

SF₆の電子運動量分布における干渉効果の研究

(東北大・多元研) ○渡邊 昇、山崎 優一、高橋 正彦

Interference effects in electron momentum density distributions of SF₆

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

【序】 フロンティア軌道理論が端的に示すように、反応性などの分子の性質の多くは特定の分子軌道の形状やその位相によって決まる。このため、分子が有する性質の起源を明らかにすべく、分子軌道そのものを観測しようという試みが以前よりなされてきた。中でも電子コンプトン散乱の発展形である電子運動量分光(EMS)は、40年以上もの歴史をもつ。電子衝撃イオン化で生じた二つの電子を同時計測する本分光によれば、位置空間とフーリエ変換の関係にある運動量空間において分子軌道を可視化できる。フーリエ変換の性質から位置空間でブロードに広がった軌道は運動量空間で局在するため、EMSは、化学反応を支配する、分子の外側に大きく広がった軌道に鋭敏であるという特徴をもつ。運動量空間において波動関数を観測するこうした利点により、EMSは分子の電子状態研究における強力かつユニークなツールとして長く利用されてきた。

運動量空間波動関数 $\psi(\mathbf{p})$ の有する更なる特色として、構成原子の位置情報を含む位相因子の存在が挙げられる。フーリエ変換で導入されたこの位相因子に起因した干渉効果により、電子運動量分布 $|\psi(\mathbf{p})|^2$ にはbond oscillation (BO)と呼ばれる振動構造が現れる。BOは分子の原子配置に加え、波動関数の位相をも反映した特徴的な干渉パターンを示す。このため、その振動構造を解析することで通常的手法では測定が困難な波動関数の位相に対しても実験的なアプローチが可能となり、分子軌道イメージング法としてのEMSの更なる飛躍が期待できる。しかしながら、BOの存在は古くから予測されていたものの、その測定はCF₄を対象とした最近の実験[1]で初めて実現されたものであり、BOの研究例[2, 3]は極めて少ない。そこで本研究では、BOを利用した分子軌道の位相決定法の確立に向けた基盤構築を目的に、SF₆の非結合性軌道を対象としたEMS実験を行った。実験より得られた運動量分布に基づき、分子軌道を構成するF 2p軌道の配向方向と干渉構造の関係について調べたので報告する。

【実験】 EMSは、高速電子衝撃イオン化で生成した散乱電子と電離電子のエネルギー E_1 , E_2 および運動量 \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 の相関を測定する実験手法である。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_{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。

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

ここで、 E_0 と \mathbf{p}_0 は入射電子のエネルギーと運動量を表す。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、以上の散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突とみなせ生成イオンは傍観者として振舞う。そのため、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} と大きさが等しく向きが反対である($\mathbf{p} = -\mathbf{q}$)。これらの関係を用いることで、特定の電子軌道に対する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[4]を用い、入射電子エネルギー1.2 keVで行った。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、入射電子ビーム軸に対してともに45°方向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 ϕ 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。

【結果と考察】 実験より得られた SF₆ の束縛エネルギースペクトルを図1に示す。1t₁ から 1t_{2g} までの5つの軌道は、F 2p 原子軌道より構成される非結合性の軌道である。これら非結合性軌道の寄与を抜き出すため、ガウス関数を用いた波形分離を行った。同様の波形分離を各 ϕ において実行し、軌道毎のイオン化強度を 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。

実験結果を解析するため、以下のモデルを導入する。本研究で対象とする非結合性軌道 $\psi(\mathbf{r})$ は、F 2p 原子軌道の線形結合として、次式で近似できる。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \sum_{i=1}^6 c_i \chi_{2p}(\mathbf{r}_i) \left[\sum_{m=-1}^1 a_{i,m} Y_{1,m}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] \quad (2)$$

式中の $\chi_{2p}(\mathbf{r}_i)$ は i 番目の F 原子に中心をおく 2p 軌道の動径成分であり、その方向は $l=1$ の球面調和関数 Y_{1m} にかかる係数 $a_{i,m}$ により規定される。ここで、(2)式のフーリエ変換より $\psi(\mathbf{p})$ を求め、電子運動量分布の表式を導出した。

$$\sigma_{EMS} \propto |\phi_{2p}(p)|^2 \left[1 + \sum_{j \neq k} \{ C_{jk}^0 j_0(pR_{jk}) + C_{jk}^2 j_2(pR_{jk}) \} \right] \quad (3)$$

