

2P017

CO₂、エチレン及びブタジエンのπ軌道の電子運動量分布の比較研究

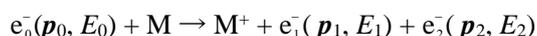
(東北大学多元物質科学研究所) ○中島功雄、山崎優一、渡邊昇、高橋正彦

A comparative study on electron momentum profiles of the π orbitals of CO₂, ethylene and 1,3-butadiene

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

【序】 温室効果ガスとしてよく知られている CO₂ は、地球上の炭素循環の重要な役割を担う [1] とともに、燃料の炭素源や合成原料としても利用されている。エチレンと 1,3-ブタジエンもまた、工業やバイオテクノロジーなどの分野で基本的かつ重要な化学物質である。単純なモデルで考えると、これら 3 つの分子の最高被占軌道 (HOMO) は、O 原子や C 原子上の 2p 原子軌道の線形結合からなる π 軌道で表せる。しかし HOMO の空間分布は反応性など分子の化学的性質の多くを支配しているため [2]、先に述べた理由から、これらの分子の HOMO の空間分布をより詳細に調べることは重要である。この目的のために本研究では上記 3 つの分子に対して電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [3,4] を行い、得られた各 HOMO の電子運動量分布を density oscillation 解析 [5-7] とフーリエ解析 [8] の 2 通りで解析した結果について報告する。

【実験】 EMS 実験では、高速入射電子 e_0^- の電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子 e_1^- と電離電子 e_2^- 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 [9] を使用し、 $E_0 \sim 1.2$ keV 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 $|\mathbf{p}| = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2))^2}$ で与えられる。

【結果と考察】 一例として以下にエチレンの EMS 実験および解析の結果を示す。図 1 は、 $\Delta\phi$ に対して積分したエチレン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およそ 2.7 eV であるが、HOMO である $1b_{3u}$ 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、 $1b_{3u}$ 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 $\sigma_{\text{EMS}}(p)$ 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。そうして得た $1b_{3u}$ の電子運動量分布を図2に示す。

エチレンの $1b_{3u}$ 軌道は近似的に $C2p$ 軌道の線形結合で与えられ、この場合 density oscillation $\sigma_{\text{EMS}}(p)/\sigma_{2p}(p)$ は

$$\sigma_{\text{EMS}}(p)/\sigma_{2p}(p) \propto [1 + C_0 j_0(pR_{\text{CC}}) + C_2 j_2(pR_{\text{CC}})] \quad (1)$$

と表される[5]。ここで、 R_{CC} はC原子間の距離、 $j_0(pR_{\text{CC}})$ と $j_2(pR_{\text{CC}})$ は0次および2次の球ベッセル関数である。また、係数 C_0 、 C_2 は $C2p$ 軌道をプラスで結んだ $1b_{3u}$ の場合共に+1で、 $C2p$ 軌道をマイナスで結んだ軌道の場合-1であることに注意されたい。式(1)の density oscillation を調べるため、図2の電子運動量分布 $\sigma_{\text{EMS}}(p)$ をC原子の $2p$ 軌道に対する理論的電子運動量分布 $\sigma_{2p}(p) \propto |\phi_{2p}(p)|^2$ で割った結果を図3に示す。図から、 $1b_{3u}$ 軌道の density oscillation は運動量原点で最大値を取ることが見て取れる。これは、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 $1b_{3u}$ 軌道が $C2p$ 軌道をプラスで結んだものであることが明らかである。こうした観測結果を、図中に併せて示した(1)式の理論的干渉項が支持する。さらに電子運動量分布のフーリエ解析からは、位相に関して同様の結果が得られるのみならず、分子軌道の空間分布に関して上記の単純なモデル以上の情報が得られると期待される。ポスターセッションでは、これらの解析を3つの分子に対して行った結果を比較し、各分子軌道の空間分布について議論を行う。

