

REVIEW

基礎から学ぶマスペクトロメトリー／質量分析の源流

第3回 ペニングイオン化

Fundamentals of Mass Spectrometry —Basic Understanding of Penning Ionization—

鵜飼正敏

Masatoshi UKAI

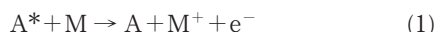
東京農工大学大学院工学府物理システム工学専攻 *Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, TOKYO, JAPAN*

Penning ionization, one of the fundamental chemical reactions involved in ionized gases, is recently demonstrated to facilitate a new type soft ionization source with a high-efficiency in mass spectrometry. In this review I present indispensable physico-chemical understanding of Penning ionization to design and to operate Penning ionization ion source.

(Received June 1, 2009; Accepted June 1, 2009)

1. 励起原子の種類とエネルギー

質量分析のイオン源として、光イオン化、電子衝撃などとともペニングイオン化



が用いられている。ペニングイオン化は、電子的に励起した原子 A^* を試料分子 M に衝突させて電子励起エネルギーを移動させることにより、分子イオン M^+ を生成させる方法である。これは気相におけるイオン生成^{1)~5)}だけでなく、固体表面の分析においても光電子分光と相補的な方法として用いられている⁶⁾。

グロスの“マスペクトロメトリー”では、“ペニングイオン化は広く分析的に応用されるには到っていない”とされているが⁷⁾、ごく最近、イオン源にペニングイオン化を応用する分析装置が多数開発されている^{8)~10)}。本稿ではペニングイオン化イオン源の開発・利用にあたり、最低限の常識を提供する。まず、装置により、発生する励起原子 A^* の種類が変わると考えられるので、まず、その種類について述べる。

1.1 準安定励起原子：真空下で生成する A^*

ペニングイオン化イオン源では、電子ビーム、DC 放電、AC 放電などを用いて A を励起してまず A^* を生成させ、これを M と衝突させてイオン化する。 A の励起はいずれ

も電子衝突によるため、 A^* だけでなく、電子、イオンなどの荷電粒子も、ほぼ等量生成する。イオンの一部は



という二量化反応と再結合反応、そして高励起状態からの放射脱励起によって A^* を生成する。真空中で A^* を生成する際には、荷電粒子を電場によって除去して A^* を含む中性原子ビームをイオン源まで輸送する。このような希薄気体中での励起、そして、ビーム輸送、という方法を用いた場合、 A^* は、準安定励起原子と高リユードベリー原子である。 A と電子が衝突すると、さまざまな量子状態の中性励起原子が生成される。その励起状態の一つが、基底状態への放射遷移が禁止された最低励起状態、すなわち**準安定状態**であり、ペニングイオン化において用いられる代表的な励起原子である¹¹⁾。最低励起状態への電子衝突励起の確率はより高位の状態に比べてきわめて大きい、高位の状態から低エネルギーの励起状態への放射遷移(発光)を繰り返して基底状態の A に戻ろうとする途中で、一部は準安定励起原子に蓄積される。また、このような放射遷移によって最低励起状態と高リユードベリー原子の中間のエネルギーをもつ原子はすみやかに消滅する。

イオン化エネルギーをわずかに下回るほどのきわめて大きな内部エネルギーをもつ高リユードベリー原子(きわめて大きな主量子数の原子)では、 A^+ イオンのきわめて遠方にある電子がイオンとは無関係に存在するかのようふるまい、下順位への遷移が起こりにくくなるため、準安定励起原子を含むビーム中に多数存在する。しかし高リユード

Correspondence to: Masatoshi UKAI, *Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology, Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo 184-8588, JAPAN*, e-mail: ukai3@cc.tuat.ac.jp

鵜飼正敏, 東京農工大学大学院工学府大学院物理システム工学専攻, 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Table 1. 希ガスの最低励起状態のエネルギー

A*	励起状態	E_{A^*} (eV)	電子状態	遷移	遷移波長
He	2^1P	21.217	共鳴状態	$2^1P \rightarrow 1^1S$	58.43 nm
	2^3P	20.964	光学的許容状態	$2^3P \rightarrow 2^3S$	1008.3 nm
	2^1S	20.615	準安定状態		
	2^3S	19.819	準安定状態		
Ne	$3s^1P_1$	16.848	共鳴状態	$3s^1P_1 \rightarrow 2p^6^1S_0$	73.59 nm
	$3s^3P_0$	16.716	準安定状態		
	$3s^3P_1$	16.671	共鳴状態	$3s^3P_1 \rightarrow 2p^6^1S_0$	74.37 nm
	$3s^3P_2$	16.619	準安定状態		
Ar	$4s^1P_1$	11.828	共鳴状態	$4s^1P_1 \rightarrow 3p^6^1S_0$	104.82 nm
	$4s^3P_0$	11.723	準安定状態		
	$4s^3P_1$	11.624	共鳴状態	$4s^3P_1 \rightarrow 3p^6^1S_0$	106.67 nm
	$4s^3P_2$	11.548	準安定状態		

(Kr, Xe は励起エネルギーが小さくイオン源にはほとんど用いられない)

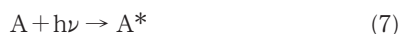
ベリ原子は、比較的小さな外部電場を与えると電界イオン化するため、荷電粒子と同様に電場で除去できる^{12)*}。なお、励起領域からは準安定励起原子とほぼ同様のエネルギーの真空紫外光が放出されており、イオン源の設計・特性評価などの場合にはこれらを考慮する必要がある。

1.2 共鳴状態原子 (光学的許容原子): 高圧条件下で生成する A*

$10^2 \sim 10^5$ Pa という高圧力雰囲気下で A* を生成する場合を考えてみよう。高リユードベリ原子はその多くが衝突により多量化イオンとなる。



この圧力領域で運転される励起源には準安定励起原子とともに共鳴状態の原子が多数含まれる。準安定励起原子とほぼ同じエネルギーをもち、なおかつ基底状態への放射遷移が許されている最低励起状態を共鳴状態と呼び¹¹⁾、また、ここから放出される真空紫外光を共鳴線と呼ぶ。これが上に記した励起源から放出される真空紫外光である。高真空下では、放出された共鳴線は励起源の領域から飛び去ってしまうが、高圧力領域では、



のように、A によって再吸収され、発光・吸収の繰り返しにより、気体中に共鳴状態のエネルギーが保持される。これを“共鳴放射の閉じ込め”という。このように、共鳴線に相当するエネルギーは気体中を飛び交う真空紫外光として、あるいは、共鳴状態の原子として気体中に存在するが、共鳴状態原子のエネルギーとして保有されている時間のほうがはるかに長いので、このエネルギーの試料への供給は主として共鳴状態原子との衝突による。共鳴状態の電子衝

突による生成は準安定励起状態よりも高い確率で起こり、かつ、電子エネルギーの広い領域にわたって起こるため、生成原子数はきわめて多い。しかも、後述するように、準安定状態原子に比べてペニングイオン化の効率が非常に高いため、高圧力下でのイオン生成においてきわめて重要である¹¹⁾。

1.3 その他の中性粒子

なお、高圧力条件下では準安定励起状態、共鳴状態とともに、以下のような多量化反応によって、励起“原子”ではない、多数の励起“分子”を生じる。



希ガスのような閉殻軌道の原子は、共有結合やイオン結合などによる通常の意味での分子を作らない。しかし、励起した場合には閉殻でなくなるため結合状態 A_2^* を作る。これをエキシマーと呼ぶ。つまり、A* にもう一つの A が接近すると、不確定性原理により、 $A^* + A$ と $A + A^*$ の区別ができなくなり、状態の多重度が増して分子として安定する。安定化分のエネルギーが結合エネルギーであり、それを運動エネルギーとして持ち去る原子 (反応式 (8) 右辺の A) を含む三体同時衝突が高圧力条件化では大きな頻度で起こるため、すみやかに励起分子を生成する。試料 M との反応にも、励起原子 A* に加えて、これらの励起分子 A_2^* との衝突によって起こるものが含まれる。準安定状態原子に由来するエキシマー A_2^* であっても A* の場合とは電子状態が異なるため、一部は光学的禁制が破れて放射遷移 $A_2^* \rightarrow A + A + h\nu$ を起こす。A + A は接近するほどポテンシャルエネルギーが増大する不安定状態であるため、このときの発光のエネルギーは、A* の励起エネルギーよりも小さく、かつ、連続的なものとなる。たとえば、ヘリウムのホップフィールド連続帯発光がこれにあたる。この発光は、共鳴発光とは異なり、吸収すべき分子種が存在しないため、吸収されることなくただちに飛散して失われる。

