

蟻酸メチル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

○佐藤公洋, 渡邊昇, 山崎優一, 高橋正彦

Vibrational effects on electron momentum distributions of methyl formate

○Kimihiro Sato, Noboru Watanabe, Masakazu Yamazaki, and Masahiko Takahashi
IMRAM, Tohoku University, Japan

【Abstract】 We report an electron momentum spectroscopy study of vibrational effects on the electron momentum distributions for the outer valence orbitals of methyl formate. The symmetric non-coplanar ($e, 2e$) experiment has been conducted at an incident electron energy of 1.2 keV. Furthermore, a theoretical calculation of the electron momentum distributions with vibrational effects being involved has been carried out using the harmonic analytical quantum mechanical approach. Comparisons between experiment and theory have shown that ground state nuclear dynamics appreciably affects the momentum profiles of the $\{13a' + 3a''\}$ and $2a''$ orbitals. Further analysis has revealed that the change in the $2a''$ momentum profile is mainly due to the ν_{13} , ν_{14} and ν_{16} vibrational modes.

【序】 分子振動と電子運動との相関である振電相互作用が、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。双極子遷移禁制な電子励起が光吸収スペクトルに現れる場合のあることが、その端的な例として挙げられる。禁制線の出現は分子振動に伴う電子波動関数の歪みにより、電子励起のキャラクターが変化した結果として理解することができる。さらに本相互作用は、双極子モーメントや分極率などの分子の基本的な物理量にも影響を与えることが知られており、多くの研究者の興味を集めてきた。我々は、運動量空間において分子軌道を可視化する電子運動量分光 (EMS) を用いて核変位に応じた電子波動関数の歪みそのものを実験的にとらえることで、振電相互作用が分子物性に与える影響を明らかにすることを目指した研究を展開してきた[1, 2]。その一環として、本研究では、特定の官能基に局在した基準振動モードが分子全体に非局在化した分子軌道の形状に与える影響を明らかにすべく、 CH_3 基を有する蟻酸メチル分子を対象に EMS 実験を行ったので報告する。

【実験・理論計算】 EMS 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を同時計測する実験手法である。散乱前後のエネルギー保存則より標的電子のイオン化エネルギーが、また運動量保存則より標的電子がイオン化以前に有していた運動量 p が決定される。EMS 断面積は標的電子が属していた軌道の運動量分布に比例するため、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個々の分子軌道を可視化できる。実験は、画像観測型 EMS 装置[3]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 non-coplanar 配置では、電子衝撃イオン化で生成した放出二電子のうち、エネルギーが相等しく、入射電子ビーム軸に対し 45° 方向に放出されたものを同時計測する。エネルギー分解能 1.7 eV の測定条件において一ヶ月にわたる積算実験を行い、測定結果を得た。

実験と比較するために理論計算を行った。我々のグループで開発した Harmonic Analytical Quantum Mechanical (HAQM)法[1]によれば、分子振動の影響を考慮した電子運動量分布は以下の式で近似される。

$$M_j(p) = \rho_j(p, \mathbf{0}) + \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | \rho_j(p, Q_L \hat{q}_L) - \rho_j(p, \mathbf{0}) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle \quad (1)$$

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{q}_L は基準座標方向の単位ベクトルを意味する。 $\rho_j(p, \mathbf{Q})$ 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る。(1)式の右辺第一項は平衡核配置($\mathbf{Q}=\mathbf{0}$)における電子運動量分布であり、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・考察】 結果の一例として、実験より求めた $2a''$ 軌道の電子運動量分布と理論計算との比較を Fig. 1 に示す。平衡核配置を仮定した理論計算は低運動量領域で強度をかなり低く見積もっており、測定結果を説明できない。これに対し、HAQM 法を用いて分子振動の影響を考慮すると、結果は大幅に改善されて実験を良く再現するようになった。以上の結果は、分子振動にともなう $2a''$ 軌道の歪みを、電子運動量分布の変化として実験的にとらえたことを意味している。

本研究で用いた HAQM 法によれば、分子振動の影響は個々の基準振動の寄与の足し合わせとして与えられるため、それらを個別に検証できる。解析の結果、 v_{13} , v_{14} および v_{16} の三つのモードが電子運動量分布の変化へ支配的に関与していることが明らかとなった。なかでもその寄与が最大であった v_{14} モードが分子軌道形状に与える影響について考察する。Fig. 2(a) に示す平衡核配置の理論波動関数から見て取れるように、 $2a''$ 軌道はメチル基と C=O 結合領域に非局在化しており、 C_s 対称性の鏡映面において節面をもつ。 v_{14} は、メチル基を構成する H 原子の一つ (H_A) が鏡映面と垂直方向に変位するとともに、面外にある二つの H 原子 (H_B と H_C) が小さくねじれ運動する基準モードである。その基準座標に沿って分子を歪めて計算した $2a''$ 軌道を、Fig. 2(b) に示す。メチル基近傍に局在した電子分布だけでなく、核変位が殆ど生じない C=O 結合領域にも顕著な影響が現れており、分子全体にわたる軌道の変形が電子運動量分布に大きな変化を与えたものと考えられる。以上の結果は、特定の官能基を構成する原子核の微小変位が、その官能基とは距離的に離れた電子分布にも顕著な影響を与える場合があり、その効果が電子運動量分布に大きな変化を与えることを示している。発表では他の軌道についても結果を示し、電子波動関数に対する分子振動の影響について議論する。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **137**, 114301 (2012); **141**, 244314 (2014).
 [2] F. Morini, N. Watanabe, M. Kojima, M.S. Deleuze, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **143**, 134309 (2015).
 [3] M. Takahashi, N. Watanabe et. al, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).

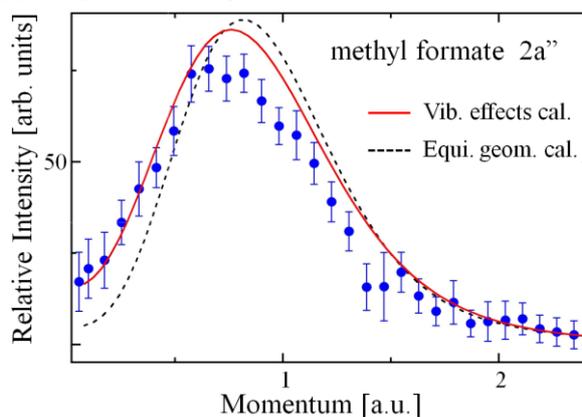


Fig. 1. Momentum profile of the $2a''$ orbital of methyl formate.

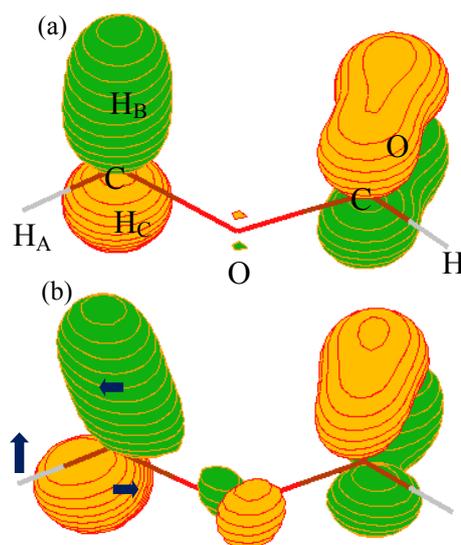


Fig. 2. Theoretical electron density distribution of the $2a''$ orbital.