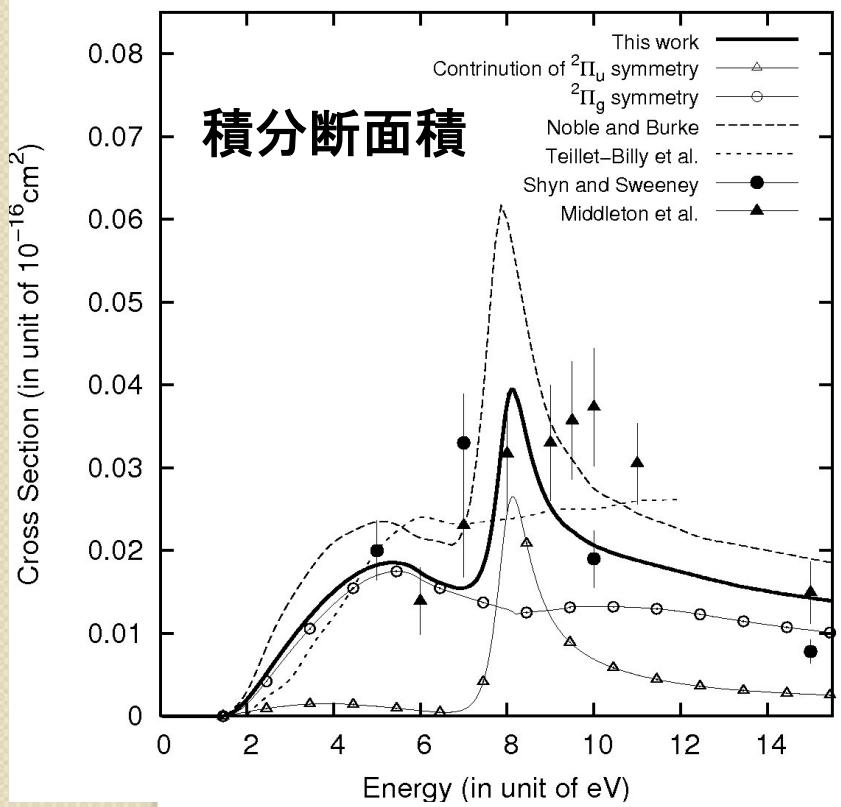
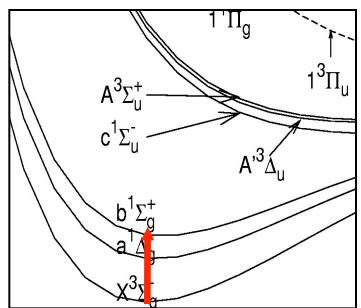
- ・上層惑星大気の解析で重要
- ・実験による断面積の測定は比較的多い
  - ・互いに一致していないデータが存在
- ・O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>とともに以前に理論計算が行われているが、
  - ・発表されていない遷移が結構ある
  - ・微分断面積が計算されてない場合も



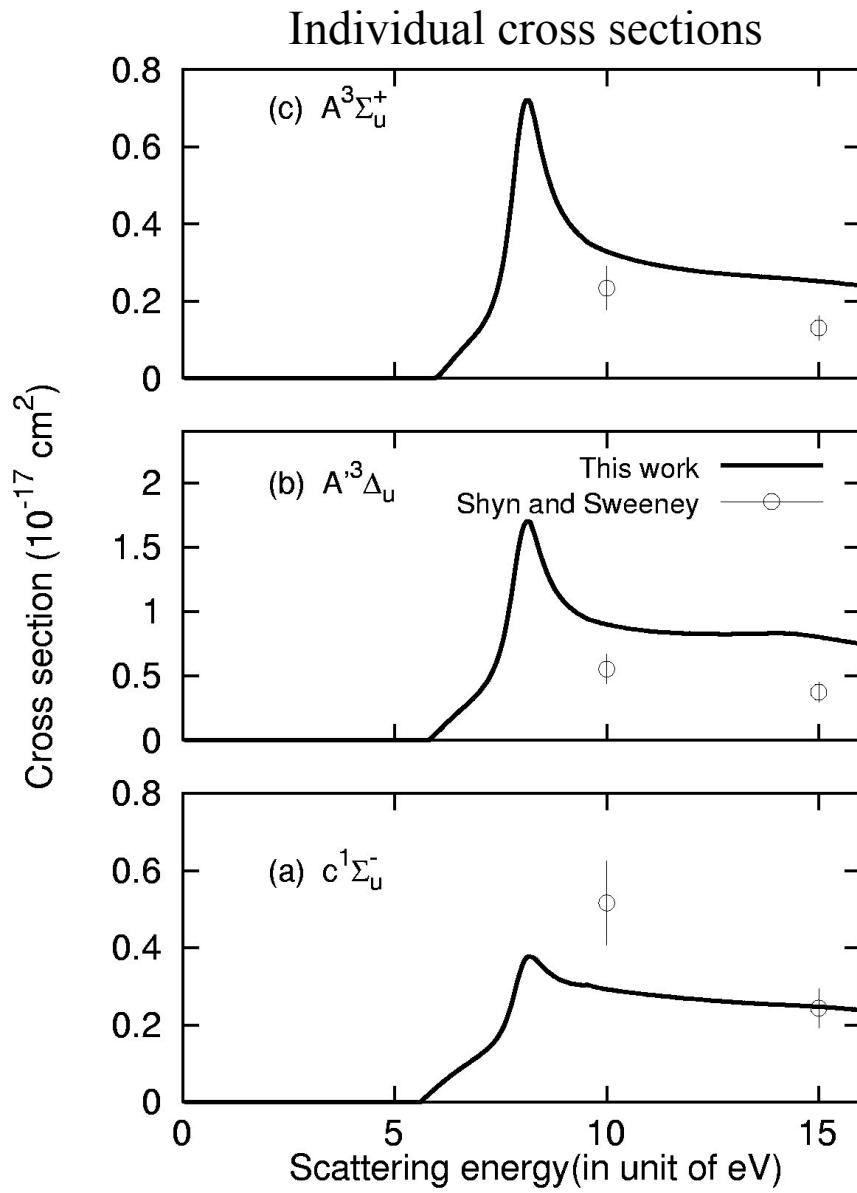
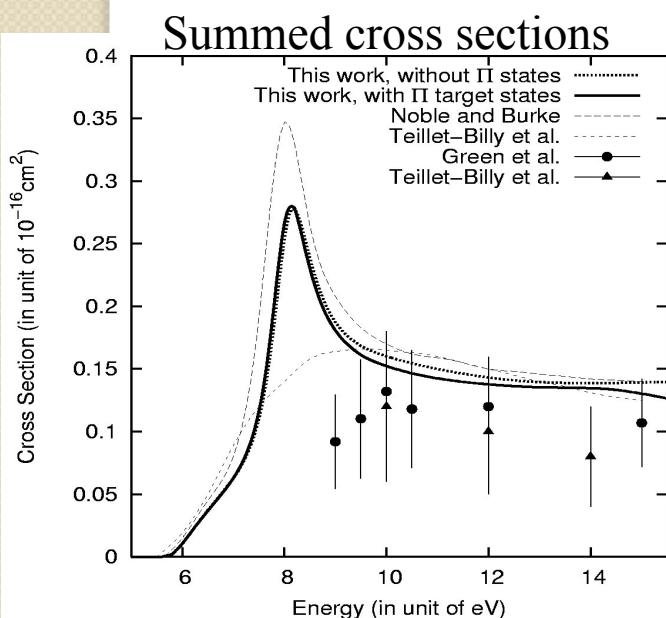
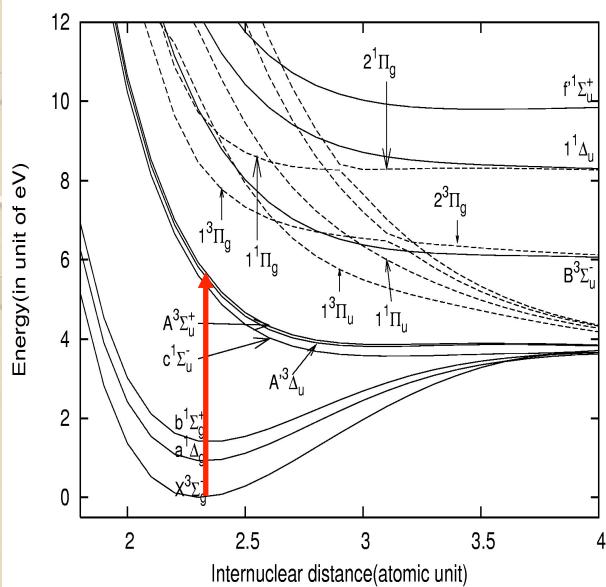
# $e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(a^1\Delta_g)$ transitions



