

1A21

H₂ の電子運動量分布の精密観測：核間距離を反映した干渉効果

(東北大多元研) ○山崎優一, 佐藤弘典, 渡邊昇, D. B. Jones, 高橋正彦

【序】 電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1, 2]は、電子線コンプトン散乱を用いて分子軌道 (MO) ごとの電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗) を観測する手法である。運動量空間においては、分子を構成する原子の位置座標が MO の位相因子として現れるため、電子運動量分布には核間距離 R を反映して結合軸方向に $2\pi/R$ の周期を持った bond oscillation (BO) と呼ばれる振動構造が現れる。したがって、BO の研究は、運動量空間波動関数に関するより詳細な実験的知見を与えると期待される。我々は、CF₄ の非結合性軌道を対象として BO を初めて観測し、単純 MO モデルに基づいて平衡核間距離と分子軌道の位相情報を抽出した[3]。一方で、我々は、運動量分布の観測範囲を約 3 倍に広げた高感度 EMS 装置[4]の開発にごく最近成功した。これらの成果を踏まえ、本研究では、遙かに長い周期の BO をもつことが予想される水素分子 H₂ を対象として実験を行い、原子間距離と電子波動関数の相関を含む解析を試みた。

【実験および計算】 EMS 実験では高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) 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 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イオン化エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 q を同時に決定できる。

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

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 p は、生成イオンの反跳運動量を用いて $p = -q$ で与えられる。以上の関係を用いることで、EMS 断面積を E_{bind} と p の関数として測定することができる。

実験は、 $E_0 = 1180$ eV において symmetric noncoplanar 配置で行った。この配置では、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。

本装置はマルチヒット対応のディレイライン型二次元検出器 (RoentDek, HEX120 [5]) を用いることで、検出可能な方位角範囲が $\phi = 10^\circ \sim 170^\circ, 190^\circ \sim 350^\circ$ となりほぼ 2π に亘って二電子を検出する。その結果、既存の装置 ($\phi = 70^\circ \sim 110^\circ, 250^\circ \sim 290^\circ$) と比較して、検出効率の桁違いの向上のみならずカバーする運動量領域も約 3 倍に広がる。

BO の特徴を理解するため、平面波撃力近似 (PWIA) に基づく計算を行った。計算には d-AUG-cc-pVTZ 基底関数系の s 関数および B3LYP ポテンシャルによる密度汎関数法で求めた Kohn-Sham 軌道を用いた。

【結果と考察】 図1に、 H_2 を平衡核間距離 ($R_e = 1.4$ a.u.)に固定したPWIA計算で得られた $1\sigma_g$ 軌道の電子運動量分布 $\sigma_{EMS}^{H_2(s)}(p)$ (黒色) とそのH原子成分 $\sigma_{EMS}^{H(s)}(p)$ (緑色実線) およびそれらの比 $\sigma_{EMS}^{H_2(s)}(p)/\sigma_{EMS}^{H(s)}(p)$ (赤色) を示す。 H_2 の $1\sigma_g$ 軌道をH $1s$ 軌道の線形結合で単純に近似すると、空間平均した電子運動量分布 $\rho(p)$ はH $1s$ 軌道の運動量分布を $|\phi_{1s}(p)|^2$ として $\rho(p) \propto |\phi_{1s}(p)|^2 [1 + \sin(pR_e)/(pR_e)]$ で表され、 R_e に依存した振動構造をもつ。図1の $\sigma_{EMS}^{H_2(s)}(p)/\sigma_{EMS}^{H(s)}(p)$ からは、そのような振動構造がはっきりと見て取れる。なお、 H_2 の $1\sigma_g$ を構成するH原子成分の電子運動量分布は孤立H原子の正確な電子運動量分布 ($\propto 8\pi^{-2}(1+p^2)^{-4}$)のそれとは大きく異なっており、BOが分子中の有効核電荷や化学結合の影響を鋭敏に反映することが分かる。

図2は、 $1\sigma_g^{-1}$ 状態への遷移に対する空間平均されたEMS断面積の実験および計算結果である。図2から明らかなように、最近開発した高感度EMS装置[4]によって、4~5桁もの減衰を伴う断面積も高感度・高精度にかつ広い運動量範囲 (~6 a.u.) に亘って観測できていることが分かる。実験とPWIA計算を比較すると、 $1.5 \text{ a.u.} < p$ の領域ではPWIAはEMS断面積を過小評価し、運動量の増加に伴って実験とのずれは大きくなっている。つまり、この領域においては歪曲波の効果が断面積を支配していることが分かる。現在、歪曲波の効果を考慮に入れた $\sigma_{EMS}^H(p)$ の計算を行い、BOの解析を進めており、講演では核間距離の影響を含んだ解析結果についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] E. Weigold and I. E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- [3] 渡辺昇, X. J. Chen, 高橋正彦, 第2回分子科学討論会 2008 福岡, 4C11.
- [4] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).
- [5] <http://www.roentdek.com>

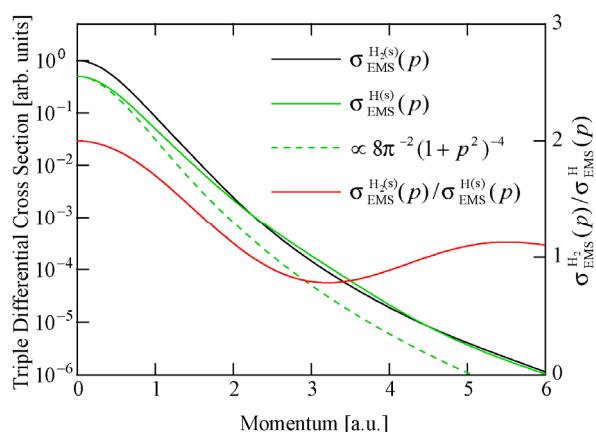


図1 H_2 およびHの電子運動量分布と bond oscillation の計算結果

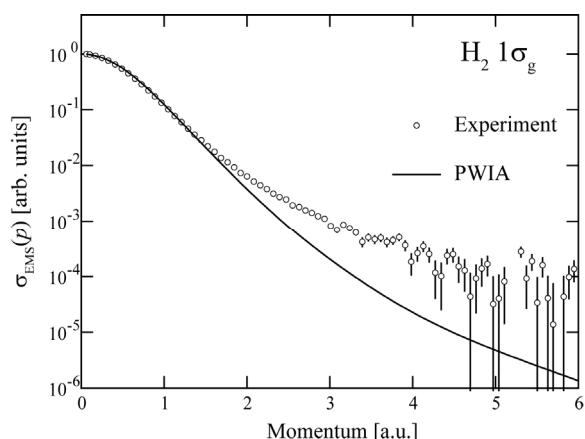


図2 H_2 の $1\sigma_g^{-1}$ 状態への遷移に対する電子運動量分布の実験および計算結果。