【参考文献】

- [1] 例えば, Carbon Dioxide and Organometallics, edited by X.-B. Lu (Springer, New York, 2016).
- [2] K. Fukui, Science **218**, 747 (1982).
- [3] E. Weigold and I. E. McCarthy, Electron Momentum Spectroscopy (Kluwer/Plenum, New York, 1999)
- [4] M. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **82**, 751 (2009).
- [5] N. Watanabe, X.-J. Chen, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **108**, 173201 (2012).
- [6] M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, and M. Takahashi, Phys. Rev. A **90**, 052711 (2014).
- [7] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **209**, 78 (2016).
- [8] J. A. Tossell, J. H. Moore, M. A. Coplan, G. Stefani, and R. Camilloni, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7416 (1982).
- [9] 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).

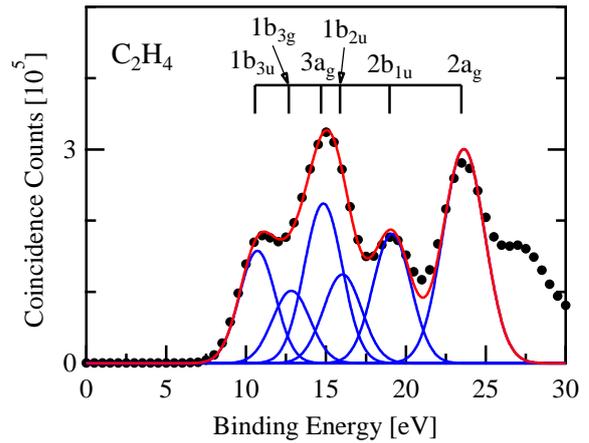


図1. エチレンの束縛エネルギースペクトル

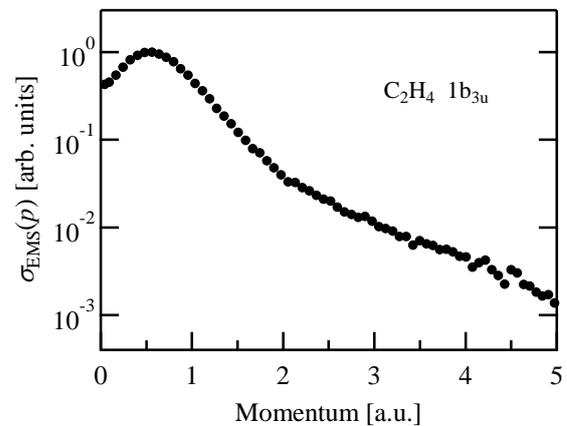


図2. エチレンの $1b_{3u}$ 軌道の電子運動量分布

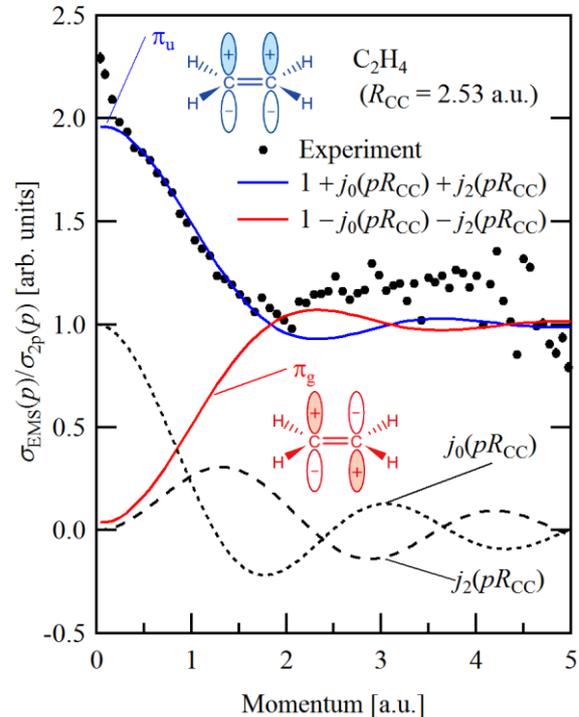


図3: $1b_{3u}$ 軌道の density oscillation