# $e^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e^- + O_2(b^1\Sigma_g^+)$ transitions



# Integral cross sections for Herzberg states

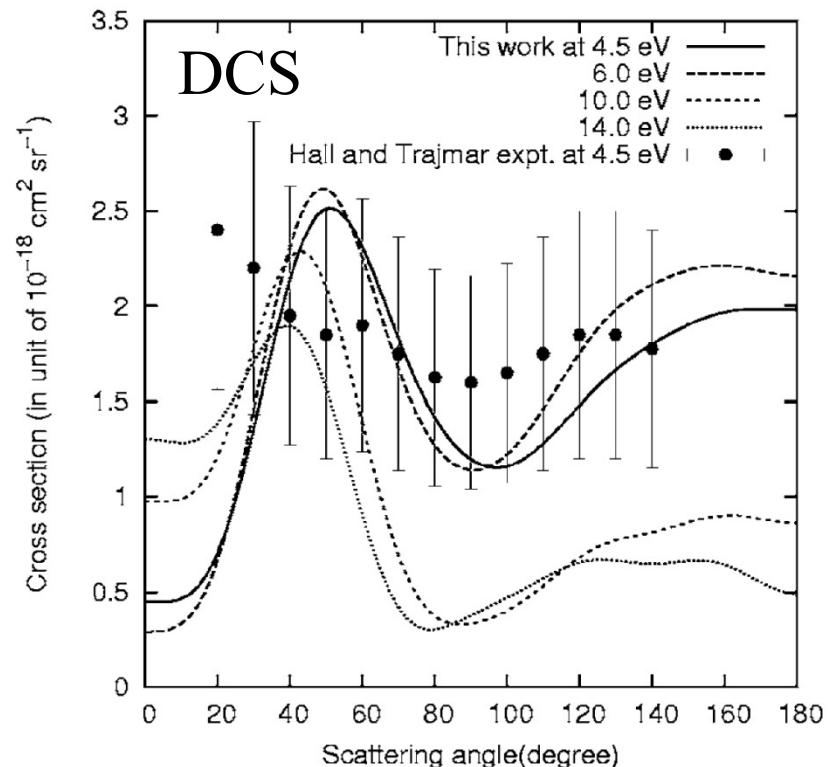
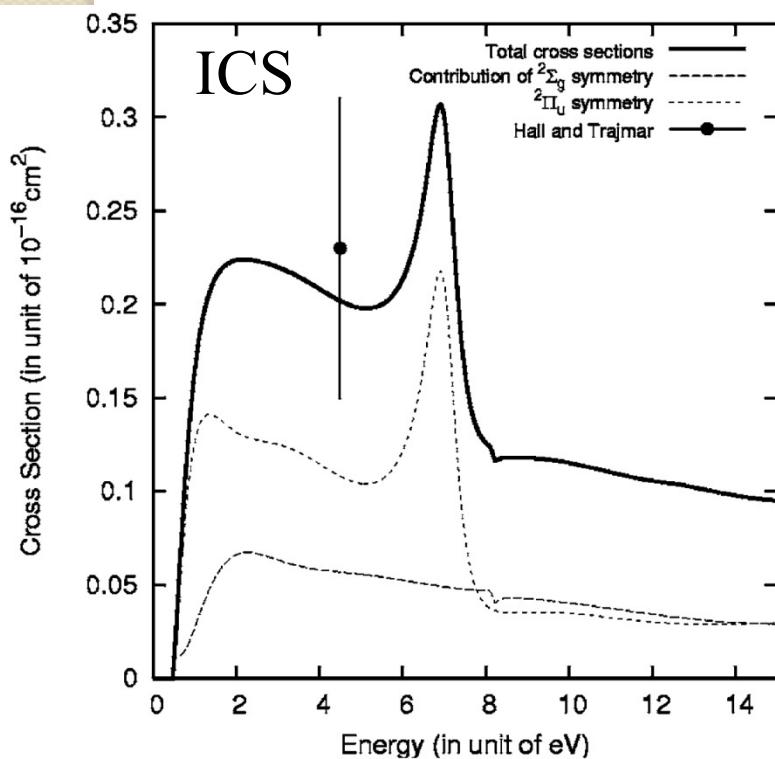


