

アセトン分子の炭素内殻電子運動量分光

(東北大多元研) ○山崎優一, 渡邊昇, Darryl Jones, 高橋正彦

【序】 電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1]は、電子コンプトン散乱を用いて標的電子のエネルギー・運動量密度を観測できる手法であると同時に、標的と電子の衝突ダイナミクスを研究する上でも有力な実験手法である。近年では、画像観測型 EMS 装置の開発[2,3]により検出効率が大幅に改善され、極めて研究例の乏しい[4,5]、断面積の小さな内殻軌道に対しても EMS を適用できるようになってきた。そこで本研究では、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) の炭素内殻電子に対して EMS を適用した成果を報告する。とくに、カルボニル (CO) 基とメチル (CH_3) 基の炭素の内殻イオン化を分離して観測し、化学シフトと内殻電子運動量分布の関係性を議論する。また、内殻電子の局在性を利用して、電子衝突ダイナミクスに起因した歪曲波効果が原子サイトに依存するか否かを明らかにすることを試みる。

【実験】 EMS 実験では高速電子衝撃イオン化 ($e_0 + \text{M} \rightarrow \text{M}_i^+ + e_1 + e_2$) 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 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ 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 \mathbf{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イオン化エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 \mathbf{q} を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{q} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$$

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る舞う。このため、電離電子がイオン化前に持っていた運動量 \mathbf{p} は、生成イオンの反跳運動量を用いて $\mathbf{p} = -\mathbf{q}$ で与えられる。以上の関係を用いることで、EMS では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 EMS 装置[3]を用い、 $E_0 = 1490 \text{ eV}$ 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 $\Delta\phi$ を用いて、 $p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + [\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2)]^2}$ で与えられる。

本研究では、平面波撃力近似 (PWIA) および歪曲波ボルン近似 (DWBA) に基づく EMS 断面積の理論計算を行った。このとき、Hartree-Fock (HF) 軌道、および配置間相互作用 (CI) 波動関数から導出した Dyson 軌道を計算に用いた。なお、Dyson 軌道は標的の中性始状態 (N 電子系) とイオン終状態 ($N-1$ 電子系) の波動関数の重なりによって定義できる一電子軌道関数である。

【結果と考察】 図 1 に、アセトン分子の炭素内殻領域における束縛エネルギースペクトル

を示す ($E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2$)。アセトンには CH_3 基と CO 基の 2 種類の炭素があり、内殻束縛エネルギーの違い (化学シフト) は約 2.6 eV である。各炭素サイトから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を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。図 1 から見て取れるように、アセトンの炭素内殻イオン化に対応するバンドは非対称な形状を示しており、本実験のエネルギー分解能によって、 CH_3 基と CO 基の $\text{C } 1s$ イオン化を分離できることが分かる。なお、 CH_3 基と CO 基の $\text{C } 1s$ イオン化バンドの強度比は 2.1 : 1.0 であった。

図 2 に、炭素内殻イオン化状態への遷移に対する EMS 散乱断面積の q 依存性、すなわち電子運動量分布の予備的な結果を表す。図 2 には比較のため、実験、PWIA および DWBA 計算の結果を併せて示している。ただし、DWBA は炭素原子標的に対する結果である。また、実験と計算は $p = 1.1 \text{ a.u.}$ の点で規格化してある。実験結果は、特に低運動量領域 ($< 2.0 \text{ a.u.}$) において PWIA の結果とよく一致していることが分かる。しかし、 $p = 2.5 \text{ a.u.}$ 付近で PWIA とは異なる振る舞いを示しており、これが CH_3 基および CO 基の炭素でどう変化するかを現在解析中である。

講演では、波形分離によってイオン化サイトを分離した運動量分布を示し、歪曲波効果の原子サイト依存性を議論する。

【参考文献】

- [1] E. Weigold and I. E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- [2] M. Takahashi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 2242.
- [3] M. Takahashi *et al.*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141** (2004) 83.
- [4] S. M. Bharathi *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **53** (1991) 271.
- [5] G. L. Su *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **422** (2006) 308.

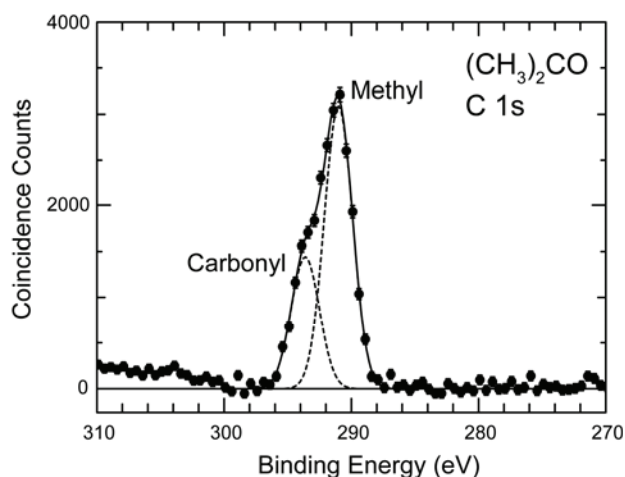


図 1 アセトン分子の炭素内殻領域における電子束縛エネルギースペクトル。黒丸は実験データ、破線はガウス関数による波形分離。

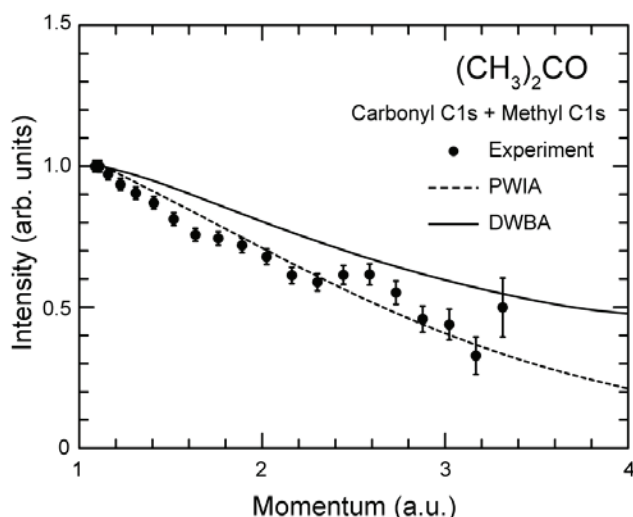


図 2 炭素内殻イオン化状態への遷移に対する電子運動量分布。メチル基およびカルボニル基の炭素からの寄与を含む。