1.4 A* の励起エネルギー

Table 1 にペニングイオン化におけるエネルギー供給原子 A* を生成させる際にしばしば用いられる希ガス原子の

1 高リユードベリ原子の M との衝突においては、(1) の反応よりも、M の外殻電子の与える電場による A (M ではなく) のイオン化 $A^* + M \rightarrow A^+ + e^- + M$ が優勢である。また、M が電気陰性度の高い分子であれば、電子は真空中に放出されるのではなく M の空軌道に捕獲される $A^* + M \rightarrow A^+ + M^-$ という負イオン生成を高効率で起こすため、高リユードベリ原子は“電子捕獲による負イオンの生成”で不可欠な低速電子の供給源として用いられる。

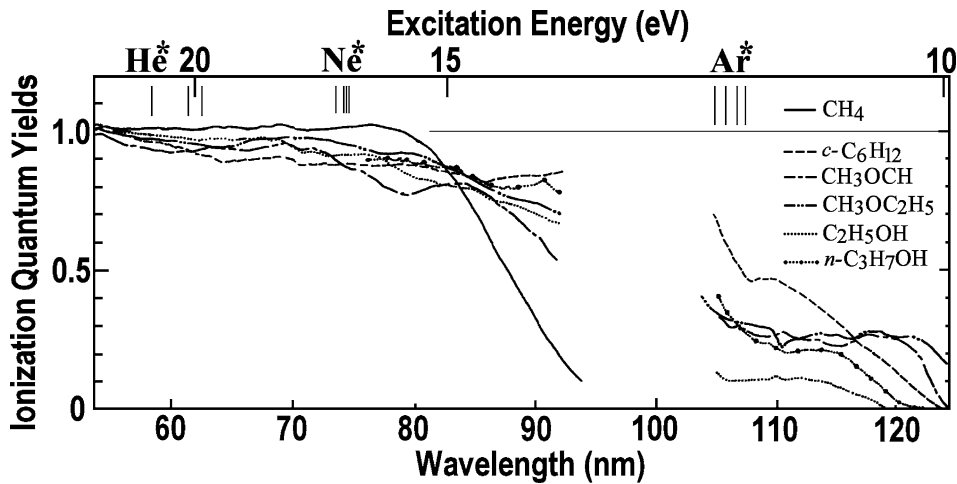


Fig. 1. 簡単な有機分子のイオン化量子収率

分子は第一イオン化エネルギー程度のエネルギーを受け取っても 100% の効率でイオン化するわけではない。超励起状態の生成とその解離という、非イオン化過程の割合が大きく、受け取るエネルギーが大きくなるにつれてイオン化の割合が増加する。このようなイオン化量子収率の劇的な変化は図に挿入した Ar, Ne, He の励起状態のエネルギー付近で起こる。つまり励起希ガス原子からのエネルギー移動によるペニングイオン化の割合も、ほぼこの曲線の示す値と同程度であろうと予想される。

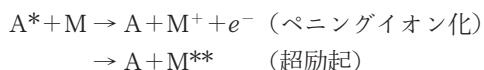
励起エネルギーを示す。ペニングイオン化はこれらの電子励起状態の内部エネルギーの移動によるイオン化である。したがって、用いる A^* の内部エネルギー E_{A^*} が分子 M のイオン化エネルギー IE_M を上回ることが必要である。しかし、原子や分子の孤立状態におけるエネルギーの大小関係だけではペニングイオン化の概要を説明したことにはならない。エネルギーの移動は原子や分子が孤立した状態で起こるものではなく、衝突時の分子間相互作用を介して起こる一種の化学反応だからである。このため、ペニングイオン化はしばしば化学電離 (chemi-ionization)^{*2} と呼ばれる。したがって

- 1) E_{A^*} のエネルギーを受け取ったときの M による消費の仕方
- 2) A^* の電子状態, そして,
- 3) A^* と M の間の分子間相互作用,

が、ペニングイオン化を考えるうえできわめて重要なファクターである。

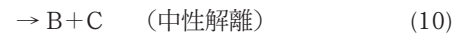
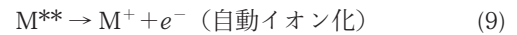
2. 効率的イオン生成のために: 超励起分子の生成と中性解離

本シリーズ“基礎から学ぶマスペクトロメトリー”の第2回でも紹介されたように、分子にイオン化エネルギーを上回るエネルギーが与えられても、必ずしも分子はイオン化するわけではない¹³⁾。



*2 グロスの“マスペクトロメトリー”⁷⁾の第7章では、イオン・分子反応に特定して化学電離 (化学イオン化) という名称が用いられているが、衝突における相対運動エネルギーのような力学的エネルギー、もしくは光のような“物理的”エネルギーを電子放出に用いる場合に対して、原子や分子の電子の内部エネルギーを介した電子軌道の組換えによるイオン化をすべて化学電離と呼ぶ場合も多々あるので注意されたい。

すなわち、 M によるエネルギー吸収の方法には、電子をただちに放出する直接イオン化だけでなく、イオン化エネルギーを上回る内部エネルギーをもつ中性の超励起状態の生成が強く競合する。超励起した M^{**} は自発的にイオン化するか、もしくは、非常にしばしば複数の中性断片に解離する。



一般には、自動イオン化や中性解離に比べて放射脱励起 (蛍光放出) の寄与はわずかである。したがって、主として自動イオン化と中性解離が競争する。

2.1 イオン化量子収率にみる M^+ の生成効率

12 eV~20 eV 程度のエネルギーを吸収して生成した超励起状態では、解離が起こるとそのエネルギーの多くの部分は結合解離に用いられるために、もはや分子はイオン化することができない。このため、 M^{**} の生成とその中性解離が大きな割合で起これば、イオン生成の効率は低下する。つまり、 A^* のエネルギーのイオン化に対する“浪費”である。これを評価するうえで重要な物理量が、エネルギー吸収に対するイオン化の割合、すなわち、イオン化量子収率である¹⁴⁾。比較的簡単な分子の場合には、離散的に現れる第1イオン化エネルギー、第2イオン化エネルギー、等等の付近に密集して超励起状態が存在する。したがって、イオン化エネルギー付近のイオン化量子収率の小さな領域と、超励起状態の密度が低くイオン化量子収率の大きな領域とが交代して現れる。

分子が複雑になるにつれ、分子の電子状態と分子内運動の自由度が増え、超励起状態も広い範囲にわたって存在するようになる。Fig. 1 にいくつかの有機分子についてのイオン化量子収率を示す^{14), 15)}。これは真空紫外のシンクロトロン放射光を用いて連続的に変化するエネルギーに対して

測定した光イオン化量子収率であるが、ペニングイオン化量子収率（励起原子から分子にエネルギー移動した際のイオン化の割合）においても、光イオン化量子収率とほぼ同様の傾向が現れると考えられるので参照する。横軸の右から左に向かって吸収するエネルギーが増大する。このような多原子分子では、第1イオン化エネルギーをわずかに上回る領域では、イオン化量子収率は1を大幅に下回り、与えられるエネルギーが増加するにしたがい、徐々に増大し、約20 eVでほぼ1である^{14)~16)}。

2.2 イオン化量子収率から予測される Ar* によるイオン生成の効率

アルゴンの励起エネルギーは12 eV弱であり (Table 1), 水素分子 ($IE_{H_2} = 15.46$ eV) や窒素分子 ($IE_{N_2} = 15.58$ eV) をイオン化することはできない。また、ほとんどの有機分子の第1イオン化エネルギーをわずかに上回る程度である。Fig. 1 にアルゴンの最低励起エネルギーを書き込むと、12 eV弱付近の四つの縦線の位置にあたる。このエネルギー付近での分子のイオン化量子収率は1を大幅に下回る。したがってこれらの分子がアルゴンの励起エネルギーを吸収してもイオンが生成される効率は小さく、イオン源に用いる A* としては、以下に述べる He* に劣るといえるだろう。

2.3 イオン化量子収率から予測される He* によるイオン生成の効率

これに対してヘリウムの最低励起エネルギーは20 eV付近にあり、ネオンを除くすべての原子・分子の第1イオン化エネルギーを上回る。Fig. 1 に示す有機分子の場合、このエネルギーは第1イオン化エネルギーよりも約10 eVほど大きく、最外殻軌道よりも大きな束縛エネルギーをもつ電子の放出に対応する高準位のイオン化エネルギーをも上回っており、これらのイオンを生成する直接イオン化が高效率で起こると考えられる。つまり、励起エネルギーの増大にともない、超励起状態の生成割合は減少する。見方を変えると、20 eVというエネルギーは第1イオン化エネルギーに結合解離エネルギーを上乗せた程度の大きさであるため、中性解離だけでなくイオン解離も起こることを意味している*3。これらの理由により、量子収率は Fig. 1 の場合と同様にほぼ1の確率で起こると期待できる¹⁵⁾。つまり、過剰エネルギーは電子によって持ち去られ M の中性解離として浪費されない。このようにヘリウムの励起状態には若干のエネルギーの違いはあるものの、そのエネルギー移動による分子のペニングイオン化量子収率はいずれもほぼ1とみなせる。

