

ホルムアミドの電子運動量分光： 大振幅振動の分子軌道形状への影響と高温実験への展開

東北大多元研

○佐藤公洋，渡邊昇，高橋正彦

Electron momentum spectroscopy of formamide: effects of large-amplitude vibrations on molecular orbital patterns and an attempt to high-temperature experiments

○Kimihiko Sato, Noboru Watanabe, 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 formamide. The symmetric non-coplanar (e , $2e$) experiment has been conducted at an incident electron energy of 1.2keV. Furthermore, a theoretical calculation of the electron momentum distributions with vibrational effects being involved has been carried out. Comparisons between experiment and theory have shown that ground state nuclear dynamics appreciably affects the momentum profiles of the $\{10a'+2a''\}$ and $8a'$ orbitals. Further analysis has revealed that the change in the $\{10a'+2a''\}$ momentum profile is mainly due to the ν_3 , ν_6 , ν_{10} , ν_{11} and ν_{12} vibrational modes. We also discuss expected temperature effect on the electron momentum distribution due to excitation of the ν_{12} low-frequency mode at high temperature.

【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。光学スペクトルに現れる禁制線の存在は、その一例である。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される。さらに振電相互作用は振動状態に強く依存することから、その影響は分子の多くが振動励起しているプラズマ中や上層大気中などの高温環境下における反応を理解する上での鍵ともなっている。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てきた。室温下の分子を対象としたこれまでの研究から、ゼロ点振動でさえ分子軌道形状へ大きな影響を与える場合があることを見出している[1,2]。これを踏まえ、振電相互作用効果がより顕著となる高温下の振動励起分子に研究対象を広げることで、分子物性が示す温度依存性の起源解明を目指した研究への展開を現在試みている。このような状況の下、本研究では高温条件での実験に先立ち、温度上昇に伴う効率的な励起が期待される大振幅振動モードを有するホルムアミドを対象に EMS 実験を行った。 NH_2 wagging 大振幅振動の影響を調べるとともに、高温実験で期待される温度効果について考察したので報告する。

【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。実験には画像観測型 EMS 装置[3]を用い、入射電子エネルギー1.2keV、エネルギー分解能 1.7eV の測定条件において積算実験を行うことで、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。ホルムアミドの持つ 12 個の基準振動モードのうち、NH₂ wagging 大振幅振動 (ν_{12} モード) については、NH₂ wagging 角に対する存在確率[4]を用いた加重平均をとることで、その影響を計算した。それ以外の振動モードの寄与は、我々のグループで開発した Harmonic Analytical Quantum Mechanical (HAQM) 法 [1]に基づき見積もった。HAQM 法では、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。電子運動量分布の計算には、DFT 法で求めた Kohn-Sham 軌道を用いた。

【結果・考察】 結果の一例として、実験より求めた $\{10a'+2a''\}$ 軌道の電子運動量分布と理論計算の比較を 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、分子振動の影響を考慮すると結果は大幅に改善された。以上の結果は、分子振動にともなう $\{10a'+2a''\}$ 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。

本研究で用いた理論計算法によれば、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、 ν_3 , ν_6 , ν_{10} , ν_{11} および ν_{12} モードが $\{10a'+2a''\}$ 軌道の電子運動量分布の変化に大きく関与していることがわかった。なかでも、NH₂ wagging 型の大振幅振動である ν_{12} モードの影響が最大であり、この結果は本モードの寄与のみを調べた Miao 等の研究[4]とも矛盾がない。

次に、 $10a'$ と $2a''$ 軌道のうち、電子運動量分布に対する分子振動の影響がより顕著な $10a'$ 軌道へ焦点を絞り、 ν_{12} 振動がその分子軌道形状に与える影響について考察する。平衡核配置である平面構造での理論波動関数を Fig. 2(a) に、また、NH₂ wagging 角を 46°傾けた構造で計算した波動関数を Fig. 2(b) に示す。 ν_{12} 振動によりアミノ基の H 原子が分子面外に変位した結果、その近傍の電子分布が広がり、結果として低運動量領域の強度分布が増加したものと考えられる。

発表では、上記解析結果に基づき見積もった温度効果についても議論するとともに、振動励起分子を対象とする EMS 実験に向けた高温分子ビーム源の開発状況についても報告する。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **137**, 114304 (2012); *ibid.*, **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).
 [4] Y. R. Miao, J. K. Deng, and C. G. Ning, *J. Chem. Phys.* **136**, 124302 (2012).

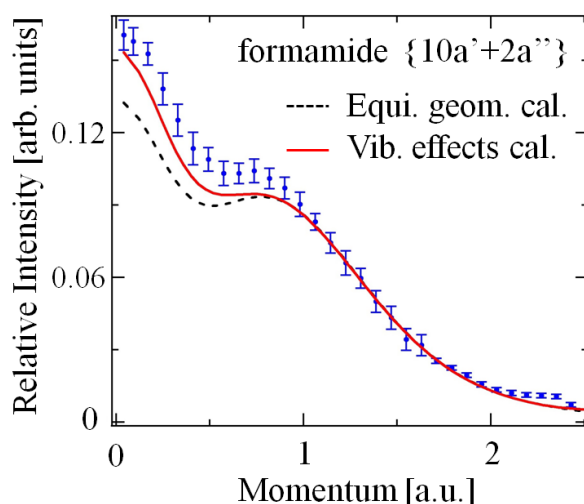


Fig. 1. Momentum profile of the $\{10a'+2a''\}$ orbital of formamide.

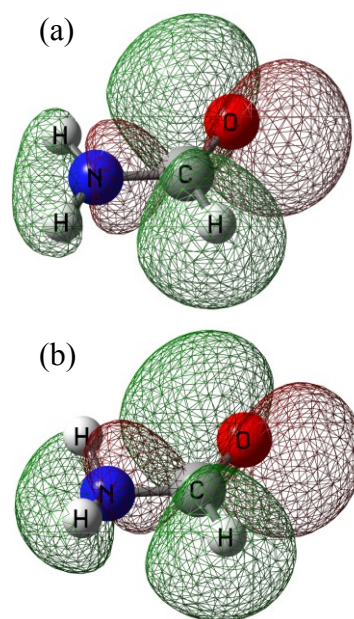


Fig. 2. Theoretical electron density distribution of the $10a'$ orbital.