

電子エネルギー損失分光を用いた CF<sub>4</sub> の価電子励起の研究

(東北大・多元研) 渡辺 昇, 鈴木 大介, 高橋 正彦

【序】電子エネルギー損失分光 (EELS) は、標的分子の電子励起状態を調べる上で強力な実験手法である。本分光では、電子非弾性散乱断面積と一義的に関係付けられる一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength: GOS) を損失エネルギー  $E$  と標的への運動量移行  $K$  の関数として測定する。これにより、光吸収のような光学的手法ではアプローチの困難な双極子禁制遷移についても観測が可能になることに加え、GOS の  $K$  依存性から波動関数の対称性や節などの電子励起状態に関する様々な情報を得ることができる。本研究では、CF<sub>4</sub> 分子の価電子励起に対する EELS 断面積を広範な移行運動量領域に亘って測定するとともに、電子相関を高度に取り込んだ波動関数を用い、GOS の理論計算を行った。実験と理論計算との比較などから、CF<sub>4</sub> の電子励起状態や電子非弾性散乱過程に対する振電相互作用の寄与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。

$$M + e_0^-(E_0, k_0) \rightarrow M^* + e_s^-(E_s, k_s) \quad (1)$$

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、一般に Born 近似が成り立ち、EELS 断面積は次式で定義される GOS に比例する。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f \left| \sum_{j=1}^N e^{iK \cdot r_j} \right| \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad (2)$$

ここで、 $\Psi_i$  と  $\Psi_f$  は標的始状態と終状態の波動関数であり、 $r_j$  は  $j$  番目の標的電子の座標を意味している。

実験装置[1]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、角度  $\theta$  方向に散乱された電子を静電レンズにより 80eV まで減速する。さらに半球型電子分析器でエネルギー選別した後、電子増倍管を用いて検出する。移行運動量と一対一に対応する  $\theta$  を変化させながら測定を行うことで、損失エネルギースペクトルの  $K$  依存性を得ることができる。実験は  $0.3 \text{ a.u.} \leq K \leq 3.4 \text{ a.u.}$  ( $1.0^\circ \leq \theta \leq 13^\circ$ ) の広範な移行運動量領域に亘って行った。

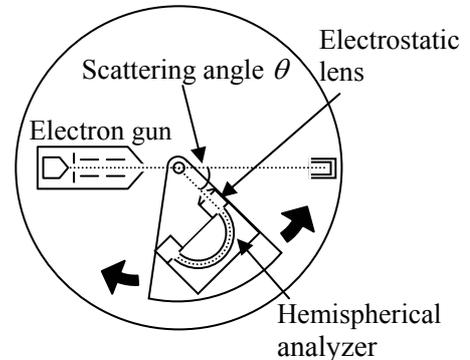


図 1 角度分解型 EELS 装置

【理論計算】分子軌道法に基づけば、GOS は次式により表すことができる。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \sum_{p,q} \gamma_{pq} \langle \varphi_q(\mathbf{r}) | e^{iK \cdot \mathbf{r}} | \varphi_p(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 d\Omega \quad (3)$$

ここで、 $\varphi_s(\mathbf{r})$  ( $s = p, q$ ) は一電子軌道である。本研究では、分子サイズの増大に伴う精度低下のないクラスター展開法に基づく EOM-CCSD (Equation of motion – coupled cluster singles and doubles) レベルの理論的波動関数を用い、transition density matrix  $\gamma_{pq}$  を求めた。EOM-CCSD 計算は、d-aug-cc-pVDZ (d 分散関数を除く) 基底関数を用い、分子軌道計算パッケージ GAMESS を使用して行った。さらに、X 線非干渉性散乱因子の計算を目的として開発した独自の解析的な手法[2]によって電子積分を評価し、GOS を求めた。

【結果と考察】 $\theta=2^\circ$ で測定したCF<sub>4</sub>の損失エネルギースペクトルを図2に示す。遷移ごとの寄与を抜き出すため、励起エネルギーの文献値をピークを中心とするガウス関数を用い、最小二乗フィッティングに基づく波形分離を行った。同様のフィッティングを各 $\theta$ において行い、得られた遷移強度を移行運動量の関数としてプロットすることで遷移ごとのGOS分布を求めた。