*3 窒素、酸素、一酸化炭素などでは、これらを作る原子の2s軌道に由来する超励起状態が20 eV付近に存在することが吸収スペクトルに見られている。しかし2p軌道由来の最外殻分子軌道の寄与が大きいため、イオン化量子収率の低下は軽微である。また炭素の2s軌道に由来する分子軌道は有機分子の場合には2p軌道と混成軌道を作るため、独立した2s軌道由来の超励起状態は顕著ではない。

3. ペニングイオン化の効率: ペニングイオン化断面積

3.1 断面積: エネルギー移動の確率

ペニングイオン化のような衝突（二体化学反応）の確率は断面積という面積の次元をもつ物理量で評価される。Fig. 2 に模式的に示すように、断面積とは衝突粒子から見たときの相手の大きさを面積で表したものである。A* が M と衝突して電子的エネルギー移動を行うという反応を考える。



ここで M* は必ずしも励起状態のみを指すのではなく、A* のエネルギーが増大すればペニングイオン化や超励起へと移行する。また超励起分子の消滅には前項で述べた自動イオン化(9)や中性解離(10)が競合して、イオンだけでなく中性種を生成する。したがって、A* の消滅（エネルギーの放出）はこれらを総合した、脱励起断面積によって評価される^{4),5)}。A* が M の近くを通り過ぎるとき、A* の進行方向は正面衝突の場合とは距離 b だけのずれがあり、これを衝突径数と呼ぶ。衝突径数が小さい場合には、両者は衝突し、逆に大きくなると衝突しない。衝突を起こすことのできる最大の衝突径数 b_{\max} を半径とする円の面積 $\sigma = \pi b_{\max}^2$ が衝突断面積である。 b_{\max} はおおよそ A* と M の半径の和である。M へのエネルギー移動反応によって A* は A に脱励起するが、衝突径数を徐々に大きくし、衝突後に A が見いだされる最大の衝突径数を b_c とすると、脱励起断面積はおおよそ $\sigma_r = \pi b_c^2$ である¹⁷⁾。

ただし、反応はある確率をもって起こるため、衝突径数が b であるときの微小円環の面積 $2\pi b db$ に反応確率 $P(b)$ をかけたものを総和した

$$\sigma_r = 2\pi \int_0^\infty P(b) b db \quad (13)$$

が脱励起断面積としてより適切である。一般に、小さな b では $P(b)$ は1に近く、 b が大きくなるにしたがいゼロに近づく。

なお、後述するように、衝突軌道は直線的ではなく、分子間相互作用ポテンシャルによって散乱される (Fig. 3-

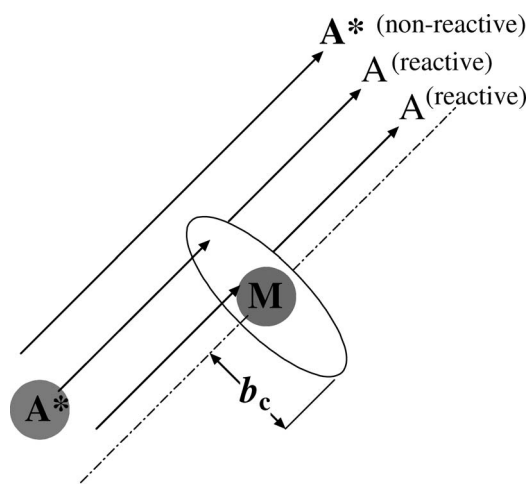


Fig. 2. エネルギー移動の断面積

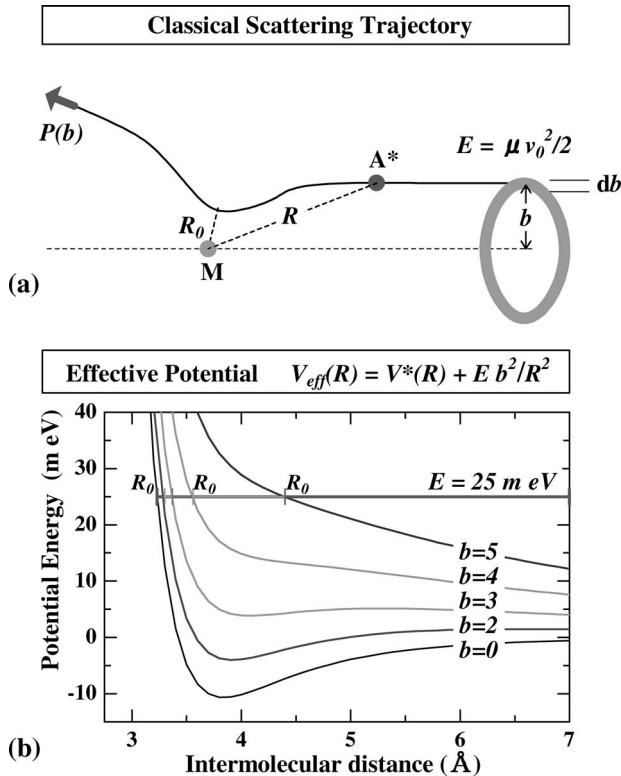


Fig. 3. 古典的散乱軌道の模式図 (a) と有効ポテンシャル (b)
衝突径数 b が大きくなると回転エネルギーが増加し、最近接距離 R_0 が外側に移動するため、反応性に影響する。

(a). また、衝突径数がゼロでないとき、分子間運動は接近・離反だけでなく相対的な回転運動が含まれる。このため、分子間の相対運動は回転エネルギー（もしくは、遠心力エネルギーという）を含んだ有効ポテンシャル⁴の上での運動となる¹⁷。Fig. 3-(b) のとおり、衝突径数が大きくなるにつれて最近接距離 R_0 が大きくなり、反応性に影響する。

3.2 脱励起断面積に現れる A^* と M の違い

A^* と M が接近すると、両者の電子の運動状態が、相互の電子と原子核電荷からのクーロン斥力・引力という新たな外力に反応して変化する。原子・分子内の電子の運動状態とは、ある平均的なエネルギーをもつことができるように、電子の空間的・運動量的分布が決められた状態をいう

⁴ A^* と M の相対運動エネルギーは $\frac{\mu v^2}{2} = \frac{\mu}{2} (\vec{v}_R + \vec{v}_\phi)^2 = \frac{\mu v_R^2}{2} + \frac{L^2}{2\mu R^2}$ のように、動径 (R) 方向のエネルギーと、それに垂直な方向の回転のエネルギーに分解できる。 μ は A^* と M の換算質量であり、 v_R は動径方向の速さ、 v_ϕ は回転方向の速さである。第 2 項の回転の運動エネルギーは角運動量 $L = \mu v_\phi R = \mu \vec{v}_\phi \times b$ を含み、 $\frac{L^2}{2\mu R^2} = \frac{Eb^2}{R^2}$ となる。 \vec{v}_0 は衝突が起こる前の速度であり、 $E = \frac{\mu v_0^2}{2}$ である。回転エネルギーは動径方向の運動には使えないエネルギーであり、これをポテンシャルエネルギーに加えた $V_{\text{eff}}(R) = V^*(R) + Eb^2/R^2$ を有効ポテンシャルという。

が、電子の外力に対する応答とはその分布の変化である。外力に対する応答が弱ければ、衝突後、元の分布に戻り反応（ペニングイオン化、あるいは、 A^* の脱励起）は起こらない。しかし衝突後も分布が変化したままならば反応が起こったことになる。

Fig. 4 (左) に光学的許容原子 $\text{He}(2^1P)$ の他の希ガス原子 $\text{Rg}(M)$ による衝突脱励起断面積を示す^{18)~20)}。Ne の場合は励起移動のみ、Ar, Kr, Xe ではペニングイオン化が主であり、 M による反応プロセスの違いによって断面積の大きさだけでなく衝突エネルギー依存性も異なる。しかし A^* と M 両者の相互作用の結果である反応断面積には、 A^* の電子の応答性も大きく影響する。異なる希ガス原子で断面積が異なるであろうことは理解しやすいと思うが、同一の希ガス原子でも A^* の電子状態が異なれば、脱励起断面積に違いが出ることも重要である。これは A^* の電子状態の違いが分子間相互作用に反映したためであり、後ほど説明する。さしあたって、Fig. 4 (右) に種々の A^* (図では Rg^* と表した) に対する窒素分子による脱励起断面積を示す^{21)~23)}。