# $e + O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ : 励起状態への電子衝突

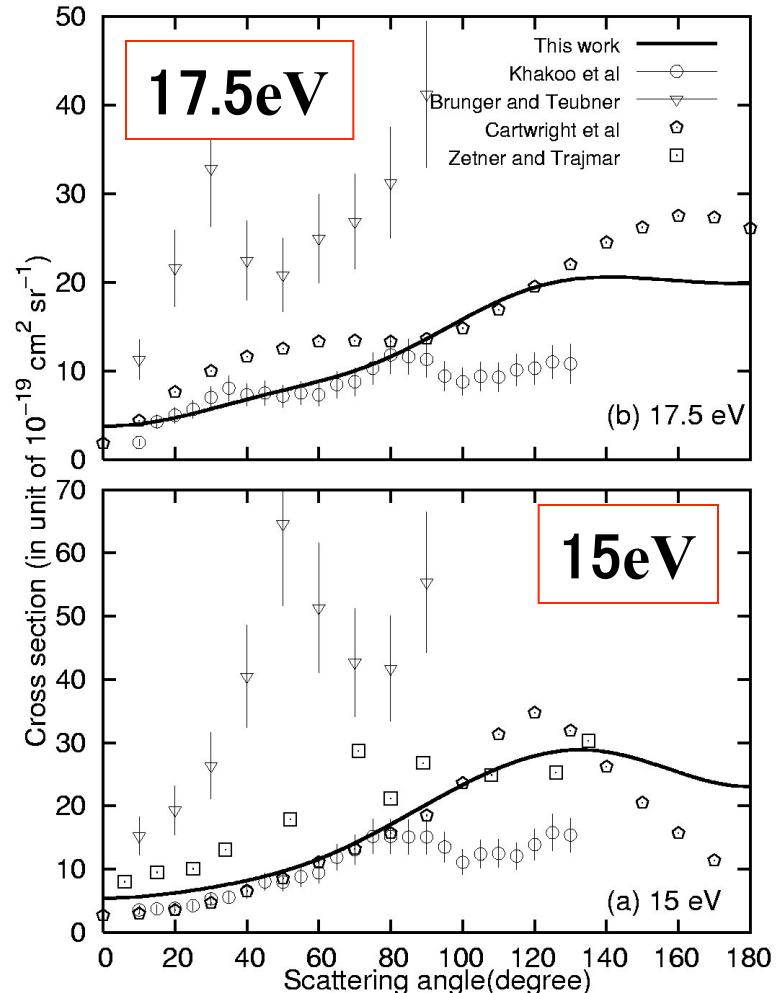
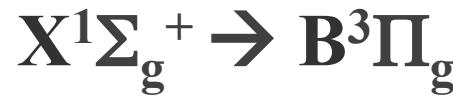
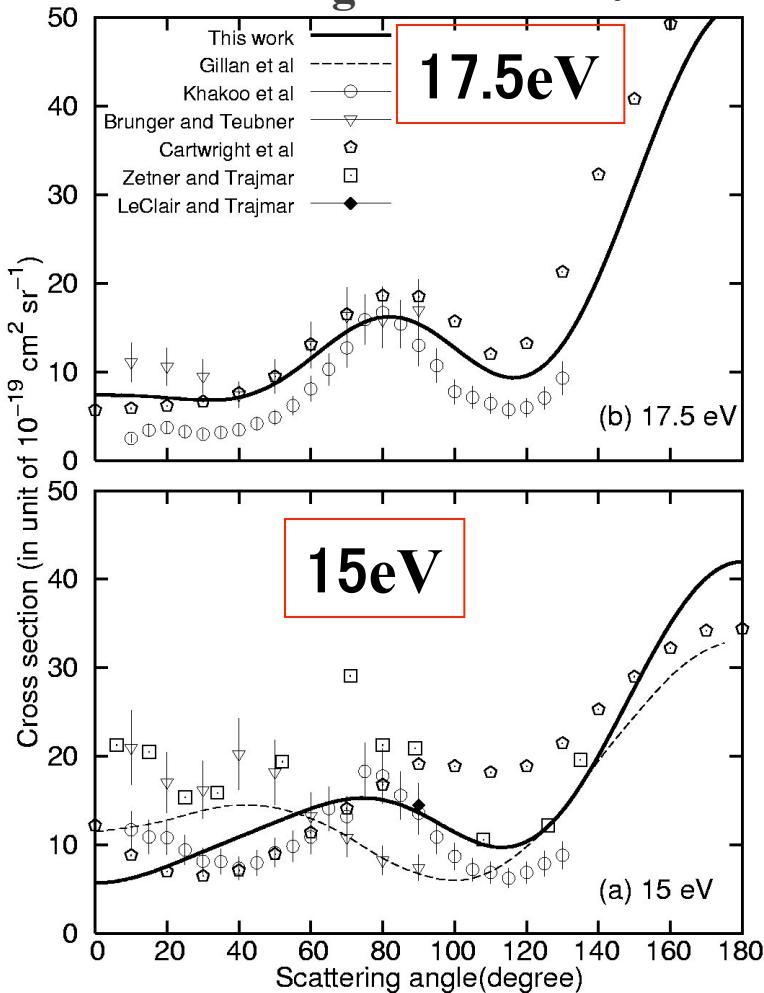
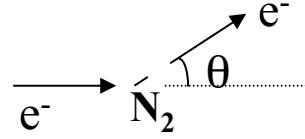
酸素-ヨウ素化学レーザーでのプラズマ組成解析・運転の効率化



→  $e + O_2$ 反応に関する詳細な速度定数が必要



# e+N<sub>2</sub> Differential Cross sections



# 電子・分子衝突に核の自由度が絡む場合



## 理論的取り扱い：

- 光学ポテンシャル法 Domcke, Phys. Rep. **208** 97 (1991)  
共鳴状態( $AB^-$ )の位置・幅を fitting  
→ 複素ポテンシャル上で核の運動を計算
- 非断熱R行列法 Schneider et al. J. Phys. B **12**, L35 (1979)  
従来のR行列法をそのまま核の自由度まで拡張  
解離まで含む応用はあまり無い
- T行列の断熱平均 Chase, Phys. Rev. **104**, 838 (1956)  
T行列要素を核間距離の関数として計算  
→ 振動波動関数で平均  $T_{ijv'} = \int dR \theta_{iv}(R) T_{ij}(R) \theta_{jv'}(R)$

# 非断熱R行列法の原理

Schneider et al. J. Phys. B 12, L35 (1979)

- Inner regionで電子・核の自由度を含むHamiltonianを対角化  
→ Inner/Outer region境界でR行列を構成する

R : 核間距離

$A + B^-$

External region

1次元核運動問題

$R = A_{out}$

(N+1)電子+核運動の式

Inner region

$$\langle \theta_q | T_R + H_{N+1}^e + L_b | \theta_{q'} \rangle = E_q \delta_{qq'}$$

$$\langle \psi_k(R_0) | (H_{N+1}^e(R) + L_e) | \psi_{k'}(R_0) \rangle = \varepsilon_{kk'}(R),$$

$$\langle \theta_q | (T_N + \varepsilon_{kk'}(R) + L_N) | \theta_{q'} \rangle = E_q \delta_{qq'}$$

