

1A07

電子エネルギー損失分光による CO₂ の価電子励起の研究： 振電相互作用効果

(東北大・多元研) 平山 司, 渡邊 昇, 鈴木 大介, 高橋 正彦

EELS study on the valence excitations in CO₂: Vibronic coupling effects

(IMRAM, Tohoku univ.) T. Hirayama, N. Watanabe, D. Suzuki and M. Takahashi

【序】CO₂ は様々な惑星の大気を構成しており、地球では周知のように温暖化の主因と考えられている。また CO₂ は最も単純な多原子分子の一つであるため、分子物理学の観点からもその振る舞いは興味深い。このように本分子の研究意義は多岐に及び、中でも価電子励起過程の研究は、光や電子との相互作用の詳細な理解の大きな手助けとなる。我々のグループでは、電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた分子の電子励起過程の研究を進めており、最近では価電子励起における分子振動と電子運動の相互作用 (振電相互作用) の寄与について調べている。EELS 実験より得られる一般化振動子強度 (GOS) 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[1]。本研究では、CO₂ に対する GOS 分布を実験的に決定するとともに、分子振動の影響を考慮した理論計算を行い、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 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 と移行運動量 K の関数として測定する。入射電子エネルギーが数 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。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f | \sum_{j=1}^N e^{iK \cdot r_j} | \Psi_0 \rangle \right|^2 d\Omega \quad (1)$$

ここで、 Ψ_0 と Ψ_f は標的始状態と終状態の波動関数、 r_j は j 番目の標的電子の座標を意味する。

実験には角度分解型 EELS 装置[2]を用いた。エネルギー 3 keV の高速電子線を試料ガスと交差させ、角度 θ 方向に散乱された電子を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、EELS 断面積の K 依存性を得ることができる。実験は、 $0.3 \text{ a.u.} \leq K \leq 2.0 \text{ a.u.}$ ($1.0^\circ \leq \theta \leq 7.5^\circ$) の広範な移行運動量領域に亘って行った。

【理論計算】 我々は最近、分子振動の影響を考慮した GOS が次式により近似的に表せることを示した[3]。

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

$$M_{f_0}(K, Q) = \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f(r_1, r_2, \dots, r_N; Q) | \sum_j \exp(iK \cdot r_j) | \Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N; Q) \rangle \right|^2 d\Omega_K \quad (3)$$

ここで、 $\xi_{vL}(Q_L)$ は L 番目の基準モードに対する振動の波動関数を意味している。(2)式の右辺第一項は平衡核配置 ($Q = \theta$) における GOS であり、第二項が分子振動の寄与を表す。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】 分子振動の影響が顕著に見られた $E \sim 9$ eV の遷移バンドに関して結果を示す。過去の光吸収実験より、本バンドは ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Pi_g$ 状態への遷移に帰属されている。これら遷移はエネルギー的にブロードで且つ互いに大きく重なりあっていることから、まずは両者の和について結果を議論する。図 1 は、EELS 実験より求めた GOS 分布の実測値と理論計算との比較である。本バンドは双極子禁制遷移のみから構成されるため、平衡構造における理論的分布(図中点線)は、GOS が光学的振動子強度に収束する $K^2 \sim 0$ で値を持たない。一方、測定結果は運動量原点近傍でも比較的大きな強度を示しており、両者に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。そこで分子振動の影響を考慮した計算を行い、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ようになった。以上の結果は、 CO_2 の価電子励起における分子振動の寄与を、我々の手法により定量的に評価できることを示している。

振電相互作用効果のより詳細な理解のため、 ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Pi_g$ 遷移の寄与を個別に考える。これら遷移は、それぞれ $\pi\text{-}\pi^*$ 価電子励起と $3s\text{-Rydberg}$ 励起という互いに異なる性格を有す。この違いを反映し、図 3(a) に示す平衡核配置での計算結果は、全く別の分布形状を示している。しかしながら、最小二乗法に基づく波形分離を用いて求めた実験的な GOS 分布は、平衡配置における理論計算とは相反する傾向を示した。図 3(b) から見てとれるように、波形分離による誤差が大きいものの、 ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Pi_g$ 遷移は、両者の性格の違いにも関わらず互いに相似な分布形状を示している。こうした傾向は、分子振動の影響を考慮した理論計算により、良く再現された。以上の結果は、 CO_2 の屈曲振動により ${}^1\Delta_u$ 状態と ${}^1\Pi_g$ 状態が強くカップリングした結果、両者の GOS 分布が類似の形状を示すようになったと考えることで理解することができる。講演では、他の遷移についても結果を示し、 CO_2 の価電子励起に対する振電相互作用の影響に関して詳細に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] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, *J. Electron. Spectrosc.* **112**, 107 (2000)
- [3] N. Watanabe, D. Suzuki and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011)

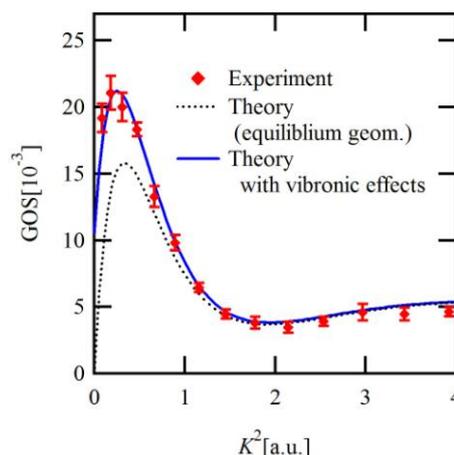


図 1 : $E \sim 9$ eV の遷移バンドの GOS 分布

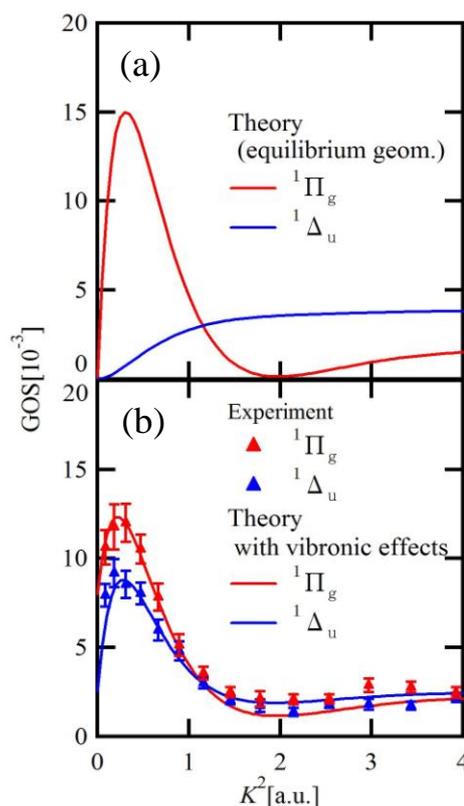


図 2 : ${}^1\Delta_u, {}^1\Pi_g$ 遷移の GOS 分布