$\text{He}(2^1P)$ (共鳴状態) の脱励起断面積がもっとも大きく、 $\text{He}(2^3S)$ (準安定状態) では $\text{Ne}(3^3P_1)$ (弱い共鳴状態) や $\text{Ne}(3^3P_2)$ (準安定状態) のものより小さい。アルゴンの二つの共鳴状態の場合、ペニングイオン化ではなく、窒素の通常の励起状態の生成であり、断面積はきわめて小さいが、より共鳴状態の性質の顕著な $\text{Ar}(1^1P_1)$ の断面積がより大きい。これは A^* の電子状態の違いが M との分子間相互作用に現れたためである。

4. A^* と M の分子間相互作用の虚と実

原子や分子は正電荷の原子核と複数の電子で構成されるため、中性粒子同士の間でも相互作用がはたらく。2 粒子が十分離れているとき、 A^* と M の電子はそれぞれの原子核からのみの引力を受けて束縛されているが、 A^* と M が十分に近づくと、 A^* 上の電子は M^+ の原子核からも引力を受ける。 M 上の電子も同様である。また、 A^* 上の電子と M 上の電子の間、 A のイオンと M のイオンとの間には、同符号の電荷同士の静電反発力がはたらく。この分子間相互作用はペニングイオン化において次の二つの様相を示す。

4.1 リアルな相互作用の現れ：分子間相互作用ポテンシャル

分子間相互作用の結果、2 粒子の力学的な運動には、長距離的には引力が、近距離では反発力が優勢にはたらくようになる。この相互作用は二つの粒子 A^* と M の力学的な運動を支配し、時々刻々の位置と速度を決める、という形の、いわば“リアルな相互作用”である。これは、分子間相互作用のポテンシャルエネルギー $V^*(R)$ であり、2 粒子の距離 R に対する力学的な位置エネルギーである^{1), 17)} (Fig. 5-(a))。

この相互作用により、粒子運動の軌道は遠方では引力により引き寄せられ反応確率の大きな近距離にいたる。ま

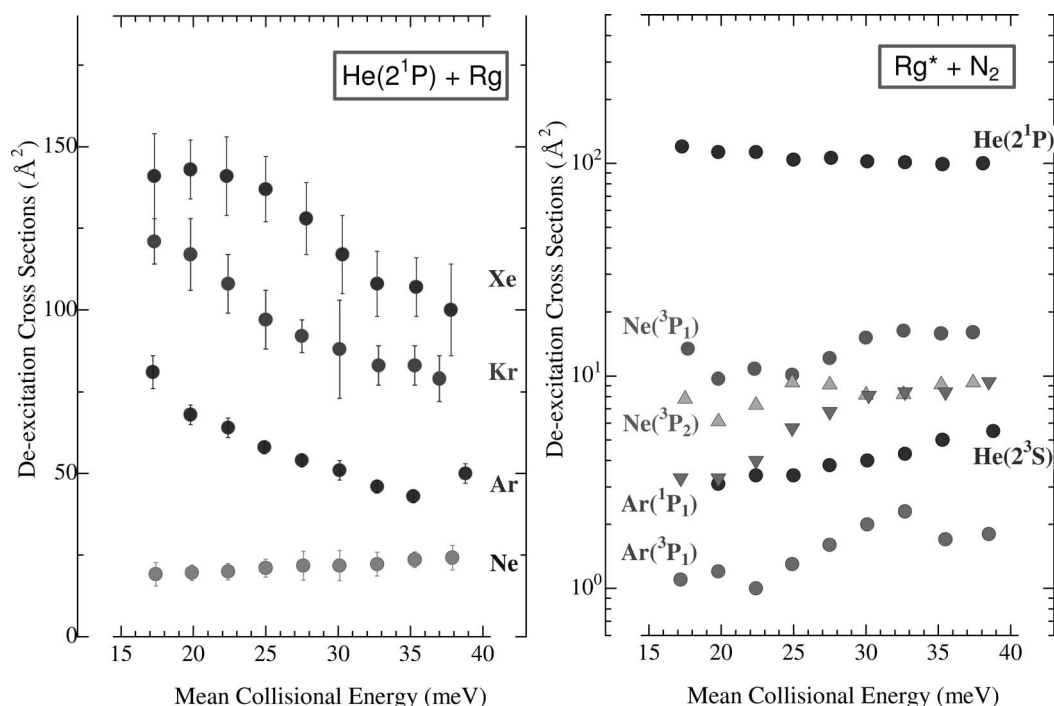


Fig. 4. A^* と M の違いによる脱励起断面積の違い
 $He(2^1P)$ の Ne, Ar, Kr, Xe による脱励起断面積 (左), $He(2^1P)$, $He(2^3S)$, $Ne(3P_1)$, $Ne(3P_2)$, $Ar(1P_1)$, $Ar(3P_1)$ の N_2 による脱励起断面積 (右).

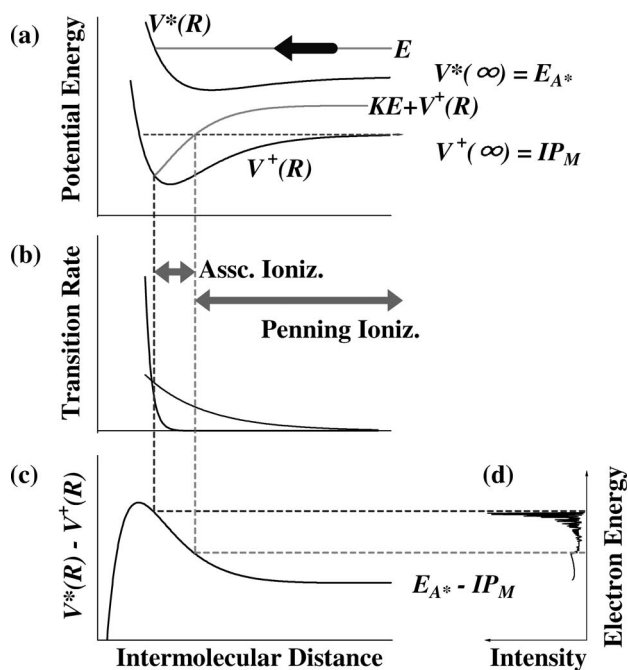


Fig. 5. 分子間相互作用の模式図
 (a) A^*+M の相互作用ポテンシャル $V^*(R)$ と $A+M^+$ の相互作用ポテンシャル $V^+(R)$, (b) 遷移速度 $W(R)$, (c) 放出される電子のエネルギーの R に対する依存性, (d) 放出電子のエネルギー分布.

た、近接しすぎると反発力により押しつけられる。したがって衝突軌道の散乱が起こる (Fig. 3-(a))。このことは、脱励起断面積の大きさが決まるうえで大きな意味をもつ。Fig. 4 (左) に現れた Ar, Kr, Xe による脱励起断面積の違い

いは、実は反応確率の違いでなく、 $He(2^1P)$ 原子と Ar, Kr, Xe の分子間引力の違い、つまり $V^*(R)$ の違いによるものであることがわかっている^{18), 19)}。

小さな R におけるペニングイオン化では、 $AM^+ + e^-$ を生成することがある。これを結合性イオン化という [たとえば, Merz *et al.*²⁴⁾]。 R についての分子間運動をとまなう電子状態の変化 (電子遷移) では、分子間運動と電子運動の間にエネルギーのやり取りはないとする断熱近似 (フランク・コンドン原理) が、多くの場合、有効である。この近似によると、ある R で電子遷移が起こるとき、イオン化の瞬間に R は変わらず、そのときの分子間の相対運動エネルギー KE (Fig. 5-(a) の $V^*(R)$ 上に引いた横線の表す全力学的エネルギー E から $V^*(R)$ を引いたもの) はイオン化後も保存する。つまり、イオン化後の状態はこの R でのイオン状態のポテンシャル $V^+(R)$ に $KE = E - V^*(R)$ を加えたエネルギーをもつ状態として生成する。このときの全力学的エネルギー $V^+(R) + E - V^*(R)$ が $V^+(\infty)$ を下回れば、 $A + M^+$ に分離することができず、分子イオン AM^+ が生成する。

4.2 虚の相互作用の現れ: 電子遷移速度

以上からもわかるように、ペニングイオン化は A^* と M との衝突中に起こる反応であるため、放出される電子のエネルギーは $R = \infty$ での $V^*(\infty) - V^+(\infty) = E_{A^*} - IE_M$ ではなく、イオン化が起こる瞬間の R における $V^*(R) - V^+(R)$ の大きさもち (Fig. 5-(c))、どの R でのイオン化が起こりやすいかを反映した放出電子のエネルギー分布を示す¹⁾ (Fig. 5-(d))。そのイオン化の起こりやすさを決める関数が遷移速度 (Fig. 5-(b)) であり、相互作用の虚数部分