$$\theta_q = \sum_{ik} A_{iq}^k \psi_k(r_1, \dots, r_{N+1}; R_0) \zeta_i(R).$$

$R = A_{in}$

r: 散乱電子の動径座標

$$R_{ij}(E) = \sum_k \frac{w_{ik} w_{jk}}{E_k - E}$$

$\rightarrow T_{ij} \rightarrow \text{断面積}$

diabatic energy matrix

External region

1 電子問題

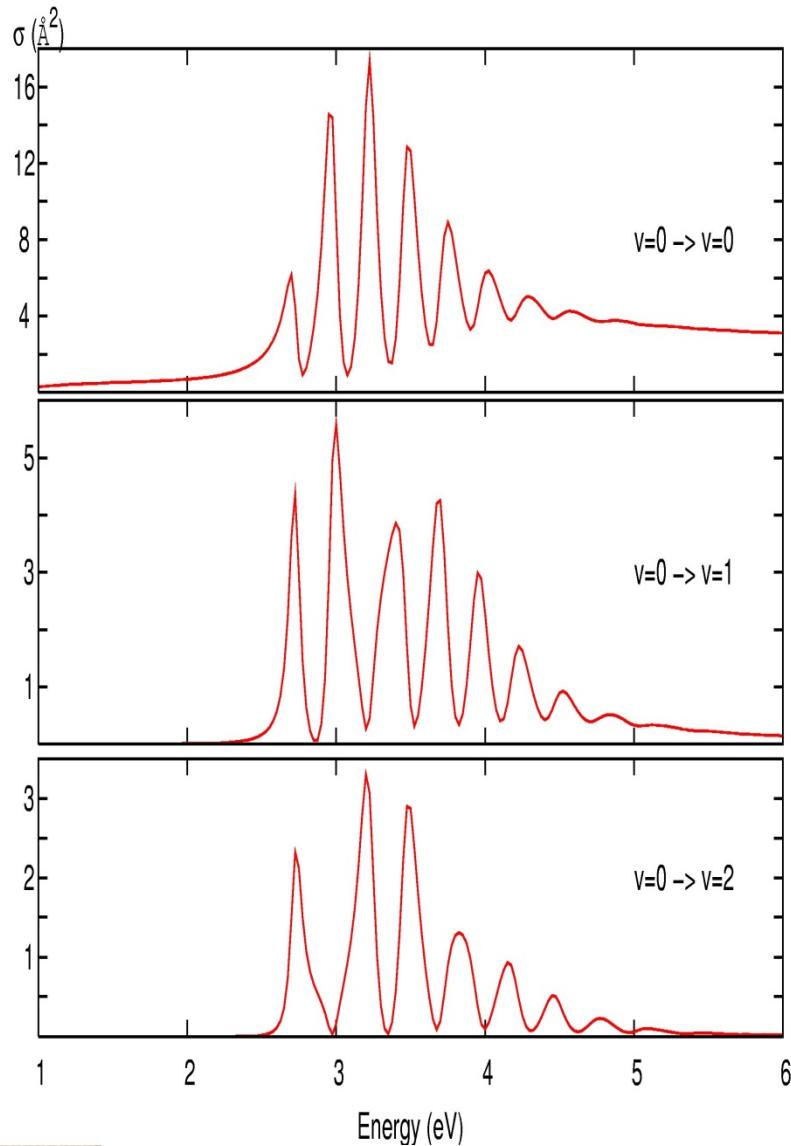
$\rightarrow AB + e$

$$w_{ivk} = \langle \Phi_i Y_{l_i m_i} \chi_v | \theta_k \rangle_{r=a_e}$$

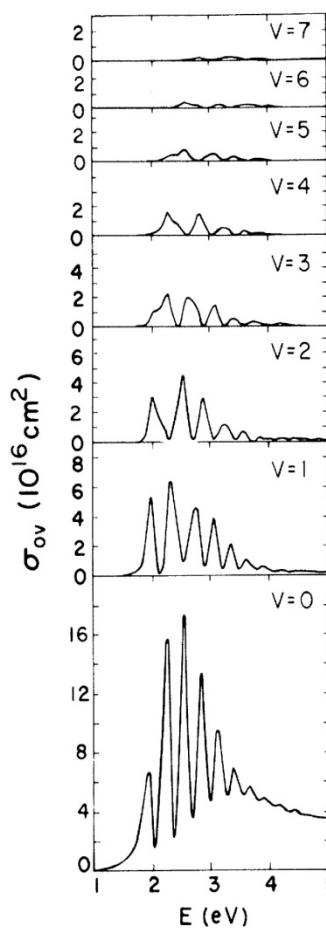
$r=a_e$

# e+N<sub>2</sub> 衝突での振動励起

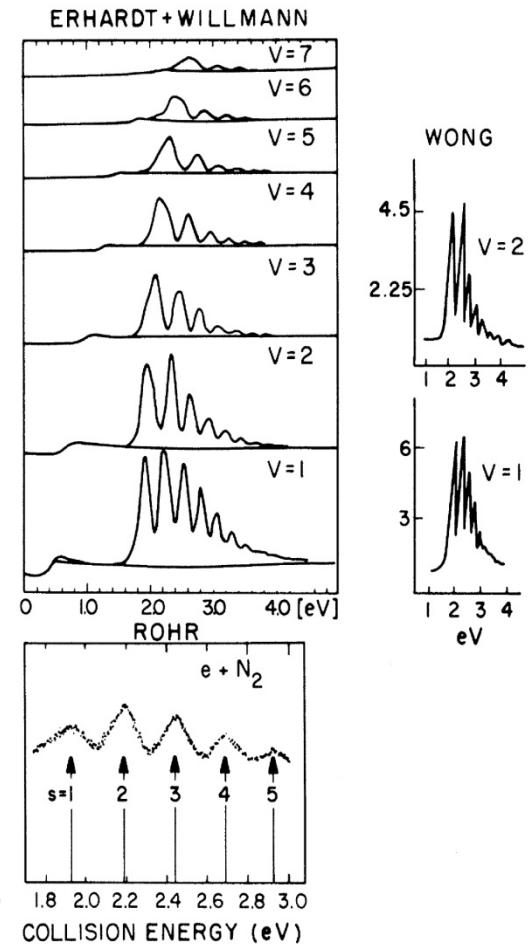
1 target state(SCF)/ (2 elec. in extra virtuals/1 hole in target) conf. added.  $\Pi_g$  symmetry



