

## エチレンの電子運動量分布に対する分子振動の影響

(東北大・多元研) 渡邊 昇、山崎 優一、高橋 正彦

## Vibronic effects on electron momentum distributions of ethylene

(IMRAM, Tohoku University) Noboru Watanabe, Masakazu Yamazaki, and Masahiko Takahashi

【序】分子振動と電子運動の相関 - 振電相互作用 - は、分子の性質にしばしば顕著な影響を与えることが知られている。このため、実験、理論双方の観点から、振電相互作用効果に関する研究が数多く報告されてきた。こうした振電相互作用効果は、原子核の変位にともなう電子波動関数の変化に起因している。そこで本研究では、電子軌道波動関数に対する分子振動の影響を明らかとすることを目的に、エチレンを対象とした電子運動量分光 (EMS) 実験を行った。高速電子衝撃イオン化実験である EMS によれば、個々の電子軌道を運動量空間において直接観測することができる。実験に加え、分子振動の影響を考慮して電子運動量分布を計算する手法を開発した。実験と理論とを組み合わせて用いることで、エチレンの電子運動量分布に対する分子振動の影響を捉えたので報告する。

【実験】EMS 実験では、高速電子衝撃イオン化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  $\mathbf{p}_1$ ,  $\mathbf{p}_2$  を測定する。既知である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束縛エネルギー  $E_{\text{bind}}$  と生成イオンの反跳運動量  $\mathbf{q}$  をともに決定することができる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{q} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 \quad (1)$$

大きな運動量移行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舞う。このため、電離電子がイオン化以前に有していた運動量  $\mathbf{p}$  は、生成イオンの反跳運動量  $\mathbf{q}$  を用い、 $\mathbf{p} = -\mathbf{q}$  で与えられる。以上の関係を用いることで、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、画像観測型 EMS 装置[1]を用い、入射電子エネルギー 1.2 keV において行った。本測定で用いた symmetric noncoplanar 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  $45^\circ$  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  $\phi$  を用いて、 $p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\phi/2))^2}$  で与えられる。

【理論計算】我々は、分子振動の影響を考慮した電子運動量分布が近似的に以下の式で表せることを示した[2]。

$$M_j(\mathbf{p}) = \rho_j(\mathbf{p}, \mathbf{0}) + \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | \rho_j(\mathbf{p}, Q_L \hat{\mathbf{q}}_L) - \rho_j(\mathbf{p}, \mathbf{0}) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle \quad (3)$$

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であり、 $\hat{\mathbf{q}}_L$  は基準座標方向の単位ベクトルを意味する。 $\rho_j(\mathbf{p}, \mathbf{Q})$  は核配置  $\mathbf{Q}$  における  $j$  番目の軌道の電子運動量分布であり、分子軌道  $\varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{Q})$  を用いて次式で与えられる。

$$\rho_j(\mathbf{p}; \mathbf{Q}) = \frac{1}{4\pi} S_j \int \left| (2\pi)^{-3/2} \int \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 d\Omega_p \quad (4)$$

式中の  $S_j$  は spectroscopic factor である。(3)式の右边第一項は平衡核配置 ( $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ ) における電

子運動量分布に対応しており、第二項が分子振動の寄与を表す。本研究では、B3LYP 関数を用いた DFT 計算により Kohn-Sham 軌道を求め、電子運動量分布を計算した。

**【結果と考察】** 実験より求めた  $1b_{3g}$  軌道の電子運動量分布と理論計算との比較を図 1 に示す。分子振動の影響を考慮しない従来の理論において、運動量原点( $p=0$ )における分布強度は、全空間にわたる電子軌道波動関数の積分の二乗振幅に比例する [3]。

$$\rho_j(p=0) \propto \left| \int \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (5)$$

このため、 $1b_{3g}$  軌道のように、全対称以外の対称性を有する分子軌道の運動量分布は、 $p=0$  において値を持ち得ない。実際、平衡配置を仮定した理論計算 (図中点線) は、予測通りの結果を与えている。