の様相である*5。

二つの粒子が出会い、一瞬をともに過ごした後、両者が独立な粒子とみなせるほどの距離にまで離れたとき、虚の相互作用の結果、 A^*+M という量子力学的に特定されていたはずの2粒子の状態はもはや消滅しており、 $A+M^++e^-$ という別の量子力学的状態が発生している、という現象がペニングイオン化である*6。

量子力学的には、最近接距離 R_0 の付近における“真の”状態は、始状態 $[A^*+M]$ と終状態 $[A+M^++e^-]$ の二つの状態の“重ね合わせ”であるという。 A^* と M が十分に離れた独立の粒子であるとき、状態 $[A^*+M]$ と状態 $[A+M^++e^-]$ に関係はない。しかし、相手の電子を自分の電子と見まがうまでに A^* と M が接近してみると、この二つの異なる電子状態が、実は、同一のエネルギー (e^- のエネルギーを含めて) をもつ不可分の状態の両側面であることにこの2粒子が気づく。これは結末が現状の中に準備されているという量子力学的因果関係によるとらえ方である。 A^* の内部エネルギーはもはや A だけのものなく、 $[A^*+M]$ という“分子”のものであり、その分子が $[A+M^++e^-]$ へと自動イオン化を起こす。つまり、ペニングイオン化は衝突中に一瞬できる“分子”の超励起状態の自動イオン化である¹⁴⁾。虚の相互作用の結果は、反応の確率、すなわち、エネルギー移動によって始状態から終状態へと変化する単位時間当たりの割合（遷移速度）として現れる。遷移速度は後述のように、 A^* と M との距離が近づくほどに大きくなり、 $V^*(R)$ とともに断面積の大きさを決める。特に A^* として、共鳴状態、準安定状態という異なる電子状態にあるものを用いた場合に同一の M に対して遷移速度が顕著に異なる。以下にこのことについて述べる。

5. 電子遷移にかかわる相互作用

A^* の電子状態の違いが、どのように電子遷移速度に影響するかを Fig. 6 の模式図をもとに準安定原子と共鳴状態原子に対して考えてみよう。 A^* の励起電子を e_1^- 、複数ある M の電子を代表して e_2^- とする。電子はそれぞれの原子核の正電荷からのクーロン引力によって束縛されている。Fig. 6-(a) のように衝突の瞬間、相手側の電子、原子核に対して新たなクーロン引力・斥力がはたらく。しかし Fig. 6-(b) のように個々の A^* と M の中では、クーロンポテンシャルの壁に挟まれた領域に電子は束縛されている。ポテンシャルエネルギーの絶対値は原子核からの距離 r_1 、

r_2 に応じて小さくなる。電子の束縛エネルギーは $r_1, r_2 \rightarrow \infty$ のときをゼロとして負の離散的な値をとり、正の値では束縛電子ではない。たとえば、 A^* の励起電子 e_1^- の束縛エネルギーは IE_{A^*} であり、それ以上のエネルギーを受け取るとイオン化する。 e_1^- がもともと存在していた軌道は空孔（正孔）になっており、そのエネルギー差が励起エネルギー E_{A^*} である。束縛電子の分布確率*7 を Fig. 6-(b) では便宜的にエネルギーレベル上に描いたが、実際は同一の空間内の分布である (Fig. 6-(c), (d))。

5.1 双極子・双極子相互作用

A^* が共鳴状態であるとき、ペニングイオン化は主として双極子・双極子相互作用を介して起こる。 A^* と M とが接近すると、電子間反発により A^* の e_1^- の分布が Fig. 6-(c) のように、空孔軌道に新たな存在場所を見いだす。その結果、励起状態から元の基底原子 A 分布に戻ってしまう。これは励起状態から基底状態への遷移に対応し、その際の電子分布の変化の程度は遷移双極子モーメントで表される。 A^* からの電場に応答して M の外殻電子 e_2^- にも分極が起こりその遷移の程度は $M \rightarrow M^++e^-$ の遷移双極子モーメントの大きさによって決まる。ある R における遷移速度 $W(R)$ は遷移双極子モーメント μ_{A^*}, μ_M の積で決まり、 C を定数として、

$$W(R) = \frac{C\mu_{A^*}^2\mu_M^2}{R^6} \quad (14)$$

である。これを双極子-双極子相互作用と呼ぶ^{18), 19), 23), 25)~27)}。 A^* が共鳴状態のとき基底状態との間に大きな遷移双極子モーメント μ_{A^*} をもつ ($\mu_{A^*}^2$ は光吸収断面積に比例する)。 A^* のエネルギーを受容する $M \rightarrow M^++e^-$ の状態への遷移双極子モーメント μ_M (あるいは光吸収断面積) の大きさが同様に重要である。

$1/R^6$ に比例する遷移速度は、最近接距離を決める分子間相互作用の斥力部分に比してより長距離で有効であり*8、 A^* と M が最近接距離に到達する以前に、十分な遷移速度をもってペニングイオン化が起こる。このため衝突エネルギーの増加が、2粒子が相互作用する時間の減少としてはたらく、ペニングイオン化の効率（遷移速度×相互作用の時間）が低下する。また、衝突エネルギーの増大は引力ポテンシャルによる衝突軌道の引き込みの効果を減少させる。以上から、 A^* が共鳴状態原子のとき、衝突エネルギーの増大により断面積は減少する。これはイオン源のガス温度が高くなるほどイオン生成の効率が減少することを意味する。

5.2 電子交換

A^* が準安定励起原子であると、基底状態への遷移双極子モーメントはゼロである。つまり、外部電場により A^*

*5 ペニングイオン化は量子力学的には下記のような複素ポテンシャル上の散乱現象である。

$$V(R) = V^*(R) - \frac{i\hbar}{2} W(R)$$

$V^*(R)$ は上記の相互作用ポテンシャルである。また、 $W(R)$ は遷移速度であり、 $\hbar W(R)$ は分子間距離 R において状態 $[A^*+M]$ として存在できる時間幅（時間の不確定性）に対応したエネルギーの不確定性の幅である。

*6 量子力学で複素関数が扱われるとき、その実数部は認識可能な部分を表し、虚数部は不可知な部分の存在を意味する。認識可能であった始状態を別世界（終状態）に移して認識不可能にするという意味で、“虚”の相互作用である。

*7 束縛電子の波動関数の絶対値の二乗。Fig. 6-(b, c) では、波動関数を中心対称と仮定して、原子核からの半径 r_1, r_2 での波動関数の絶対値の二乗に面積要素 r_1^2, r_2^2 を掛けたものを描いた。

*8 たとえば分子間ポテンシャルとしてしばしば用いられる (6, 12) 型レナード・ジョーンズ・ポテンシャルの近距離斥力項は $1/R^{12}$ に比例し、引力項は $-1/R^6$ に比例する。