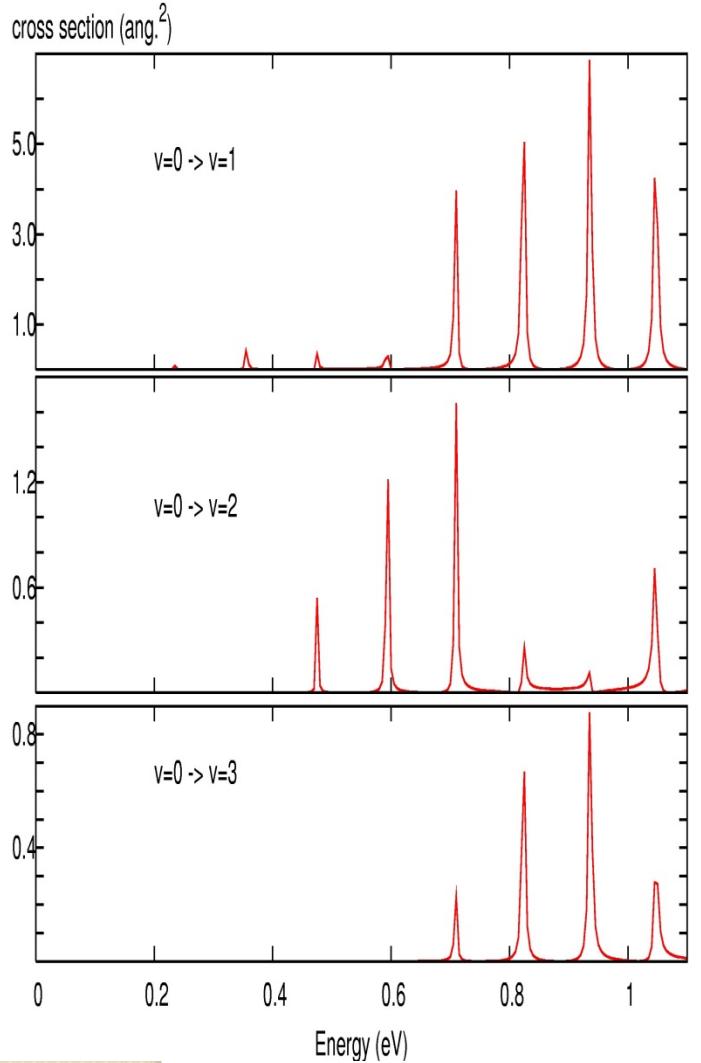
a) PRESENT RESULTS



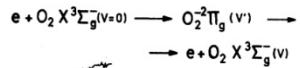
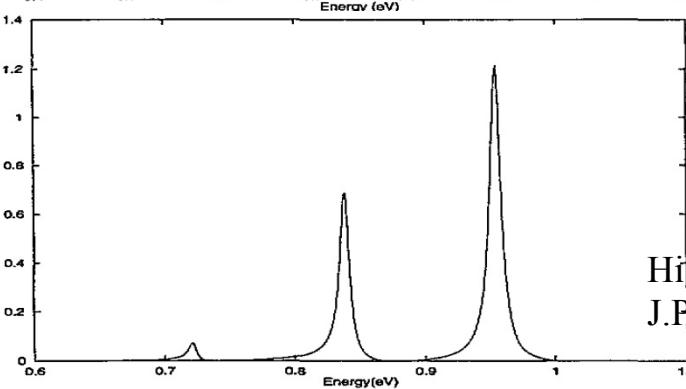
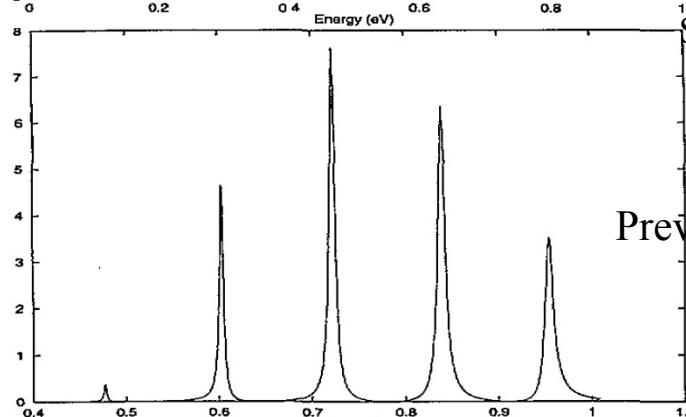
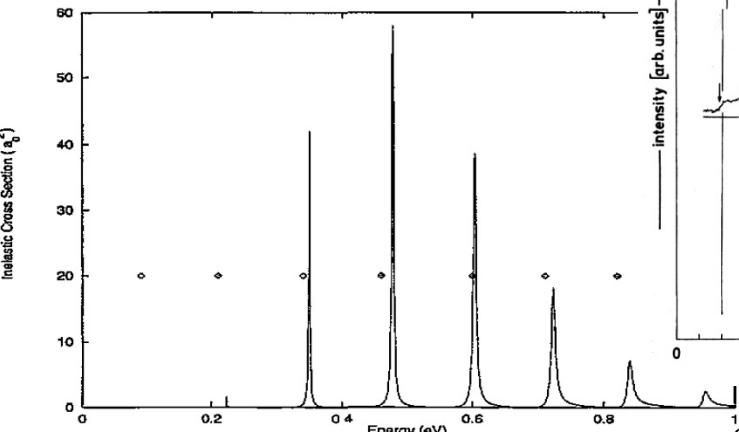
(b) EXPERIMENTS



# O<sub>2</sub> 振動励起



<sup>2</sup>Π<sub>g</sub> symmetry



v=0 (elastic)

