

## X線および電子線散乱を用いた分子内電子運動と 電子励起ダイナミクスの研究

(東北大・多元研) ○渡邊 昇

### X-ray and electron scattering studies on electronic structures and electronic excitation dynamics of molecules

(IMRAM, Tohoku University) ○Noboru Watanabe

**【序】**分子の性質の多くは、その内に存在する電子の運動によって強く支配されている。HOMO(最高被占有軌道)や LUMO(最低空軌道)といった個々の分子軌道の形が分子の反応性を決定づけることは、フロンティア軌道理論が端的に示すところであるし、また、クーロン斥力に起因した電子間の運動相関(電子相関)が様々な物性の発現にしばしば顕著な影響を与えることも知られている。分子の性質を論ずる上での電子運動の重要性から、その詳細な理解は分子科学における中心的課題となってきた。特に分光学的な手法に基づく電子状態研究は活発であり、数多の研究成果が報告されてきている。しかしながら、分子のエネルギー準位に関しては分光研究により膨大な知見が蓄積されてきたものの、個々の分子軌道の形状であるとか、電子相関の起源である電子同士の斥け合いといったことまで実験的に観測しようと思うと、励起エネルギーやイオン化エネルギーなどの“エネルギー”だけではなく何らかの実験パラメータの追加が必要となる。状態のエネルギー値だけでは、電子の分布やその運動相関までは分らないからである。ここで、分子との衝突によって X 線や高速電子が散乱される過程を考えてみる。すると、入射 X 線(電子線)から標的分子へのエネルギー移行に加えて散乱前後の運動量変化も生じるため、“エネルギー”だけでなく“運動量”までもが現象を規定するパラメータとなっていることに気づく。つまり、X 線や電子線の散乱実験によれば散乱断面積の運動量依存性という観点からも標的電子構造を論じることが可能になる。本発表では、運動量依存性を利用した分子の電子状態研究について、我々のこれまでの研究成果[1]の中から主に以下の三つのトピックスを取り上げ、紹介したい。

**【X線散乱を用いた電子相関の研究】**如何に電子相関の効果を十分に取り入れるかという問題は、現代の量子化学において最も重要な課題の一つとなっている。この目的のため、CI 法や多体摂動論、クラスター展開法といった多様な理論的手法が提案されてきた。しかし、そうした理論計算の評価は容易ではない。実験値の殆どは電子相関に鋭敏とはいえない一電子演算子の期待値であることから、実験による検証が難しいためである。電子相関を敏感に反映する物理量として、距離  $r_{12}$  離れた電子ペアの存在確率を表す電子二体分布関数  $P(r_{12})$  があげられる。実際の系では、電子間反発により近距離での電子ペアの割合が減少するのであるから、 $r_{12}$  の小さな領域で  $P(r_{12})$  が Hartree Fock 近似による計算値に比べ小さくなるという形で電子相関の効果が表れるだろう。X 線の弾性散乱と非弾性散乱の和である全散乱強度  $\sigma_{\text{ec}}(\mathbf{K})$  は、 $P(r_{12})$  とフーリエ変換により一義的關係づけられることが知られており、電子相関を実験的にみるという目的に適した物理

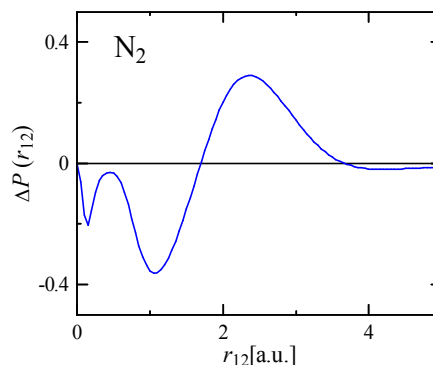


図 1. X 線散乱強度より導出した  $N_2$  のクーロン孔

量であることがわかる。

我々は X 線散乱実験に基づき、電子相関によって電子が互いに退け合う様子を直接観測する手法の確立を試みてきた。幾つかの基本的分子について X 線全散乱強度の正確な測定とその結果を用いた二体分布関数の決定に取り組み、クーロン反発によって電子の周囲で他の電子の存在確率が減少する領域(クーロン孔)の可視化に初めて成功した(図 1)[2]。さらに、標的分子へのエネルギー移行をともなう非弾性散乱過程のみを観測する方が、弾性散乱を分離しない場合に比べてより鋭敏な電子相関のプロブと成り得ることに着目し、放射光を利用した実験から様々な分子の X 線非弾性散乱断面積を決定してきた。実験に加え、理論的波動関数を用いて X 線散乱断面積を計算する手法を開発し、実測値と理論計算との比較などから電子相関を取り扱う様々な理論的手法の得損失等を明らかにしている。