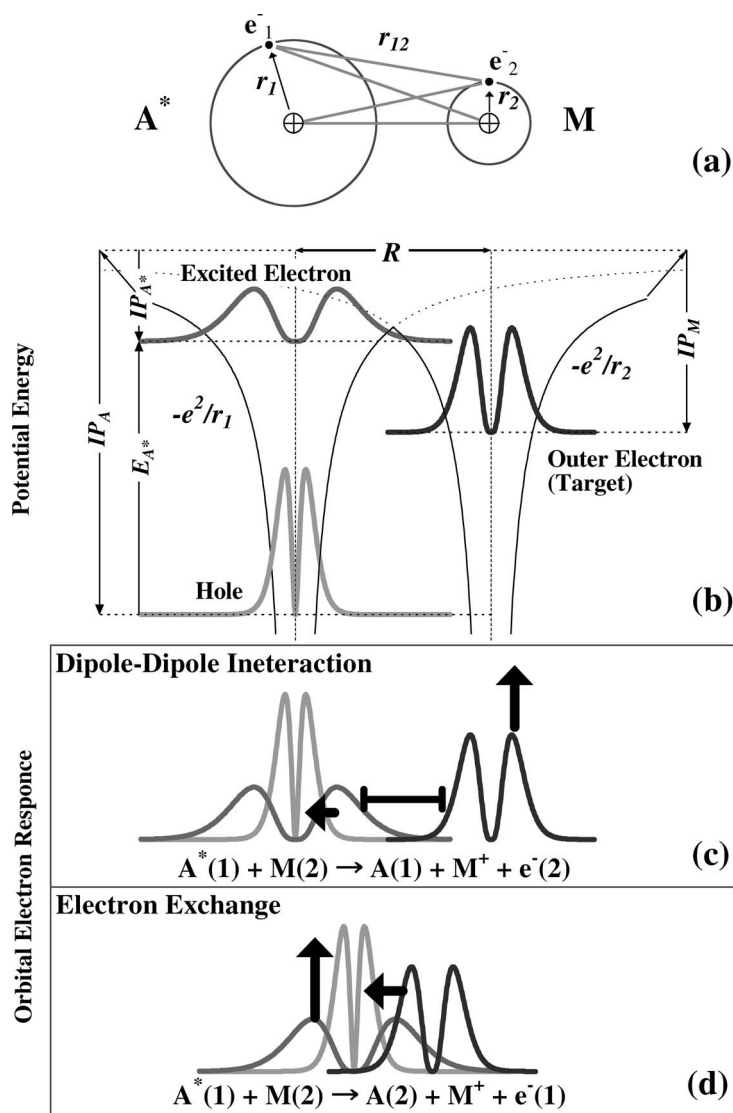


Fig. 6. ペニングイオン化のメカニズム

(a) A^* と M の原子的模式図, (b) 原子内ポテンシャル (細い実線) と束縛電子の分布ならびに空孔分布 (太線) の模式図, (c) 静電相互作用を通じた電子の応答. 双極子・双極子相互作用の場合, および (d) 電子交換の場合.

自身が基底状態へ脱励起する可能性はきわめて低く, 双極子・双極子相互作用がペニングイオン化に重要な寄与をしない. この場合には電子交換が重要である^{1), 28)}. Fig. 6-(d) に示すような原子間距離 R まで A^* と M とが接近すると, 電子は個々の原子の電子であるというより, むしろ A にも M にも束縛されていると考えたほうがふさわしい. これは電子の取りうる状態の自由度の増大であり, 交換相互作用という. M のクーロンポテンシャルの外側にも指数関数的に減少する電子の分布があり, A^* の空孔軌道領域と重なる e_2^- が A の束縛電子であると認識され, e_2^- が A^* の空孔を埋めてしまうと, もはや e_1^- には A の原子核からのクーロン引力が及ばなくなり, 真空中に放出される. 電子分布は r_1, r_2 に対して指数関数的に減少するため, $W(R)$ はその指数関数の振る舞いを R に関して下のよう

$$W(R) = \alpha \exp(-\beta R) \quad (15)$$

のような遷移速度となる¹⁾. これは双極子・双極子相互作用

用比べてより急激な減少関数であり, 最近接距離付近まで接近しなければ有効な遷移速度をもたない. つまり, 小さな衝突径数での衝突でなければ反応は起こらず, 双極子・双極子相互作用による場合に比べて脱励起断面積は小さくなる. 電子交換は光学的許容原子の場合にも起こるが, より長距離性の双極子-双極子相互作用が断面積の大きさに大きく影響する.

遷移速度が R の増加に対して急激に減少することにより, 衝突エネルギーに対するペニングイオン化の断面積の変化は双極子・双極子相互作用の場合よりも複雑である. A^* と M の最近接距離は衝突エネルギーに依存し, 衝突エネルギーが増加することにより, より小さな最近接距離まで接近することができるようになる (Fig. 7-(a)). 最近接距離の減少は遷移速度 $W(R)$ の増加につながる (Fig. 7-(b)). したがって, $W(R)$ の R に対する減少が急激であるほど, 衝突エネルギーの増加にともないペニングイオン化の確率 $P(b)$ が増大し, 脱励起断面積 (13) は増加関数とな

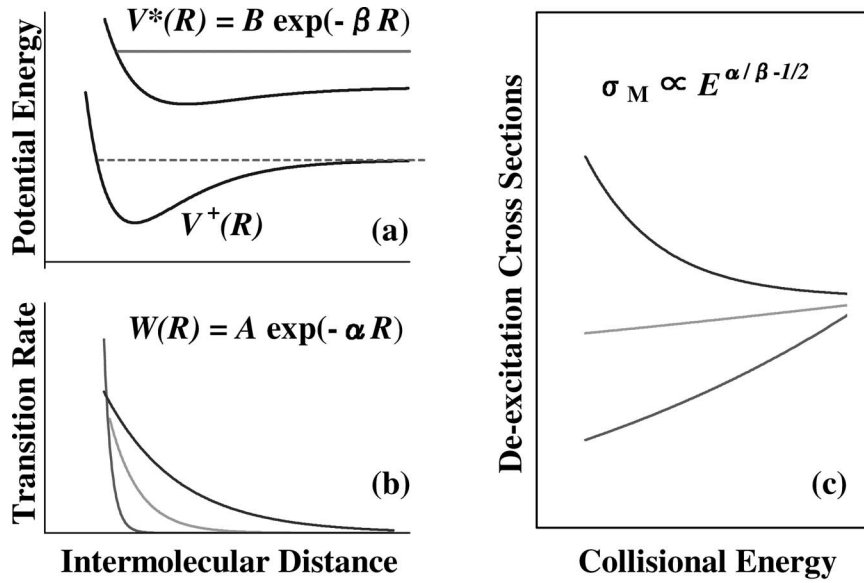


Fig. 7. 電子交換によるペニングイオン化における断面積の衝突エネルギー依存性の模式図 (a) 始状態と終状態の相互作用ポテンシャル, (b) 遷移速度, (c) 遷移速度の関数の広がり を反映した脱励起断面積の衝突エネルギー依存性. 最近接距離付近での $V^*(R)$ を指数関数で近似すると, 脱励起断面積のエネルギー依存性は $V^*(R)$ に対する $W(R)$ の相対的な広がり方に依存する.

る. 逆に, $W(R)$ の R に対する減少がゆるやかであれば, 双極子・双極子相互作用の場合と同様に, 衝突エネルギーの増加により脱励起断面積は減少する^{4), 5), 21)}. このように, 遷移速度 $W(R)$ とポテンシャル $V^*(R)$ の R に対する依存性の違いが脱励起断面積の衝突エネルギーに対する依存性を決める. ペニングイオン化は A^* の内部エネルギーを用いての反応であるため, たとえ衝突エネルギーがゼロでも起こりうるが, 実は衝突エネルギーに対して著しい断面積の変化があることに注意する必要がある. 準安定励起原子が主たる励起原子である場合には, ガス温度や励起源の放電電圧を変化させるなどして脱励起断面積の衝突エネルギー依存性を利用したイオン化の効率の増大を図ることも可能である.

5.3 表面電子分布と軌道選択性, そして断面積の大きさとの相関

本節ではペニングイオン化についての本稿の締めくくりに, 表面電子分布と軌道選択性という興味深い現象について触れる. これは固体試料の表面ということに限らない. 高エネルギーでの衝突とは異なり熱エネルギー程度での原子・分子衝突では, A^* と M の外殻電子同士の反発力をのりこえて (外殻軌道の電子雲を突き抜けて), 両者が原子核付近まで接近することはない. 原子や分子の古典的な半径^{*9)} は原子核からはかって, M の外殻電子が他の原子や分子に及ぼす反発力が優勢になる平均的な位置として決まる. つまり, M の古典的表面付近での A^* との電子間相互作用が重要であり, M の古典的表面を定めている軌道の電子が強く関与してペニングイオン化が起こる. したがっ

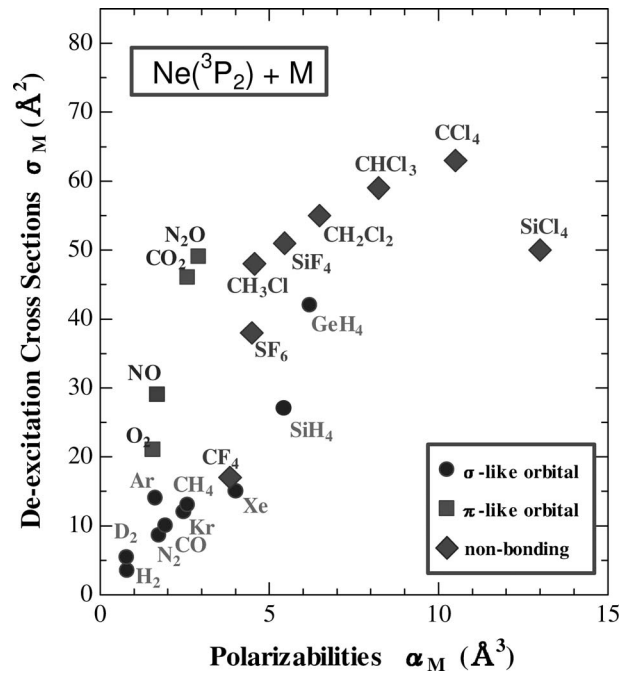


Fig. 8. $Ne(^3P_2)$ の脱励起断面積 脱励起断面積を分子 M の分極率に対してプロットすると外殻軌道の性質を反映した異なる変化の様子が 見られる.