(3)式が示すように、非結合性軌道の運動量分布は、2p 軌道の運動量分布 $|\phi_{2p}(p)|^2$ と干渉項の積で与えられる。なお、干渉項を構成する $j_0(pR_{jk})$ と $j_2(pR_{jk})$ は、それぞれ0次と2次の球ベッセル関数であり、 j 番目と k 番目の F 原子間の距離 R_{jk} を反映した振動構造を与える。

以上のモデルに基づき、電子運動量分布の実験値と $|\phi_{2p}(p)|^2$ の理論値との比から干渉項を求めた。例として、3e_g と 1t_{2g} 軌道の結果を図2に示す。図中の実線は、DFT 計算より求めた理論値である。図から、実験結果は明確な振動構造を示しており、BO の測定に成功したことが分かる。以上の結果は、理論計算とも矛盾がない。また、二つの軌道の干渉構造を比較すると、振動の周期は互いに類似であるものの、振動の位相は大きく異なっている。同様の傾向は他の非結合性軌道でも見られた。軌道形状に応じた振動構造の変化は、(3)式中の係数 C_{jk}^0 と C_{jk}^2 が 2p 軌道の配向方向に依存することに起因する[1]。講演では、測定より得られた干渉構造と分子軌道パターンとの関係について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe, X. Chen, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **108**, 173201 (2012)
- [2] Z. Zhang, X. Shan, T. Wang, E. Wang, and X.-J. Chen, Phys. Rev. Lett. **112**, 023204 (2014).
- [3] M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, and M. Takahashi, Phys. Rev. A **90**, 052711 (2014).
- [4] M. Takahashi *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen. **141**, 83 (2004).

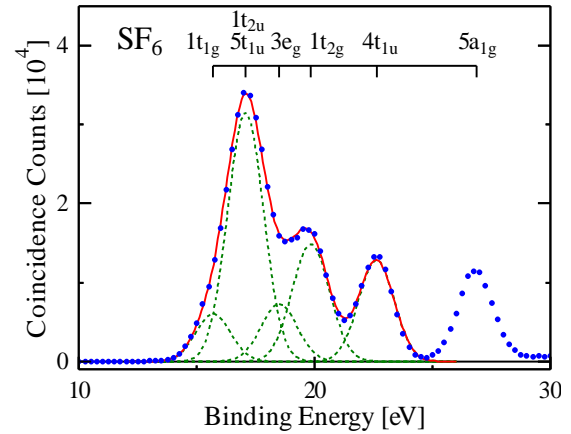


図1 : SF₆ の束縛エネルギースペクトル

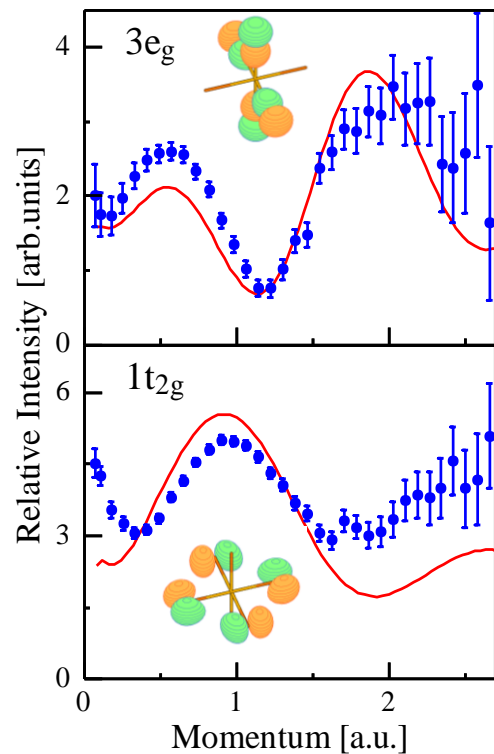


図2 : 3e_g と 1t_{2g} 軌道の bond oscillation