

3P065 速度分解ペニングイオン化電子分光法に基づく分子軌道の空間分布の決定

(東北大院理) 山崎優一, 前田理, 大野公一

【序】

分子の波動関数や分子軌道の形状を実験的に決定することができるかどうかは興味深い課題である。励起原子との衝突を利用したペニングイオン化電子スペクトル (PIES) のバンド強度や ($e, 2e$) 電子分光で観測される電子運動量分布には、分子軌道 (MO) の電子密度分布が直接的に反映されると解釈され、実験によって分子軌道の空間分布に関する情報が得られると期待されてきた。以来 20 年以上にわたり、ZEKE 分光なども加わり主に電子分光法を用いた試みがなされているものの、分子軌道の電子密度分布を実験によって決めるには至っていない。He*(2^3S)原子によるペニングイオン化反応では、He 1s 軌道と標的分子軌道の重なり程度が反応性を支配するため、衝突エネルギーを変化させると、電子が抜ける分子軌道の広がる領域での局所的な相互作用の性質に従って PIES のバンド強度が変化する。よって、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) は、異方的相互作用のもとで分子のどの部分にどのような分子軌道が広がっているかという情報を与える。本研究では、速度分解ペニングイオン化電子分光により得られる CEDPICS を古典トラジェクトリ計算が再現するように分子軌道関数の最適化を行い、実験により得られた MO について報告する。

【方法】

部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 $\sigma^{(i)}(E_c)$ は古典トラジェクトリ計算によって求めた。一酸化炭素 (CO) と He*(2^3S)原子の衝突の軌跡を決定する相互作用ポテンシャル面 V^* に関しては、以前に実測 CEDPICS に対して最適化されたものを用いた[1]。特定の初期衝突エネルギーに対し、約 5000 通りの衝突径数 b における部分イオン化確率 $P^{(i)}$ を計算し、部分イオン化断面積を $s^{(i)} = 2p \int b P^{(i)} db$ により評価した。 $P^{(i)}$ は He 1s 軌道 χ_{1s} と電子が抜ける標的分子軌道 $\phi^{(i)}$ の重なり積分の二乗に比例する量 ($k^{(i)} \left| \langle c_{1s} | f^{(i)} \rangle \right|^2$) をトラジェクトリの各点について積算して求めた。以上の手続きの中で、 $\phi^{(i)}$ を未知関数として、トラジェクトリ計算による CEDPICS と実測 CEDPICS が良く一致するように非線形最小自乗法によりパラメータの調節を行った。 $\phi^{(i)}$ は最小基底 (STO-6G) で展開し、展開係数と基底関数の指数をパラメータとして実測 CEDPICS に対し最適化を行った。

【結果・考察】

図 1 は、He*(2^3S)による PIES に観測される CO 分子のイオン化状態 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, および $B^2\Sigma^+$) に対応する MO (5σ , 1π , および 4σ) の電子密度等高線図を示す。実測 CEDPICS に対して最適化された PIES-MO を、理論計算で得られる SCF-MO の電子密度分布と比較して示した。SCF-MO については、PIES-MO と同じレベルの基底関数 STO-6G によるもの (SCF-MO/MINIMAL) と、より大きな 6-311+G*基底によるもの (SCF-MO/6-311+G*) を示した。PIES-MO は SCF-MO/MINIMAL に比べて、分子の外側に広がった電子密度分布を持っている。このとき STO の軌道指数が、炭素原子については 1.72 au^{-1} から 1.39 au^{-1} へ、酸素原子については 2.25 au^{-1} から 1.73 au^{-1} へと減少することで効率的に MO が広がっていることが分かった。PIES-MO の分子の外側に広がった部分は SCF-MO/6-311+G*の電子密度分布に非常

に似ており、PIES-MO は 6-311+G*より圧倒的に少ないパラメータで分子の遠方での電子密度分布を良く記述できていると考えられる。

図2には各MOの電子密度の動径依存性を示す。距離はCO分子の重心からとり、方向はイオン化に重要な方向として5σ軌道についてはC原子側の分子軸方向、1π軌道については分子軸に垂直な方向、および4σ軌道についてはO原子側の分子軸方向を示した。He*(2³S)によるペニングイオン化反応において、イオン化に有効な距離は約2.5~3.5 の範囲である。この領域において、PIES-MO と SCF-MO/6-311+G*の減衰特性はほぼ一致している。一方、SCF-MO/MINIMAL はCOの重心から離れるにつれ電子密度が急激に減衰している。このため、SCF-MO/MINIMALをそのまま用いた計算ではイオン化断面積を過小評価するのみならずその衝突エネルギー依存性を過大評価して、実験結果を再現できなかった。