て, 準安定励起原子による, 電子交換を介したペニングイオン化は表面敏感な反応である^{6), 29), 30)}. この点が光イオン化や電子衝突イオン化とは大きく異なる点である^{*10)}.

*10) 共鳴状態原子の場合には, 遠距離性の双極子・双極子相互作用によるペニングイオン化が優勢であるため, 光イオン化に類似して表面敏感性は現れにくいと推測されるが, それを検証する知見は得られていない. したがって本節の説明は準安定励起原子によるペニングイオン化の場合に関するものである.

*9) 量子力学における不確定性原理による存在位置の広がりではなく, 通常イメージする粒子の大きさという意味での大きさのこと.

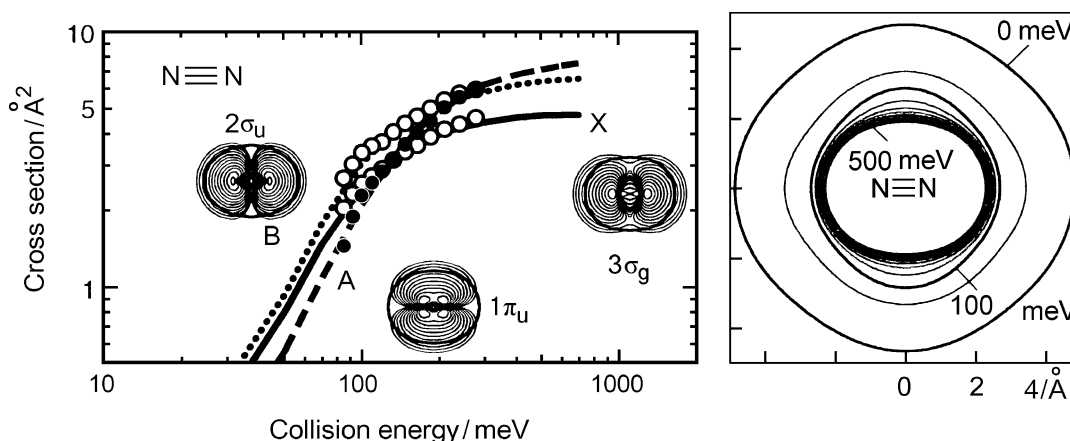


Fig. 9. He(2³S)による窒素分子のペニングイオン化部分断面の衝突エネルギー依存性

(左) 窒素のペニングイオン化によって生じる三つのイオン状態 N₂⁺(X²Σ_g⁺, A²Π_u, B²Σ_u⁺) に対する部分イオン化断面積をペニングイオン化電子分光法を用い、かつ衝突エネルギーを変化させて求めたもの。図中に挿入されている図はそれぞれの電子状態のイオンを生じる際に放出される軌道電子の密度を等高線表示したものである。(右) 窒素分子の古典的サイズに相当する最近接表面。He(2³S)との相互作用を反映しており、また、衝突エネルギーが変化することにより、徐々に小さくなる(文献 28 より許可を得て転載。©2007 Taylor & Francis Group)。

$V^*(R)$ と $W(R)$ は、原因を同じくする分子間相互作用の実部と虚部であるため、電子交換の場合には、両者の R に対する変化はほぼ同様と考えられる。これを決めるのが、イオン化する M の電子分布の広がりである。

Fig. 8 は、A* が準安定励起原子の Ne(3P₂) である場合の、種々の分子 M による脱励起断面積であるが、M の分極率 α に対してプロットすると、最外殻軌道によって異なる挙動が見られる³¹⁾。分極率は電場への応答特性を表すものであるが、最外殻電子数を反映したものとみると、たとえば、H₂, N₂, CO, CH₄ などは最外殻電子が σ 軌道であるが、これらの分子による脱励起断面積を分極率に対してプロットするとゆるやかな対応関係がある。これに対して、O₂, NO, CO₂ などでは分極率の増大に対して脱励起断面積の対応がより急激な増大の仕方を見せる。これらの分子の最外殻軌道は π 軌道であり、 σ 軌道の電子が分子内では原子間軸に沿って存在するのに対して、 π 軌道の電子は原子間軸の外側にあるため、分子表面付近に存在し、準安定原子との電子交換確率が大きいと考えられる^{*11)}。つまり、 σ 結合は原子間距離の付近に電子が集中し、 π 結合の場合には原子間結合の周囲に電子が存在するため、これらの軌道電子の空間的な広がりや結合軸に対する分布の異方性が重要なファクターとなる。このため A* と衝突する際の M の分子軸の方向までが断面積の大きさとエネルギー依存性を左右する重要なファクターとなる。

分子 M の最外殻軌道の電子は A* と M の衝突における最近接距離 R_0 という、いわば、古典的な大きさを決めるが、 R_0 の大きさは、Fig. 7 における分子間ポテンシャル $V^*(R)$ にみられるように衝突エネルギーに対して変化す

る。最外殻軌道の電子の性質、特に分極率という物理量に含まれる電子密度分布や電子の動きやすさは最近接距離が衝突エネルギーの増加に対してどのように減少するかを決める。衝突エネルギーの増加により最近接距離が大きく減少するような“やわらかい”ポテンシャル $V^*(R)$ をもつ場合と、衝突エネルギーが増大しても最近接距離の減少がわずかな“かたい” $V^*(R)$ の場合とでは、A* と M が遷移速度 $W(R)$ の大きな領域にまで容易に近づくことができるか否かという違いが生じる。以上の“かたさ”と“やわらかさ”は M の古典的な分子表面付近にある電子群と A* の電子との相互作用に依存するが、電子交換が M の古典的表面付近で起こるために断面積のエネルギー依存性に大きく影響する。

ペニングイオン化における表面敏感特性については、ペニングイオン化によって放出された電子のエネルギーを測定するペニングイオン化電子分光が有益な知識を提供している。大野らはペニングイオン化電子分光に励起原子の衝突エネルギー制御の技術を導入することにより、準安定励起原子の関与するペニングイオン化のダイナミクスについての情報を拡充し、さらに、量子化学計算との対応により表面敏感特性についての数々の重要な知見を得ている²⁸⁾。Fig. 9 は He(2³S) による窒素分子のペニングイオン化部分断面の衝突エネルギー依存性である。この場合、ペニングイオン化によって窒素の三つのイオン状態 N₂⁺(X²Σ_g⁺, A²Π_u, B²Σ_u⁺) が生成するが、個々のイオン状態の生成する部分イオン化断面積を放出された電子のエネルギー選別を行うことによって分離して求めたものである。N₂⁺(X²Σ_g⁺, B²Σ_u⁺) の二つの状態の生成に対するペニングイオン化部分断面はほぼ同様な衝突エネルギー依存性を示すが、N₂⁺(A²Π_u) の生成は衝突エネルギーの変化に対してより急激な増大を示す³²⁾。N₂⁺(X²Σ_g⁺, B²Σ_u⁺) は 3σ_g、あるいは、2σ_u 電子の放出により生成する。つまりこれらの軌道電子と He(2³S) の 1s 空孔との空間的重なりが重要であるが、

*11) なお、CF₄, SiF₄, CCl₄, SiCl₄ などの分子ではまた別の傾向が見られる。これらの分子の最外殻軌道は非共有電子対によるものであり、分極率は電子数だけでなく、結合に関与しない電子の動きやすさを反映するパラメータともなっているようである。

