

CF₄の電子運動量分布における干渉効果の研究

(¹ 東北大・多元研, ² Univ. Sci. Tech. of China) ○渡辺 昇¹, X. J. Chen², 高橋 正彦¹

【序】 電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy: EMS) は、電子コンプトン散乱を用いて軌道ごとの電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗) を直接的に観測する実験手法である。運動量空間においては、分子を構成する原子の位置情報は波動関数に含まれる位相因子によって与えられる。この位相因子の存在により、電子運動量分布には bond oscillation と呼ばれる原子配置を反映した振動構造が現れることが理論的に予測されてきた。例えば、等核二原子分子の 1σ_g 軌道における bond oscillation は、原子間距離 R に対して周期 $2\pi/R$ を持つ。こうした振動構造の観測には、 $2\pi/R$ を越える広い運動量領域に亘っての電子運動量分布の測定が必要となる。しかしながら、運動量の増加に従い強度が急激に減少する電子運動量分布を広い領域に亘って測定することは実験的に困難であり、このため bond oscillation を定量的に観測した研究例はこれまで報告されていない。本研究では、CF₄ の外殻非結合性軌道を対象とし、電子運動量分布を高精度で測定することで bond oscillation の観測に成功したので報告する。

【実験】 EMS 実験では高速電子衝撃イオン化で生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1 , E_2 と運動量 p_1 , p_2 を同時計測法により測定する。既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から束縛エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 q を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad q = p_0 - p_1 - p_2 \quad (1)$$

大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下において、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオンは傍観者として振舞う。このため、電離電子がイオン化以前に持っていた運動量 p は、生成イオンの反跳運動量を用い $p = -q$ で与えられる。以上の関係を用いることで、電子軌道を特定した上で、標的電子の運動量分布を測定することができる。

実験は、我々が開発した画像観測型電子運動量分光装置[1]を用い、 $E_0 = 2.0$ keV において symmetric noncoplanar 配置で行った。この配置では、電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しく ($E_1 = E_2$)、入射電子ビーム軸に対してともに 45° 方向 ($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$) に放出されたものを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさは、検出二電子間の方位角差 ϕ を用いて、 $p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\phi/2))^2}$ で与えられる。

【理論計算】 EMS 研究で広く用いられる平面波撃力近似 (PWIA) によれば、散乱断面積は電離電子がイオン化以前に属していた軌道の運動量空間波動関数 $\varphi_j(\mathbf{p})$ を用い、次式のように与えられる。

$$\sigma_{EMS} = \frac{p_1 p_2}{p_0} f_{ee} S_j \frac{1}{4\pi} \int |\varphi_j(\mathbf{p})|^2 d\Omega \quad (2)$$

標的気体分子がランダムな空間配向を持つことから、 \mathbf{p} の方向に対して空間平均をとっている。ここで、 f_{ee} は half-off-shell Mott 断面積であり、本測定範囲内では実質的に定数とみなせる。また、 S_j はイオン終状態に一電子ホール配置を見出す確率を表す spectroscopic factor である。

実験と比較するため、PWIA に基づく理論計算を行った。計算には Hartree Fock (HF) 軌道、および B3LYP ポテンシャルによる密度汎関数法 (DFT) から求めた Kohn-Sham (KS) 軌道を用いた。なお、基底関数には aug-cc-pCVTZ を使用した。

【結果と考察】 図1は、実験より得られた $\phi = 0^\circ$ における CF₄ の束縛エネルギースペクトルである。各軌道の寄与を抜き出すため、光電子分光により測定された束縛エネルギーをピークの中心とするガウス関数をフィッティングカーブとして用い、波形分離を行った。なお、1t₁, 4t₂, および 1e 軌道はエネルギー

ギー的に近接しており、本実験のエネルギー分解能では分離が不可能である。そこで、これら三つの軌道については、その和($1t_1+4t_2+1e$)として結果を議論することにした。同様の波形分離を各 ϕ において行い、得られた軌道毎の遷移強度を p の関数としてプロットすることで、電子運動量分布を求めた。

図2は実験より得られた $1t_1+4t_2+1e$ の電子運動量分布である。 $p \leq 3.5$ a.u.における広い運動量領域に亘って、高い統計精度で運動量分布を得ることができた。比較のため、図には HF 軌道および KS 軌道を用いた理論計算の結果を併せて示している。電子相関を取り入れていない HF 計算は、 $p \sim 0.6$ a.u.のピーク強度を低く見積もりすぎている。これに対し、DFT 計算の結果は実験的な電子運動量分布を良く再現しており、電子相関の影響が大きいことが分った。