v=1

v=2

v=3

v=4

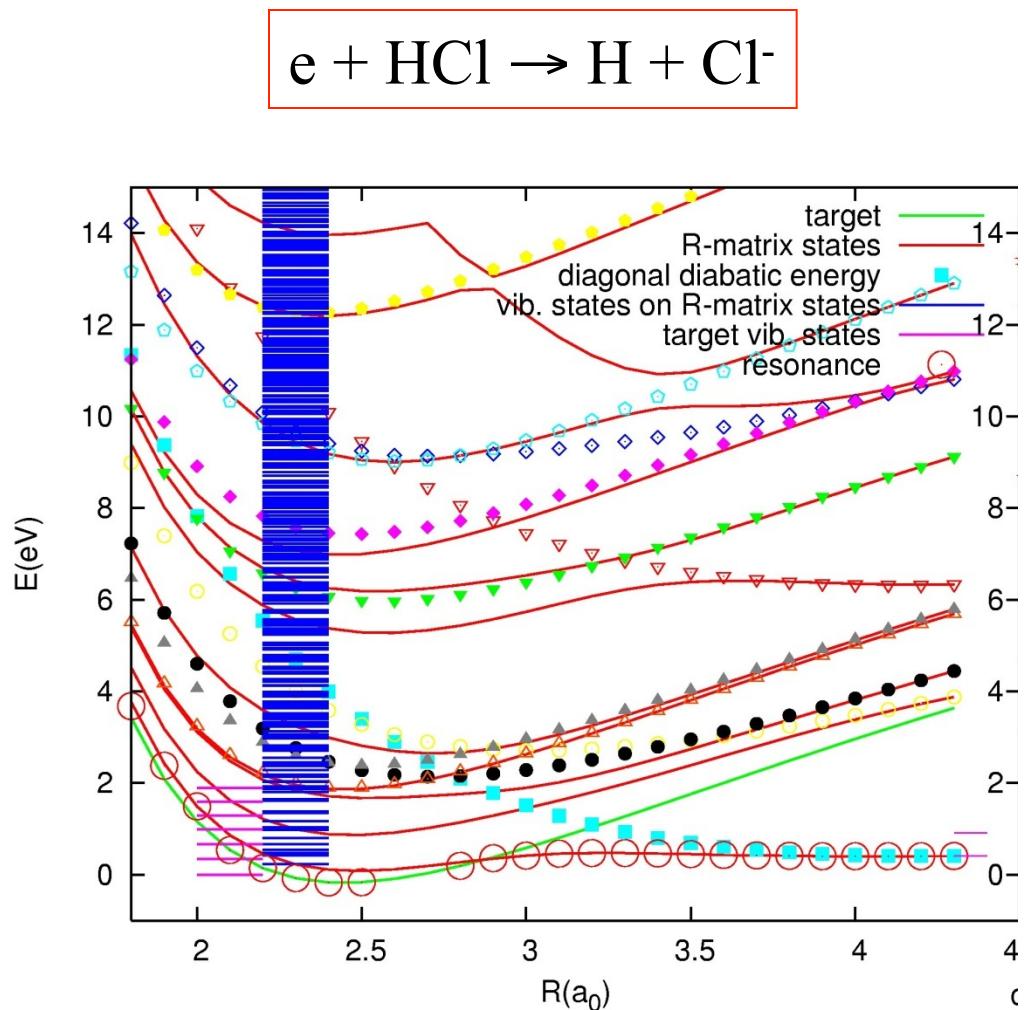
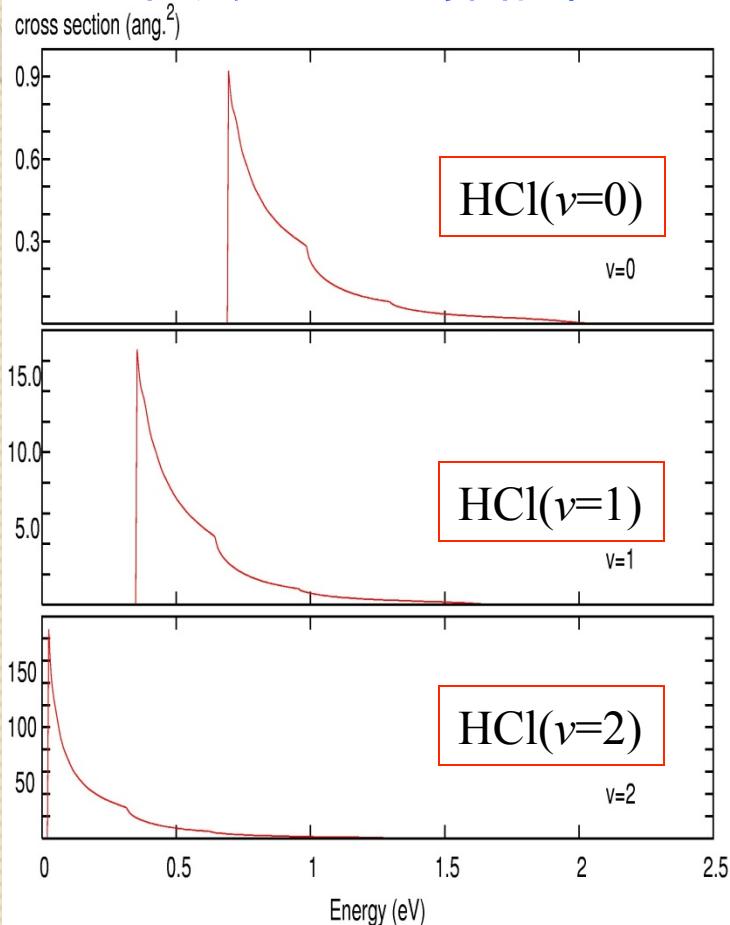
Schulz, Rev.Mod.Phys.  
v45,p423 (1973).

Previous theo./exp.results

Higgins et al.,  
J.Phys.B 28,p3391 (1995).

# HCl解離性電子付加への応用

## 本研究での計算結果



非断熱R行列計算に関する  $\text{HCl}, \text{HCl}^-$  の  
ポテンシャル曲線およびR行列poleの様子

# 分子の光電離の取り扱い

## 主な理論計算手法

- **Single configurational method:**
  - MS-X $\alpha$  method
  - Random phase approximation
  - Time-dependent DFT
- **Multi-configurational method:**
  - Schwinger variational method
  - R-matrix method
    - 1970年代に定式化. 原子系への応用がほとんど.  
分子系では1990,2000年にH<sub>2</sub>へ適用されたのみ.
- 他にも複素基底を使った方法などが存在.



# 光電離断面積の表式

$$\frac{d\sigma}{dk'} = (-1)^{m_r} \frac{3}{4} \left( \frac{e^2}{\alpha E_r} \right)^2 \sum_L A_L(k) P_L(\cos \theta')$$

電離電子の方向(実験室系)

$m_r$ : 入射光子の偏光. 線偏光では  $m_r=0$   
 円偏光では  $m_r=+1$  or  $-1$ .  
 $\theta'$ : 電離電子の方向と入射光子の電場のなす  
 角度( $m_r=0$ )、または光子の入射方向と電離  
 電子のなす角度( $m_r=+/-1$ ).  
 空間的に乱雑に配向した標的を仮定

$$A_L(k) = (2L+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & L \\ m_r - m_r & 0 \end{pmatrix}_{p\mu hlm\lambda_r} \sum_{p'\mu' h'l'm'\lambda'_r} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} (-1)^{m+\lambda_r} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\ \times \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{-mm'\alpha} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ -m & m' & \alpha \end{pmatrix}_{\lambda_r - \lambda'_r - \alpha} b_{hlm}^{p\mu} b_{h'l'm'}^{p'\mu'*} M_{hl}^{p\mu-}(\lambda_r) M_{h'l'}^{p'\mu'-*}(\lambda'_r)$$

遷移双極子要素:

$$M_{hl}^{p\mu-}(\lambda_r) = A^{(a)} \left\langle \Psi_{hl}^{p\mu-} \left| \sum_{s=1}^{n_e} \hat{\mathbf{\epsilon}}_{\lambda_r} \cdot \mathbf{Q}_s^{(a)} \right| \Psi_i \right\rangle$$

終状態( $e+M^+$ )の波動関数

$$X_{hl}^{pu}(\hat{r}) = \sum_m b_{hlm}^{pu} Y_l^m(\hat{r})$$

始状態(M)の波動関数

Dipole length approximation:

$$\mathbf{Q}_s^{(1)} = \mathbf{r}_s$$

Dipole velocity approximation:

$$\mathbf{Q}_s^{(2)} = \nabla_s$$

# R行列法での光電離過程の取り扱い

光電離断面積や光電子角度分布の計算には遷移双極子要素が必要

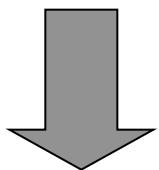
$$M_{hl}^{p\mu^-}(\lambda_r) = A^{(a)} \left\langle \Psi_{hl}^{p\mu^-} \left| \sum_{s=1}^{N+1} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\lambda_r} \cdot \mathbf{Q}_s^{(a)} \right| \Psi_i \right\rangle$$

## 始状態

$\Psi_i$  : (N+1)電子分子の波動関数. 全ての電子は原子核に束縛.

