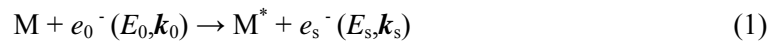


電子線非弾性散乱実験によるCO₂の電子相関の研究

(東北大・多元研) 長岡秀明, 渡辺昇, 高橋正彦

【序】X線や高速電子線の散乱強度の移行運動量 K 依存性は、距離 r_{12} 離れた電子対の存在確率を表す電子二体分布関数 $P(r_{12})$ のフーリエ変換を用いて表され、電子相関を直接的に反映する。我々はこれまで、気体 X 線散乱実験を用いて N₂ や CO₂ など様々な基本的分子の電子相関を調べてきた[1]。本研究では、電子相関について更なる知見を得ることを目的に、電子エネルギー損失分光 (EELS) 実験により、CO₂ の電子非弾性散乱強度 $S(K)$ を広い移行運動量領域に亘って測定した。また、実験と比較するために理論計算を行い、近似法ごとの電子相関の取り込みの相違について調べたので報告する。

【実験】EELS 実験では、電子線を標的分子に照射し、非弾性散乱された電子の強度分布を損失エネルギー $E (=E_0 - E_s)$ と移行運動量 $K (=|k_0 - k_s|)$ の関数として測定する。



入射電子エネルギー E_0 が数 keV 以上の高エネルギー条件においては、一次の Born 近似が成り立ち、EELS 微分散断面積は一般化振動子強度 (GOS) と呼ばれる物理量 $df/dE(K, E)$ に比例する。 E と K の関数として実験的に求めた GOS を次式に従って E に対して積分することで、 $S(K)$ を得ることができる。

$$S(K) = \int_0^\infty \frac{K^2}{E} \frac{df}{dE}(E, K) dE \quad (2)$$

実験装置[2]の模式図を図 1 に示す。電子銃で生成した高速電子線 ($E_0=3$ keV) を、散乱点で試料ガスと交差させる。角度 方向に非弾性散乱された電子を静電レンズによって 80eV にまで減速した後、半球型電子分析器でエネルギー選別し、電子増倍管により検出する。なお、移行運動量と一対一に対応する を変化させながら測定を行うことで、エネルギー損失スペクトルの K 依存性を得ることができる。

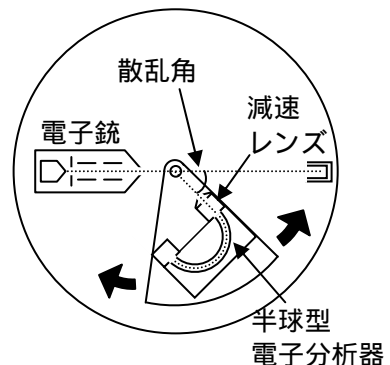


図 1 : 装置模式図

実験は、 $0.7 \text{ a.u.} \leq K \leq 3.4 \text{ a.u.}$ ($2^\circ \leq \theta \leq 13^\circ$) の移行運動量領域に亘って行い、得られた GOS を用いて、(2)式により $S(K)$ を求めた。

【理論計算】 $S(K)$ は電子二体分布関数 $P(r_{12})$ を用い、次式のように定義される。

$$S(K) = N + \int_0^\infty dr_{12} [P_0(r_{12}) - P_0^{cl}(r_{12})] \frac{\sin Kr_{12}}{Kr_{12}} \quad (3)$$

ここで、 $P_0^{cl}(r_{12})$ は電子が独立に運動すると仮定した場合の古典的な二体分布関数である。

実験と比較するため、以前我々のグループで開発したプログラム[3]を用い、理論的な $S(K)$ を計算した。計算には、Hartree Fock (HF)、CISD 及び、Coupled Cluster(CC)法に基づく CCSD、CCSDT-1 レベルの理論的波動関数を用いた。なお、CC 法による計算では、三電子励起以上の高次励起配置の寄与が取り入れられている。さらに、 $S(K)$ の基底関数依存性を調べるため、cc-pVTZ を含む幾つかの基底関数を用いた計算を行った。

【結果と考察】図 2 は実験により得られた GOS を E と K の関数として 3 次元表示した CO₂ のペーテ面である。損失エネルギーが約 7 eV の領域で立ち上がる価電子励起バンドから、