$1t_1+4t_2+1e$ の電子運動量分布に現れる bond oscillation について議論する。これらの軌道は、図3に例として示す理論的な $1t_1$ 軌道から見て取れるように、F 2p 原子軌道から構成される非結合性軌道である。このため、位置空間における分子軌道 $\psi_j(\mathbf{r})$ は近似的に次式のように表される。

$$\psi_j(\mathbf{r}) \approx \sum_{i=1}^4 c_i \chi_{2p}(r_i) \left[\sum_{m=-1}^1 a_{i,m} Y_{1,m}(\hat{r}_i) \right] \quad (3)$$

ここで、 $\chi_{2p}(r_i)$ は i 番目の F 原子における 2p 軌道の動径成分である。また、2p 軌道の方向は球面調和関数 Y_{1m} にかかる係数 $a_{i,m}$ によって規定される。(3)式のフーリエ変換を用いて電子運動量分布を求めると、

$$\sigma_{EMS} \propto |\phi_{2p}(p)|^2 [A + B j_0(pR_{FF}) + C j_2(pR_{FF})] \quad (4)$$

となり、F 原子間の距離 R_{FF} に依存した振動構造は、0次および2次の球ベッセル関数、 $j_0(pR_{FF})$ と $j_2(pR_{FF})$ 、により与えられる。

以上のモデルに基づき、 $1t_1+4t_2+1e$ の EMS 散乱断面積を F 2p 軌道の理論的な電子運動量分布 $|\phi_{2p}(p)|^2$ で割った結果を図4に示す。図から見て取れるように、明確な振動構造が現れており、bond oscillation の観測に成功した。また、(4)式における定数 A, B, C および R_{FF} をパラメータとしてフィッティングを行うと、実験結果を良く再現できることが分った。なお、フィッティングにより得られた R_{FF} の値は 3.92 Bohr となり、電子線回折実験の結果 4.07 Bohr と良く一致している。 R_{FF} の微小な相違は、非結合性軌道を形成する際に生じた F 2p 原子軌道の歪みと、電子相関の影響によるものであると考えられる。本研究の結果は、電子運動量分布から分子構造の情報を抽出できることを示している。

【参考文献】

[1] M. Takahashi *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen. **141**, 83 (2004).

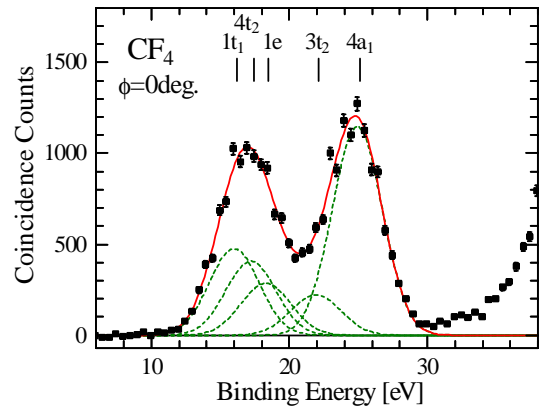


図1: CF4 の束縛エネルギースペクトル

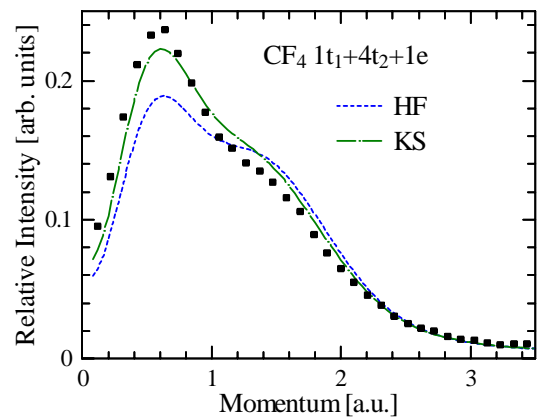


図2: 外殻非結合性軌道の電子運動量分布

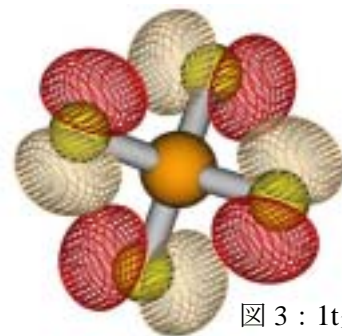


図3: $1t_1$ 軌道

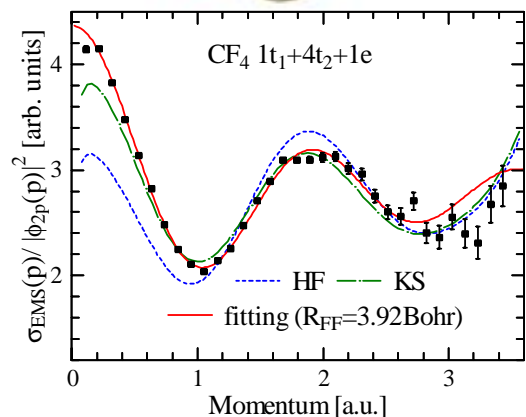


図4: $1t_1+4t_2+1e$ の bond oscillation