## 終状態

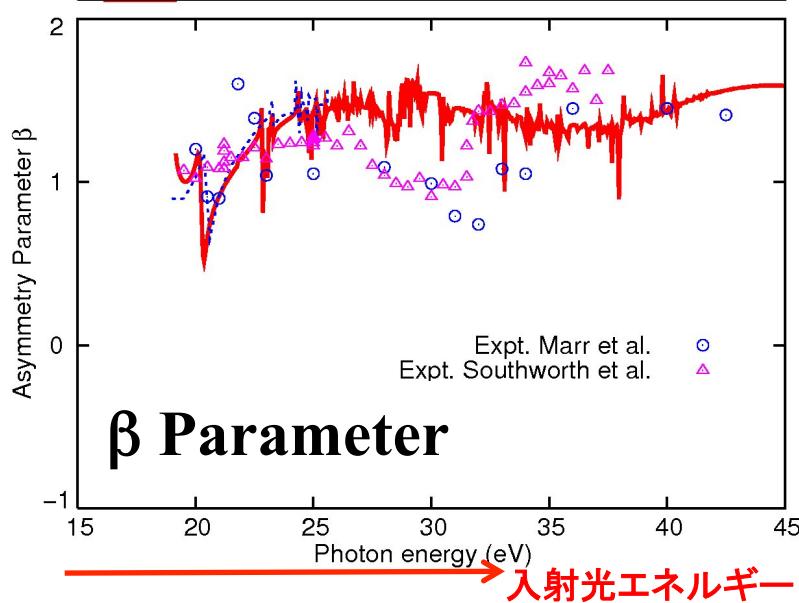
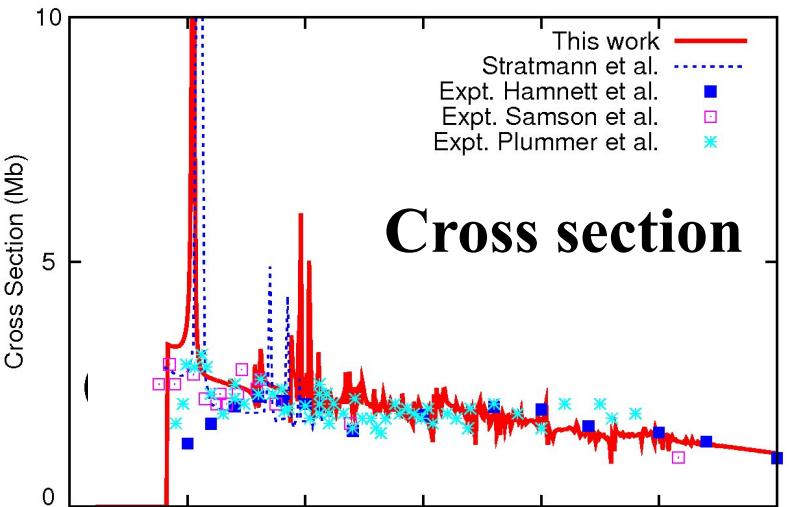
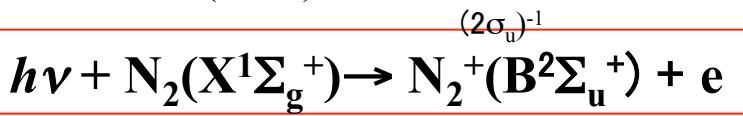
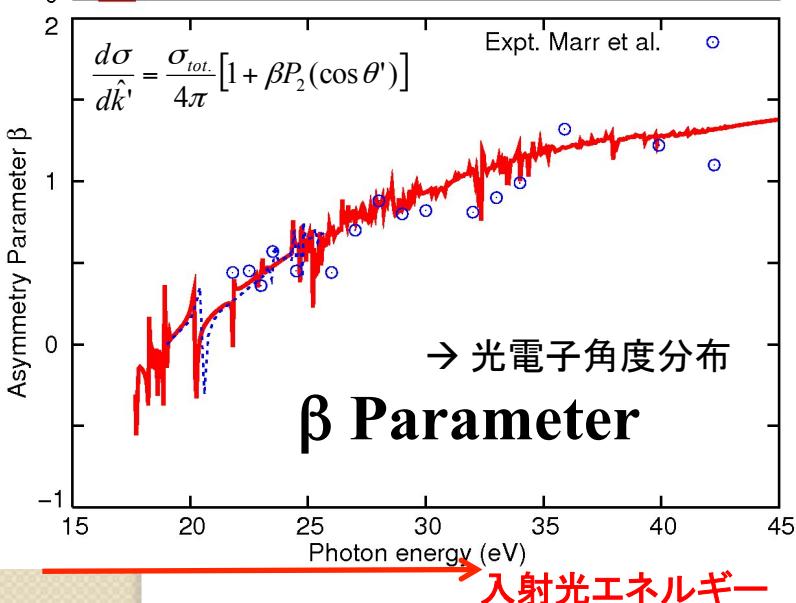
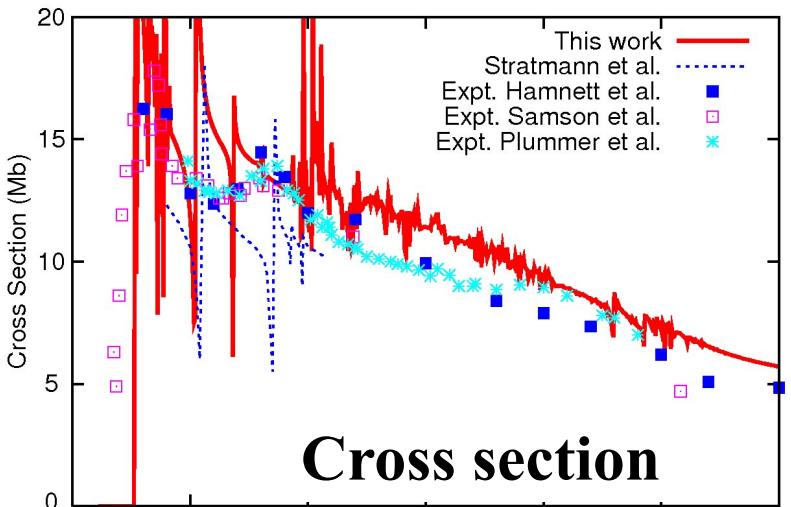
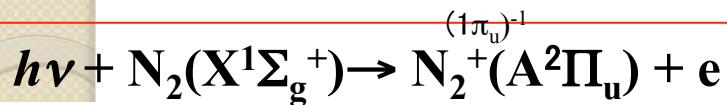
$\Psi_{hl}^{p\mu^-}$  : [N電子分子イオン+無限遠に飛び去る電子]の波動関数