280eV 付近より現れる C 1s 内殻電子励起バンドまで、広範囲に亘って GOS の分布を俯瞰することができる。ベータ面には標的分子の電子状態に関する多くの情報が含まれており、誘電関数や分極率などの様々な物理量を導出することができる。本研究では、電子相関を調べるという観点から、ベータ面より得られる物理量のうち、 $S(K)$ に着目して議論を行う。

図 3 において、実験から求めた CO_2 の $S(K)$ を理論計算と比較した。なお、ここで示す計算は、すべて cc-pVTZ 基底関数を用いた結果である。HF 計算は、実験より $K \sim 1.6\text{a.u.}$ において約 25%も大きな値をとっている。これに対して、CISD 計算などの電子相関を取り込んだ理論計算は、どれも HF 計算に比べて値が減少して実験値に近づいており、 $S(K)$ が電子相関に敏感な物理量であることがわかる。

電子相関について詳細に議論するため、HF 計算との差 $\Delta S(K)$ として結果をプロットした(図 4)。図から、近似法の違いにより、計算ごとに異なった結果を与えていることが見て取れる。二電子励起配置まで取り込んだ CISD 計算は、実験より大きな値を与えており、三電子励起以上の高次励起配置の影響が $S(K)$ に顕著に現れていることがわかる。実際、高次励起配置の効果を取り込んだ CC 計算の結果は、CISD に比べて値が減少し実験値に近づいている。しかしながら、三電子励起演算子を取り入れた大規模計算である CCSDT-1 を用いても、実験値との間には依然として有意な差が現れている。この原因としては、本計算では考慮していない内殻電子の相関や、基底関数の大きさがまだ十分でないことの影響などが考えられ、現在検討を進めている。

講演では、 $S(K)$ の基底関数依存性や、X 線散乱実験と比較した結果についても示し、 CO_2 の電子相関について詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe *et al.*, Mol. Phys. **100**, 2839 (2002).
- [2] M. Takahashi *et al.*, J. Electron. Spectrosc. **112**, 107 (2000).
- [3] N. Watanabe *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 4545 (1998).

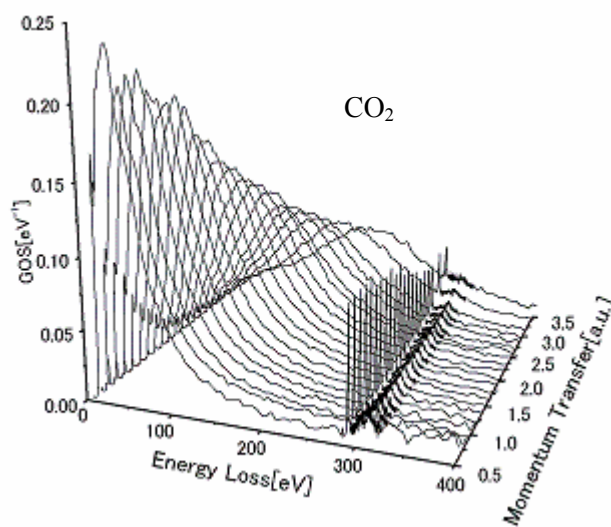


図 2 : CO_2 のベータ面

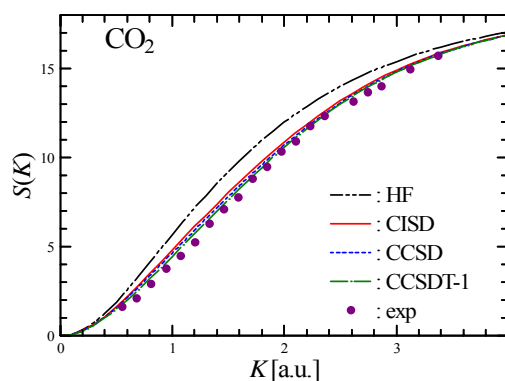


図 3 : CO_2 の $S(K)$

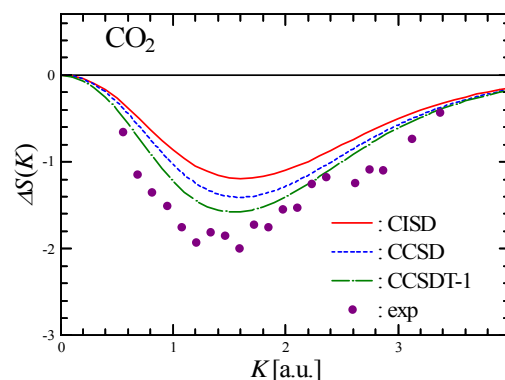


図 4 : CO_2 の $S(K)$ (HF 計算との差)