

2P022

CO₂ の HOMO 軌道の電子運動量分布における干渉効果

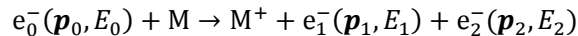
(東北大多元物質科学研究所) ○中島功雄、山崎優一、渡邊昇、高橋正彦

Interference effects in electron momentum profile of the highest occupied molecular orbital of CO₂

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○I. Nakajima, M. Yamazaki, N. Watanabe, and M. Takahashi

【序】 反応性など分子の化学的性質の多くは、最高被占軌道 (HOMO) や最低空軌道 (LUMO) など外側に大きく広がった分子軌道の形で決まる。そうした分子軌道の形そのものを運動量空間波動関数の二乗振幅として観測する手法が電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1]である。運動量空間では一般に、分子を構成する原子核は運動量原点に存在し、位置空間での分子構造の情報は運動量空間波動関数の位相因子によって与えられる。この位相因子の存在により、電子運動量空分布には bond oscillation と呼ばれる振動構造が現れることが理論的に予測されていた。我々は、CF₄ の非結合性軌道を対象とすることで bond oscillation を初めて観測し、単純な MO モデルに基づいて F 原子間距離と分子軌道の位相情報を抽出することに成功した[2]。そこで本研究では bond oscillation のより定量的な理解を目指し、CO₂ の 1π_g 軌道の電子運動量分布に含まれる bond oscillation の高精度測定を行った結果について報告する。

【実験】 EMS 実験では、高速入射電子e₀⁻の電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子e₁⁻と電離電子e₂⁻の運動量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ とエネルギー E_1, E_2 を同時計測する。



EMS が対象とする大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱では、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M⁺は傍観者として振舞う。従って、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、標的電子の束縛エネルギー E_{bind} と衝突前の運動量 \mathbf{p} が決定される。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0$$

以上の原理により EMS を用いて、標的電子の軌道毎の運動量分布を観測することが出来る。

実験は、我々が開発した高感度 2π型電子運動量分光装置[3]を使用し、 $E_0=1155$ eV において symmetric non-coplanar 配置で行った。この配置では、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内、エネルギーが相等しくかつ入射電子に対し共に 45° 方向に散乱されたもののみを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさ $|\mathbf{p}|$ は、検出二電子間の方位角差 $\Delta\phi$ を用いて

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{(\mathbf{p}_0 - \sqrt{2}\mathbf{p}_1)^2 + (\sqrt{2}\mathbf{p}_1 \sin(\Delta\phi/2))^2}$$
 で与えられる。

【理論計算】 歪曲波撃力近似 (DWIA) に基づく理論的な EMS 散乱断面積を計算した。このとき、B3LYP ポテンシャルによる密度汎関数法 (DFT) から求めた Kohn-Sham (KS) 軌道を用いた。また、基底関数には aug-cc-pVTZ を用いた。

【結果と考察】 図1は、 $\Delta\phi$ に対して積分したCO₂の電子束縛エネルギースペクトルの実験結果である。エネルギー分解能は2.6 eVであるが、 $1\pi_g$ 軌道からのイオン化遷移バンドはガウス関数を用いた波形分離により他のバンドと分離できることが見て取れる。そこで、 $1\pi_g$ バンドの波形分離を各 $\Delta\phi$ において行い、得られた遷移強度を p の関数としてプロットすることで、電子運動量分布を求めた。

図2はそうして得た $1\pi_g$ の電子運動量分布である。本実験では高感度2 π 型装置[3]を用いて測定を行ったため、先のCF₄の実験[2]と比較して、EMS断面積を高感度・高精度にかつ約2倍もの広い運動量領域に亘って実験結果が得られている。

CO₂の $1\pi_g$ 軌道は近似的にO2p軌道の線形結合で与えられ、この場合電子運動量分布は

$$\sigma_{\text{EMS}}(p) \propto |\phi_{2p}(p)|^2 [1 + C_0 j_0(pR) + C_2 j_2(pR)] \quad (1)$$