以上の結果は実測 CEDPICS がイオン化される MO の電子密度分布を顕著に反映することを示し、CEDPICS の実験結果から MO の空間的な広がりに関する情報が得られる可能性を示唆している。SCF 計算におけるエネルギー変分においては一般に、原子核近傍での電子密度が最適化に大きく関与している。一方、ペニングイオン化においては、分子の外側の電子密度が最適化に重要な寄与を示す結果となった。なお、今回の結果により既知の V^* についてペニングイオン化反応に最適な MO の解が確認されたため、CEDPICS が V^* と MO を同時に求めうるかの検討を現在進めている。

【参考文献】

[1] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 311.

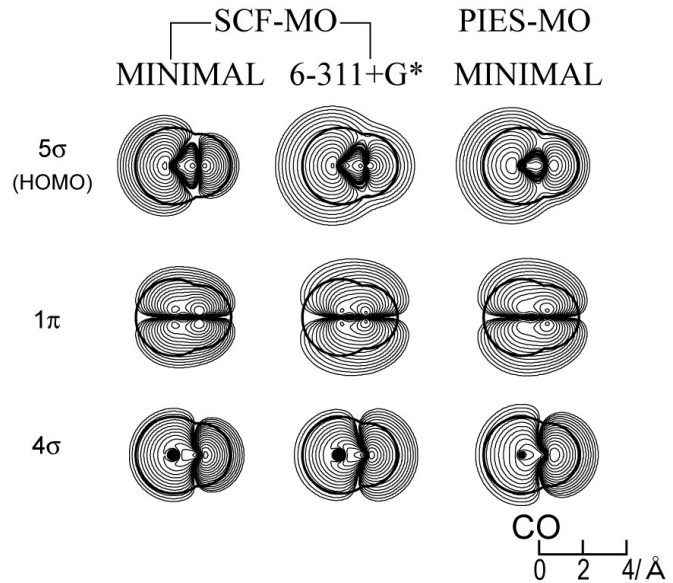


図1 COの三つのイオン化状態に対応する分子軌道の電子密度等高線図

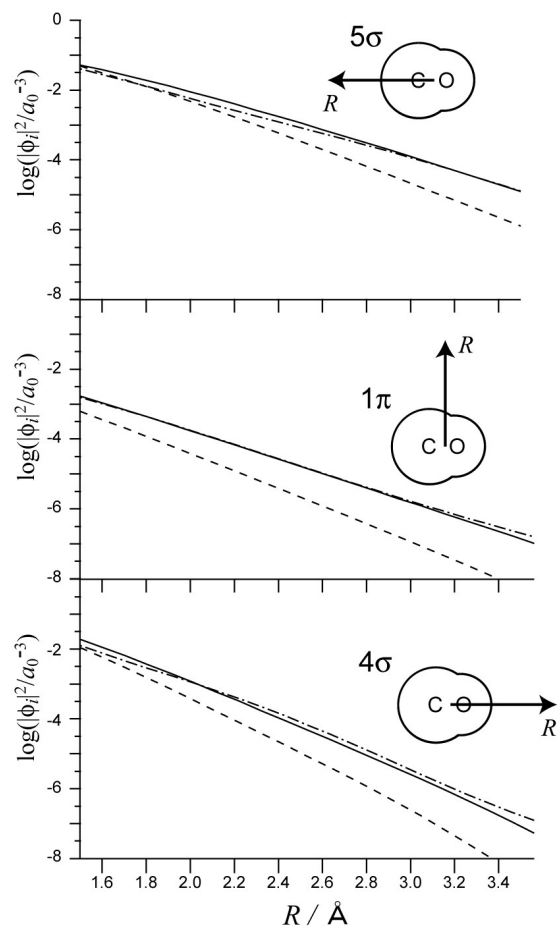


図2 CO分子軌道の電子密度の距離依存性。実線はPIES-MO、点線はSCF-MO/MINIMAL、および鎖線はSCF-MO/6-311+G*を表す。