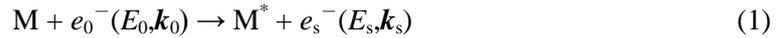


電子エネルギー損失分光による CF₄ の価電子励起の研究: 振電相互作用効果

(東北大・多元研) ○鈴木 大介、平山 司、渡辺 昇、高橋 正彦

【序】 分子振動と電子運動の相互作用（振電相互作用）が、分子の電子励起過程にしばしば顕著な影響を与えることが知られている。そのため実験、理論双方の観点から、振電相互作用に関する多くの研究が行われてきた。我々のグループでは、電子エネルギー損失分光（EELS）を用いた電子励起状態研究を進めており、最近では電子励起過程における振電相互作用の寄与について調べている。EELS 断面積が励起分子の電子状態に応じて特徴的な移行運動量依存性を示す性質を利用することで、分子振動を介した電子状態間のカップリングを論ずることができる。本研究では、CF₄ 分子に対する EELS 断面積を広範な移行運動量領域に亘って測定する[1]とともに、分子振動の影響を考慮した理論計算[2]を行い、本分子の価電子励起における振電相互作用の寄与を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散乱断面積を損失エネルギー $E (=E_0 - E_s)$ と移行運動量 $K (=|\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s|)$ 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般に Born 近似が成り立ち、EELS 断面積は次式で定義される一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength: GOS) に比例する。

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

ここで、 Ψ_i と Ψ_f は標的始状態と終状態の波動関数であり、 \mathbf{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[3]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 θ 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、電子増倍管により検出する。移行運動量 K に対応する θ を変化させた測定を行うことで、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。

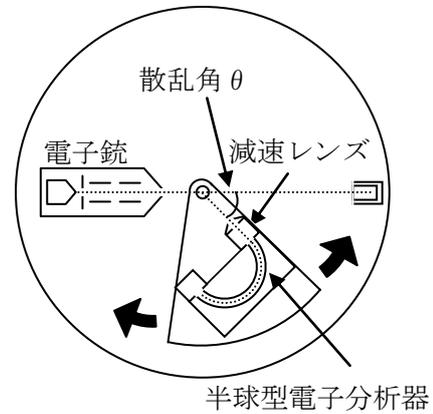


図 1: 角度分解型 EELS 装置

【理論計算】 幾つかの近似を用いることで、分子振動の影響を考慮した GOS の表式を次のように得ることができる[2]。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} M_{f_0}(K, \theta) + \frac{2E}{K^2} \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | M_{f_0}(K, Q_L) - M_{f_0}(K, \theta) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle \quad (3)$$

$$M_{f_0}(K, Q) = \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; Q) | \sum_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) | \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; Q) \rangle \right|^2 d\Omega_K \quad (4)$$

ここで、(3)式の右辺第一項は平衡核配置における GOS であり、第二項は分子振動の寄与を表している。また、 $\xi_{vL}(Q_L)$ は L 番目の基準振動モードに対する振動の波動関数を意味している。

計算には EOM-CCSD (Equation of motion – coupled cluster singles and doubles) レベルの理論的波動関数を用いた。

【結果と考察】 $E = 12.6$ eV で観測された $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移について GOS 分布の実験値と理論計算を比較した結果を図 2 に示す。本遷移は双極子禁制であるため、平衡核配置で計算した理論的分布 (図中点線) は、GOS が光学的振動子強度に収束する $K^2 = 0$ で強度がゼロとなる。一方、測定結果は $K^2 \sim 0$ で最大値を示しており、実験と理論との間に顕著な相違が現れた。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、分子振動の影響を考慮して電子励起確率を計算する独自の手法[2]に基づき、振電相互作用の寄与を評価した。得られた結果を実線で示す。低移行運動量領域の強度が増加し、実験を良く再現する結果となった。

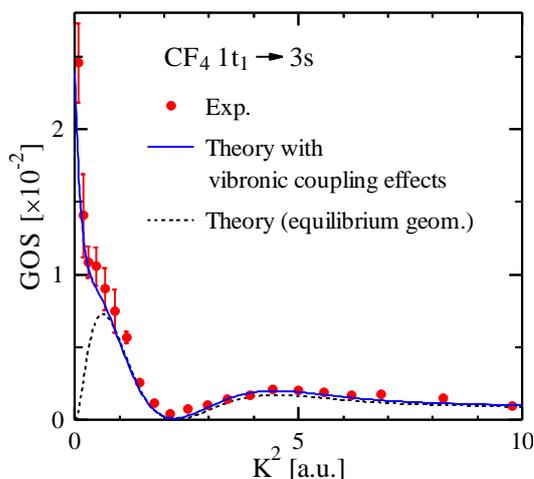


図 2 $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移の GOS 分布

より詳細に分子振動の影響を調べるため、各基準振動モードの寄与を理論的に評価した。得られた結果を図 3 に示す。本解析の結果から、非対称伸縮振動モードの寄与が支配的であることがわかる。さらに、この振動モードの寄与を $E = 13.8$ eV の励起バンドに対する GOS 分布と比較したところ、形状が良く一致した。このことは、低移行運動量領域における $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移の強度増加が、主に非対称伸縮振動を介した 13.8 eV の電子遷移からの intensity borrowing に由来することを示している。 13.8 eV の励起バンドは $4t_2 \rightarrow 3s$ および $1t_1 \rightarrow 3p$ の双極子許容遷移に帰属されており、その終電子状態は 1T_2 状態である。一方 $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移の終状態は 1T_1 であるが、非対称伸縮振動によって分子の対称性が T_d から C_{2v} へと低下することで、三重に縮退した 1T_2 および 1T_1 状態は、それぞれ 1A_1 , 1B_1 , 1B_2 状態と 1A_2 , 1B_1 , 1B_2 状態に分裂する。この結果、 1B_1 と 1B_2 状態の成分がどちらも相互作用可能となり、 $4t_2 \rightarrow 3s$ および $1t_1 \rightarrow 3p$ 遷移からの intensity borrowing が起こったと考えることができる。

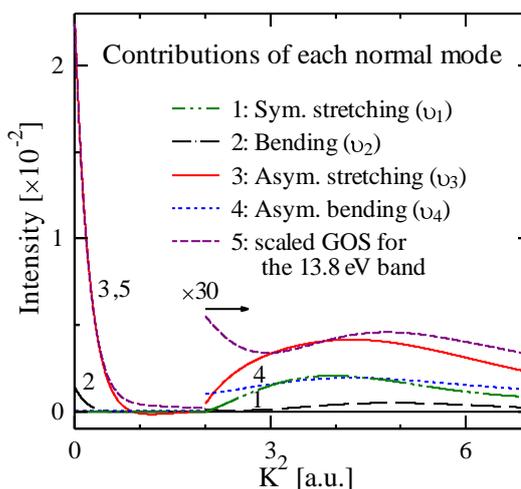


図 4 各基準振動モードの寄与

講演では、本手法の応用によって求めた電子励起断面積の温度依存性に関する理論的予測を示すとともに、正四面体型分子の価電子励起における振電相互作用の寄与に関して議論する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 064307 (2011).
- [2] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011).
- [3] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, *J. Electron. Spectrosc.* **112**, 107 (2000).