と表される[2]。式(1)中の[]内の干渉項はO原子間の距離 R_{OO} を変数として含む0次および2次の球ベッセル関数、 $j_0(pR_{\text{OO}})$ と $j_2(pR_{\text{OO}})$ 、により与えられる。ここで、O2p軌道をマイナスで結んだ $1\pi_g$ の係数 C_0 、 C_2 は共に-1で、プラスで結んだ $1\pi_u$ の C_0 、 C_2 は1であることに注意されたい。式(1)中の干渉項を露わにするため、図2の電子運動量分布をO原子の2p軌道に対する理論的電子運動量分布 $|\phi_{2p}(p)|^2$ で割った結果を図3に示す。図から、 $1\pi_g$ 軌道の干渉項は運動量原点でごく小さい値を取ることが見て取れる。このことは、運動量原点では $j_0=1$ 、 $j_2=0$ の値を持つことを考え合わせると、実験で対象とした $1\pi_g$ 軌道がO2p軌道をマイナスで結んだものであるとの波動関数の対称性に関する化学的考察を裏付けることが分かる。さらに、図の干渉項は、 $p \sim 1.3$ a.u.付近まで単調増加し、その振動構造は次第に減衰している様子が見て取れる。このことは、式(1)中の j_0 と j_2 がその振動構造を互いに打ち消し合う位相関係であることによる。こうした観測結果を、図中に併せて示した $1\pi_g$ 及び $1\pi_u$ 軌道に対して(1)式から求めた理論的干渉項が支持する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
 [2] N. Watanabe, X. Chen, M. Takahashi., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201(2012)
 [3] 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).

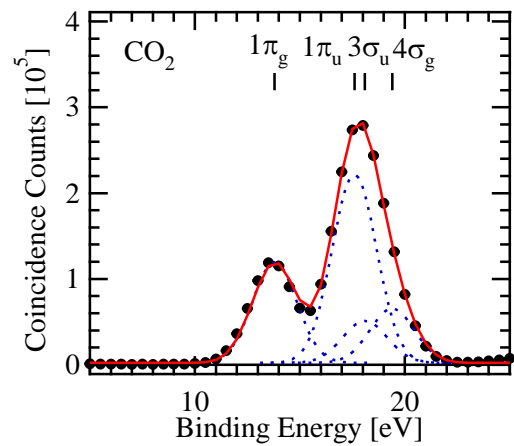


図1: CO₂の束縛エネルギースペクトル

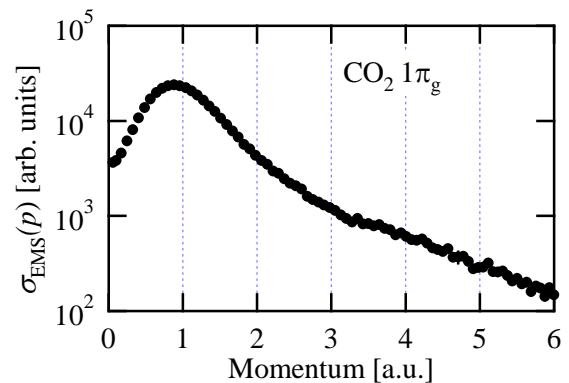


図2: CO₂の $1\pi_g$ 軌道の電子運動量分布

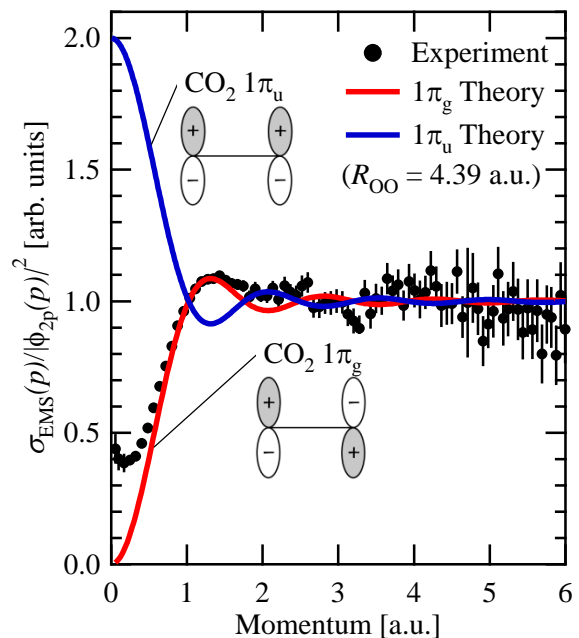


図3: CO₂の bond oscillation