**【高速電子衝突実験による分子軌道イメージング】** 分子軌道は、今や物質科学の広範な分野において基礎的概念となっている。その最大の理由は、反応性など分子の性質の多くが個々の分子軌道の形によって決まることであろう。分子軌道を実験的に観測する試みの一つに電子運動量分光(EMS)がある。高速電子衝撃イオン化で生じた散乱電子と電離電子のエネルギーと角度の相関関係を同時に計測する本分光法によれば、電子軌道を特定した上で、その運動量分布を得ることができる。

EMS を用いた研究の一例として、多中心干渉効果を利用して電子波動関数の位相を調べる試み[3]について紹介したい。CF<sub>4</sub> の非結合性軌道を対象とした EMS 実験により、原子核の位置情報が位相因子として波動関数に現れる運動量空間表示の特質に起因した干渉パターンを求め(図 2)、その振動周期が分子構造を反映することを実証した。さらに、こうした干渉パターンの観測により、分子軌道を構成する p 原子軌道の配向をプローブできることを明らかにすることで、より進んだ分子軌道イメージング法としての EMS の発展の方向性を示した。

**【電子遷移に与える分子振動の影響】** 分子振動と電子運動の相関、すなわち振電相互作用が、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。光学スペクトルに現れる禁制線の存在が、その端的な例といえよう。有名な Herzberg-Teller 展開によれば、振電相互作用の本質は分子振動を介した電子状態間のカップリングとして理解される。我々は、電子散乱断面積が標的分子の電子励起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、振電相互作用に起因した電子状態間のカップリングを視覚的にとらえる手法を新たに提案した[4]。本手法を用いることで、CF<sub>4</sub> において非対称伸縮振動を介した電子状態間のカップリングにより 3s Rydberg 遷移の強度が大幅に増大すること(図 3)を明らかにするなど、幾つかの基本的な分子の電子遷移において振電相互作用の寄与を調べている。

- 【参考文献】** [1] N. Watanabe, *Mol. Sci.* **7**, *in press*. [2] N. Watanabe *et al*, *Mol. Phys.* **102**, 649 (2004).  
[3] N. Watanabe, X. J. Chen, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201 (2012).  
[4] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011).

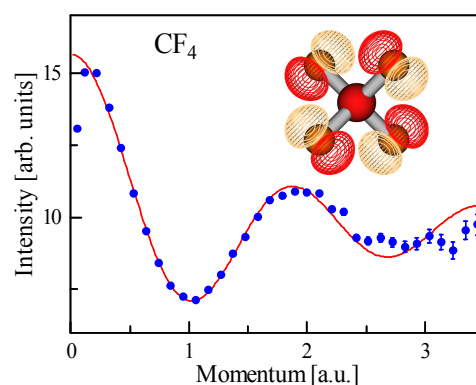


図 2. CF<sub>4</sub> の電子運動量分布より導出した多中心干渉パターン

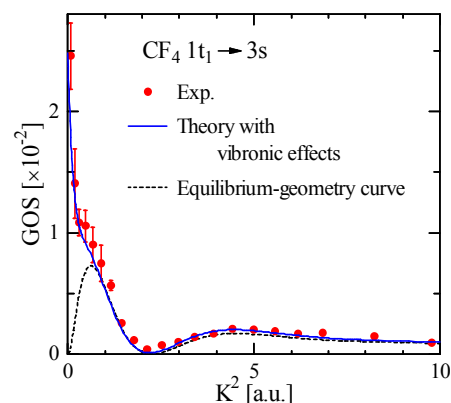


図 3. EELS 実験より求めた CF<sub>4</sub> の電子遷移に対する振電相互作用の寄与