これに対し、測定結果は運動量原点近傍でかなり大きな強度を示しており、従来の理論では実験結果を説明できない。本結果は、分子振動にともなう  $1b_{3g}$  軌道波導関数の歪みが、電子運動量分布に顕著な影響を与えていることを強く示唆している。実際、分子振動の影響を考慮した理論計算 (図中実線) を行ったところ、低運動量領域で強度が大幅に増加し、実験を良く再現するようになった。

より詳細な解析から、 $1b_{3g}$  運動量分布に対する分子振動の影響には、 $\text{CH}_2$  非対称伸縮振動と  $\text{CH}_2$  面内変角振動が支配的に寄与していることがわかった。この結果は、軌道の対称性に関する次の考察により理解することができる。平衡配置における理論的な  $1b_{3g}$  軌道の 3 次元表示を図 2(a) に示す。本軌道は CH 結合性であり、等価な CH 結合間に分布した 4 つのローブにより構成されている。波動関数の符号が正のローブと負のローブとが相等しく存在するため、(5) 式の積分において正と負の領域間で打ち消しあいが生じ、 $p=0$  で強度がゼロとなる。ところが、 $\text{CH}_2$  非対称伸縮振動によって分子構造が歪むと、4 つの CH 結合は等価でなくなり、図 2(b) に示すように符号が正の領域と負の領域とで体積が異なるようになる。その結果、(5) 式の積分が有限な値となり、運動量原点での強度増加につながったものと解釈できる。同様の効果は、 $\text{CH}_2$  面内変角振動によっても生じる。以上の考察は、本研究で得られた実験結果を説明するだけでなく、どのような軌道の電子運動量分布において分子振動の影響が顕著に現れるかを予測する上での指針を与える。講演ではエチレンの他の軌道についても結果を示すとともに、分子軌道波動関数の核配置依存性に関して議論する予定である。

**【参考文献】** [1] M. Takahashi, N. Watanabe *et. al.*, J. Electron Spectrosc. **141**, 83 (2004).

[2] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, *submitted*.

[3] M. Takahashi, T. Saito, J. Hiraka, and Y. Udagawa, J. Phys. B **36** 2539 (2003).

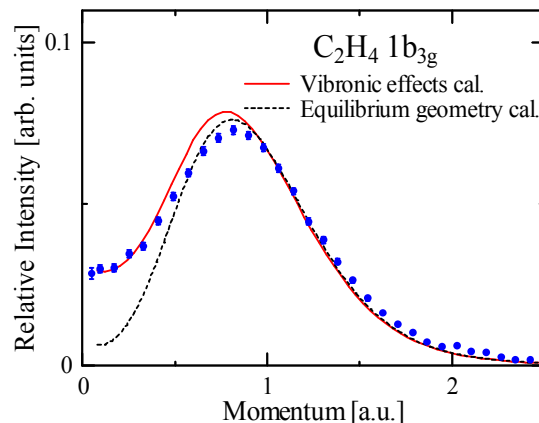


図 1 :  $1b_{3g}$  軌道の電子運動量分布

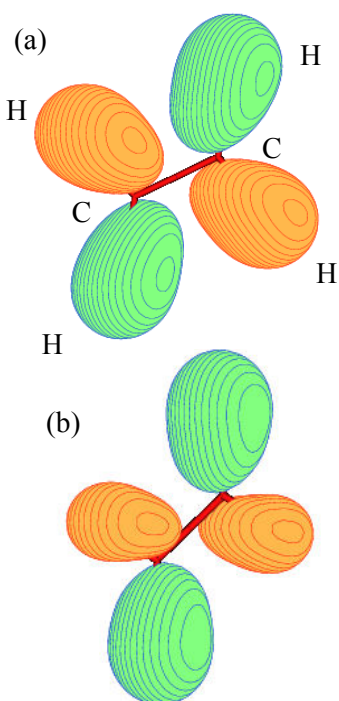


図 2 : (a) 平衡配置と (b)  $\text{CH}_2$  非対称伸縮振動で歪んだ核配置における理論的な  $1b_{3g}$  軌道