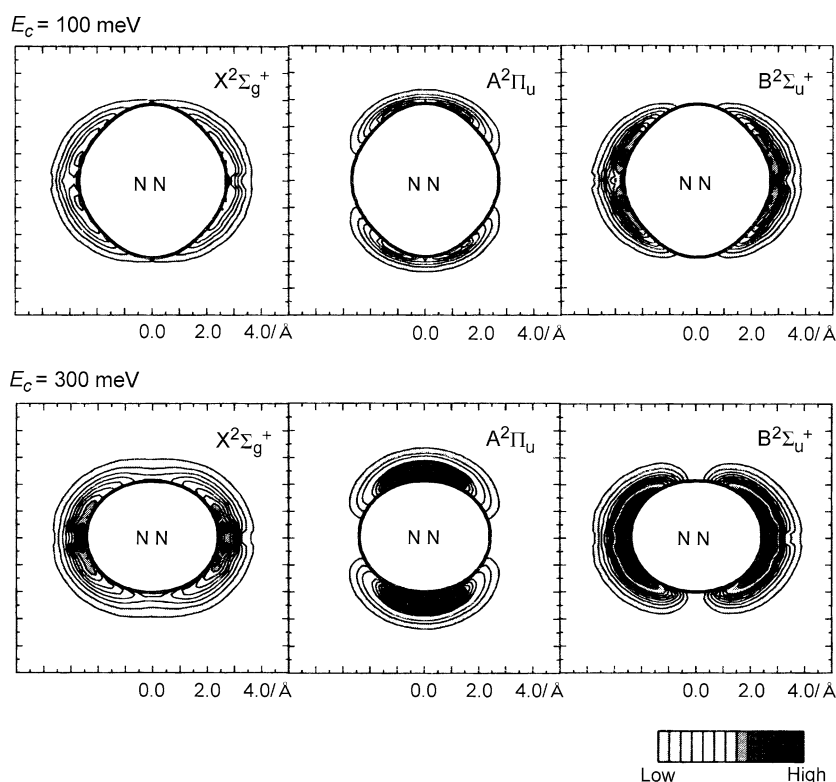


Fig. 10. He(2^3S) による窒素分子のペニングイオン化確率の衝突方位依存性 $N_2(X^2\Sigma_g^+, A^2\Pi_u, B^2\Sigma_u^+)$ の生成確率を He(2^3S) の接近する方向における分子間距離に対して等高線表示したもの. 太い実線は最近接表面を表す (文献 28 より許可を得て転載. ©2007 Taylor & Francis Group).

これらの軌道は窒素原子の結合方向に主として存在するため He(2^3S) が窒素の分子軸方向から衝突したときにペニングイオン化が起こりやすい. これに対して, $N_2^+(A^2\Pi_u)$ の生成に関与する $1\pi_u$ 軌道電子は窒素の結合軸と垂直方向に張り出した分布をもつため, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, B^2\Sigma_u^+)$ の場合とは異なり, 分子軸とは垂直な方向から He(2^3S) が衝突したときにペニングイオン化を起こしやすい. さらに Fig. 9 (右) は窒素分子と He(2^3S) との相互作用によって決まる分子の表面位置である. これは窒素分子の古典的大きさに相当する分子間ポテンシャル曲線の最近接距離であり電子密度の異方性を反映して大きさに異方性がある. また, 衝突エネルギーの増大にともなう最近接距離の減少にも異方性が見られる. これによると, 窒素は分子軸方向からの衝突に対して“かたく”, 分子軸とは垂直な方向からの衝突に対して“やわらかい”分子であるようである. 分子軸とは垂直な方向には $1\pi_u$ 軌道の電子密度が高く存在するために, 衝突エネルギーの増大に対して $N_2^+(A^2\Pi_u)$ のペニングイオン化部分断面積の増大が顕著となる. このことは, Fig. 10 に示された, 最近接表面とその付近における, 以上の三つのイオン状態の生成確率によって, より明瞭に表されている^{28), 32)}.

6. おわりに

ペニングイオン化は化学反応であり, その効率はさまざまな要因に依存する. 本稿では, ペニングイオン化を A* の原子によるエネルギーの違いと M による消費のされ方,

A* と M との相互作用の観点から解説した. 特に M の超励起状態の生成と解離がイオン化の効率に大きく影響すること, また A* の内部エネルギーを用いての反応であるため, 衝突エネルギーに対するペニングイオン化の断面積に変化が乏しいであろうという期待を裏切るものであることを述べた. この反応のより詳細な化学的, 物理的, 量子化学的側面については, 文献 1)~5), 28) などの解説が有益である. 本稿はその一部について述べたにすぎないが, 質量分析のイオン源にペニングイオン化を用いる際の常識として有益であると思う.

たとえば, イオンの生成効率は, 初期励起の効率, すなわち, エネルギー移動の断面積によって強く支配されており, 遠達性の双極子・双極子相互作用が脱励起過程において重要な共鳴状態 (He(2^1P)) のほうが, 近接的な電子交換によって脱励起する準安定励起状態 (He(2^1S) あるいは He(2^3S)) よりも高効率のイオン生成には適している. しかし, 励起原子の種類は採用するイオン源に大きく依存する. 装置設計上の考慮が必要である.

謝辞 本稿は出版委員長の山梨大の平岡賢三先生の勧めにより書かれ, 構成に対しても適切なコメントをいただきました. また, ここでの内容の多くは筆者が東工大にて籙野嘉彦先生のグループにおいて得た成果に基づきます. 東北大の大野公一先生, 岸本直樹先生からも長年にわたり多くの示唆をいただくとともに図の転載を許可いただきました. 東工大の河内宣之先生には本稿に対し詳細な査読を

いただきました。以上、記して感謝いたします。

文 献

- 1) A. Niehaus, *Adv. Chem. Phys.*, **45**, 399 (1981).
- 2) A. Yench, "Electron Spectroscopy, —Theory, Techniques, and Applications—," ed. by C. R. Brundle and A. D. Baker, Vol. 5, Academic, New York (1984), p. 197.
- 3) P. E. Siska, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 337 (1993).
- 4) M. Ukai and Y. Hatano, "Gaseous Electronics and Its Applications," ed. by R. W. Crompton, M. Hayashi, D. E. Boyd, and T. Makabe, KTK Scientific, Tokyo (1991), p. 51.
- 5) M. Ukai and Y. Hatano, "Charged Particles and Photon Interactions with Matter—Chemical, Physico Chemical, and Biological Consequences with Applications," ed. by A. Mozumder and Y. Hatano, Marcel Dekker, New York (2004), p. 121.
- 6) Y. Harada, S. Msasuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.*, **97**, 1897 (1997).
- 7) J. H. グロス, "マクスベクトロメトリー", 日本質量分析学会出版委員会訳, シュプリンガー・ジャパン, (2007).
- 8) K. Hiraoka, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 60 (2005).
- 9) T. Iwama, M. Hirose, I. Yazawa, H. Okada, and K. Hiraoka, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **54**, 227 (2006).
- 10) K. Hiraoka, H. Furuya, S. Kambara, S. Suzuki, Y. Hashimoto, and A. Takamizawa, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 3213 (2006).
- 11) 鶴飼正敏, 電気学会誌, **116**, 223 (1996).
- 12) 松澤通生, "物理学最前線", 大槻義彦編, 24, 共立, (1989), p. 119.
- 13) 河内宣之, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **57**, 387 (2009).
- 14) 鶴飼正敏, 化学と工業, **42**, 215 (1989).
- 15) 鶴飼正敏, 放射線化学, **57**, 13 (1994).
- 16) Y. Hatano, *Phys. Rep.*, **313**, 109 (1999).
- 17) R. D. Levine and R. B. Bernstein, "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity," Oxford Univ. Press, Oxford (1987).
- 18) M. Ukai, H. Yoshida, Y. Morishima, H. Nakazawa, K. Shinsaka, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3623 (1988).
- 19) Y. Morishima, M. Ukai, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **96**, 8187 (1992).
- 20) M. Kitajima, K. Hidaka, H. Kusumori, M. Ukai, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8072 (1994).
- 21) H. Koizumi, M. Ukai, Y. Tanaka, K. Shinsaka, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1937 (1986).
- 22) Y. Morishima, H. Yoshida, M. Ukai, K. Shinsaka, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **97**, 3180 (1992).
- 23) H. Fukuzawa, M. Murata, N. Kiyoto, T. Mukai, Y. Fukuchi, D. B. Khadka, M. Ukai, T. Odagiri, K. Kameta, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **118**, 70 (2003).
- 24) A. Merz, M.-W. Ruf, H. Hotop, M. Movre, and W. Meyer, "The Physics of Electronic and Atomic Collisions," ed. by T. Andersen, *et al.*, AIP Press, New York (1994), p. 852.
- 25) K. Katsuura, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3771 (1965).
- 26) T. Watanabe and K. Katsuura, *J. Chem. Phys.*, **47**, 800 (1967).
- 27) T. Watanabe and M. Stener, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9948 (2004).
- 28) N. Kishimoto and K. Ohno, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 93 (2007).
- 29) K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4555 (1983).
- 30) K. Ohno, T. Takami, K. Mitsuke, and T. Ishida, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2675 (1991).
- 31) H. Yoshida, M. Kitajima, H. Kawamura, K. Hidaka, M. Ukai, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6190 (1993).
- 32) S. Maeda, M. Yamazaki, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **120**, 781 (2004).

Keywords: Penning-ionization cross section, De-excitation cross section, Electron-exchange interaction, Dipole-dipole interaction, Ionization quantum yield