図3(a)は実験から得られた $1t_1 \rightarrow 3s$  Rydberg遷移( $E=12.6$  eV)のGOS分布を理論計算と比較した結果である。本遷移は双極子禁制であるため、平衡構造で計算した理論的な分布(図中点線)は、GOSが光学的振動子強度に収束する $K^2=0$  a.u.において強度がゼロとなる。一方、測定結果は $K^2 \sim 0$  a.u.で最大値を示しており、実験と理論との間で顕著な相違が現れている。この結果は、振電相互作用が本遷移で重要な役割を果たしていることを強く示唆している。そこで、振動の基準座標に沿って分子構造を変形させた場合の電子遷移強度の変化を考え、その期待値を取ることで振電相互作用の寄与を理論的に評価した。得られた計算結果を図3(a)中に実線で示す。本手法により分子振動の影響を考慮することで、低移行運動量領域の強度が大幅に増加し、実験結果を定量的に再現できるようになったことがわかる。また、4つの基準振動モードの影響を個別に見積もることで、低運動量領域での強度増加が主にdegenerate stretchingモードに由来することを明らかにした。さらに、本手法の応用により、振動励起に伴う電子励起断面積の温度依存性を予測できることを示した。

13.7eVの遷移バンドに対するGOS分布をFig. 3(b)に示す。大きな移行運動量領域まで分布形状を議論するために対数スケールで結果を表示した。本遷移は $1t_1$ 軌道から $3p$ 軌道および $4t_2$ 軌道から $3s$ 軌道への光学許容なRydberg遷移に帰属されている。実験的なGOS分布は低移行運動量領域において $K$ の増加とともに強度が急激に減少し、その後 $K^2 \sim 1.7, 3.0,$ 及び $5.0$  a.u.で、ショルダー、極小、極大がそれぞれ現れている。理論計算は、高移行運動量領域で強度を大きく見積もりすぎているものの、観測された構造を良く再現していることがわかる。講演では、本遷移で観測された構造の由来を含め、GOS分布の形状と標的電子状態の関係について議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, J. Electron. Spectrosc. **112**, 107 (2000).  
 [2] N. Watanabe, H. Hayashi, Y. Udagawa, S. Ten-no, and S. Iwata, J. Chem. Phys. **108**, 4545 (1998).

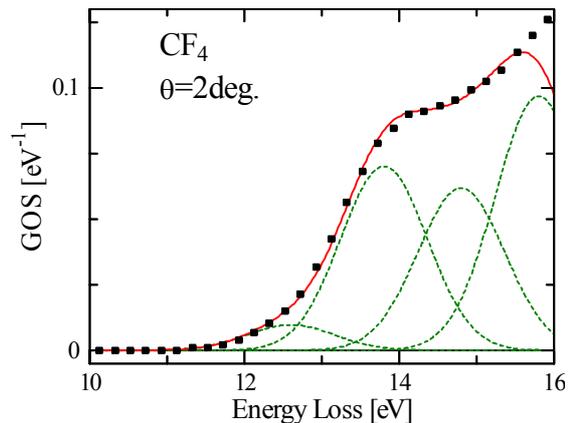


図2 CF<sub>4</sub>の損失エネルギースペクトル

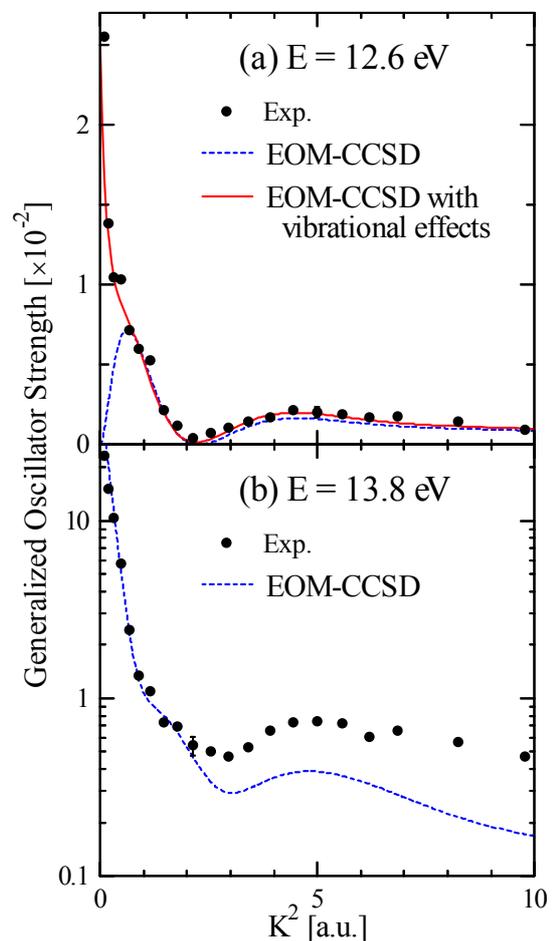


図3  $E=12.6$  eV (a) と  $13.8$  eV (b) の遷移に対するGOS分布の実験値と理論計算との比較