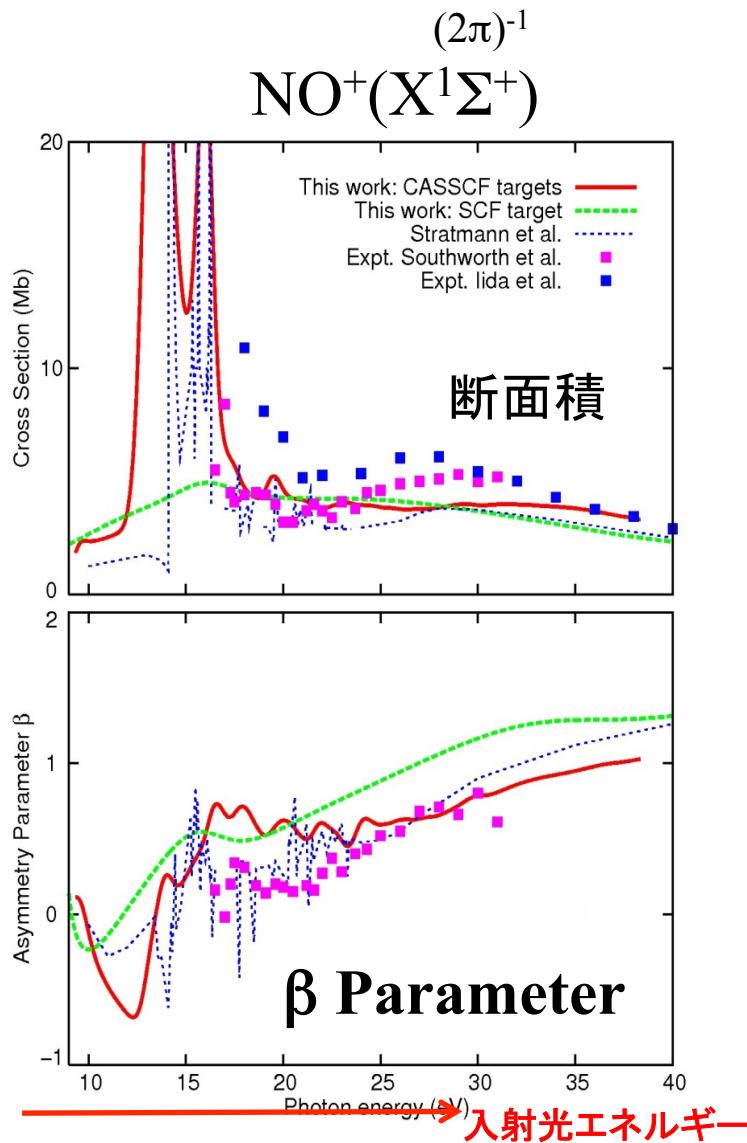
終状態の波動関数を“R-matrix states”で展開

# Photoionization of N<sub>2</sub>

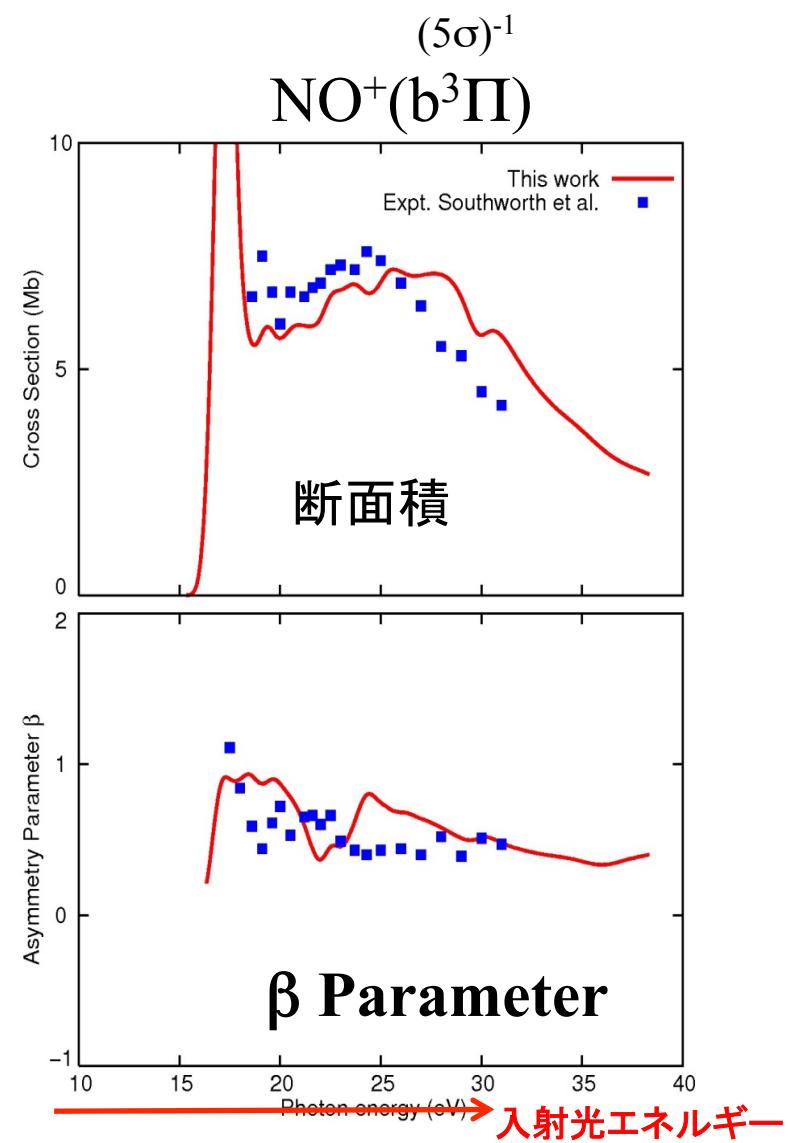
Tashiro, J. Chem. Phys. **132** 134306 (2010)



# Photoionization of NO( $X^2\Pi$ )



0.5 eV Gaussian convolution applied.



TASHIRO, J.Chem.Phys. **132** 134306 (2010)

# まとめ (I)

- 第一原理R行列法を $e+O_2, N_2$ 衝突励起に応用し、実験結果と良く一致する結果が得られた。
- 振動励起や解離性電子付加のような、核の自由度が関与する過程へも応用可能にした
- 分子の光電離過程をも取扱えるような拡張を行った。  
→ NOのような取り扱いの難しい分子へも適用可能

# まとめ (2)

- R行列法の利点
  - 多配置波動関数の利用が可能: 励起状態の記述が良い
  - 既存の電子状態計算手法との親和性が高い: CASSCF法の利用など
  - *Schwinger variational method*などに見られる特異点のad hocな除去は不要
- R行列法の難点
  - 扱える分子の大きさがInner regionで制限される( $R_{rmat}=20a_0$ 程度?)
  - 標的分子のRydberg軌道が関与する過程は扱いが困難
  - 40eV程度以上の電子衝突エネルギーではBorn近似などの手法が良い
  - 極性分子に対しては特殊な補正が必要: 信頼性は??
- その他
  - 商用コードが利用可能: Quantemol-N <http://quantemol.com/>