

励起原子衝突実験に基づくイオン化電子軌道の電子密度分布

(東北大院理) ○山崎優一, 堀尾琢哉, 岸本直樹, 大野公一

【序】1 電子軌道関数は分子の諸性質を理解・予測する上で重要な役割を果たしてきたが、そのような電子軌道の形状を実験的に直接「見る」試みが近年急速になされはじめている。例えば電子運動量分光法[1]や高分解能レーザー光電子分光[2]による Dyson 軌道形状の最適化や、強レーザー場を用いた高次高調波分光による最高被占軌道の画像化[3]など、電子および光によるイオン化過程を利用して気相分子の 1 電子軌道関数を実験的に観測できる可能性が示されている。一方、準安定励起ヘリウム原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と分子との衝突によるペニングイオン化反応 (PI) に関しては、分子表面の外側に分布する電子が分子軌道の反応性を支配することが知られている[4]。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との接触限界として定められる分子表面 (相互作用ポテンシャル面) は衝突エネルギーに依存して変化するため、分子軌道ごとの部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) には、分子表面の変化に伴う各イオン化電子軌道の電子密度変化が反映される。特に PI は分子の中心から離れた領域における軌道電子密度分布に敏感であるため、分子間相互作用や電子相関効果について重要な知見を与えることが期待される。本研究では、古典トラジェクトリ計算を用いて実測 CEDPICS から PI に対するイオン化電子軌道 (PI-MO) の電子密度分布を最適化することを試みた。

【方法】本研究では広い衝突エネルギー範囲で CEDPICS の実測データを得るために、 He^* ビーム源の液体窒素による冷却[5]を行った。CEDPICS には、イオン化する分子軌道と相互作用ポテンシャルの両者の情報が含まれている。古典トラジェクトリ計算によって CEDPICS を得るため、5000 通りの衝突径数 b についてイオン化確率 $P^{(i)}(b)$ を求め、 $\sigma^{(i)}(E_c) = 2\pi \int b P^{(i)}(b; E_c) db$ により評価される部分イオン化断面積を様々な初期衝突エネルギー E_c について計算した。 $P^{(i)}(b; E_c)$ は、トラジェクトリの各点で評価されるイオン化幅をトラジェクトリ全体にわたって積算することで求めた。各点でのイオン化幅は $\text{He } 1s$ 軌道 χ_{1s} とイオン化する分子軌道 $\phi^{(i)}$ の重なり積分の二乗に比例する量 $(k^{(i)} \langle \chi_{1s} | \phi^{(i)} \rangle)^2$ として計算した。以上の手続きの中で、一電子軌道関数 $\phi^{(i)}$ および衝突を支配する相互作用ポテンシャル関数 V^* にパラメータを導入し、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ってパラメータの最適化を行った。 N_2 と CO について $\phi^{(i)}$ を STO で展開し、展開係数と軌道指数をパラメータとした。本研究では、最小基底関数 (Min) で構成される $\phi^{(i)}$ を PI-MO/Min、二倍原子価基底関数 (DZ) で構成される $\phi^{(i)}$ を PI-MO/DZ として、得られる 1 電子軌道の形状について比較を行った。相互作用ポテンシャル V^* の最適化にはモデルポテンシャルの指数関数補正法[6]を用いた。

【結果と考察】図 1 に $\text{N}_2 + \text{He}^*(2^3\text{S})$ の CEDPICS の実験および計算結果を示す。トラジェクトリ計算に用いる分子軌道関数の違いにより、点線が SCF-MO/Min、破線が PI-MO/Min および実線が PI-MO/DZ を用いたときの計算結果に対応する。SCF-MO/Min を用いた場合には、生成するすべてのイオン化状態 ($X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, および $B^2\Sigma_u^+$) に対して衝突エネルギー依存性を過大評価しており、実験結果を再現できていない。今回、 $E_c = 90 \sim 300 \text{ meV}$ の実験データに対しては PI-MO/Min による最適化を、より広範な $E_c = 20 \sim 300 \text{ meV}$ の実験データに対しては PI-MO/DZ による最適化を行った。PI-MO/Min および PI-MO/DZ のいずれも $E_c = 90 \sim 300 \text{ meV}$ の範囲では実験結果を良好に再

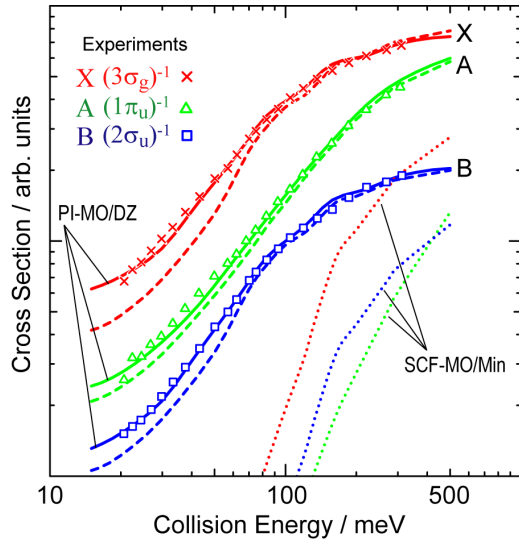


図1 $N_2+He^*(2^3S)$ CEDPICS の実験および計算結果

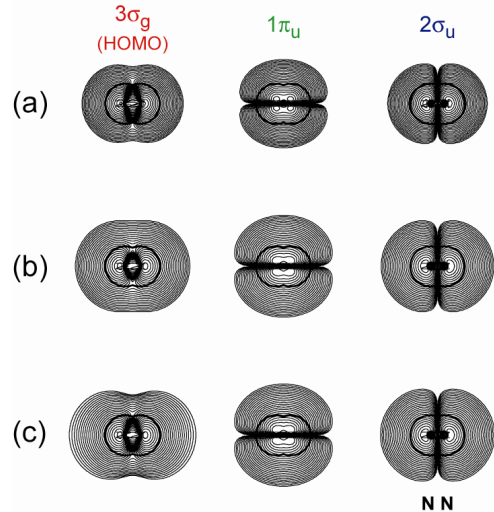


図2 N_2 の(a) SCF-MO/Min, (b) PI-MO/Min, および(c) PI-MO/DZ の電子密度等高線図

現しているが、PI-MO/Min では低 E_c 領域においてイオン化断面積をやや過小評価している。

図2には N_2 の(a) SCF-MO/Min と、CEDPCIS によって最適化されたイオン化軌道(b) PI-MO/Min および(c) PI-MO/DZ の電子密度等高線図を示す。SCF-MO/Min と PI-MO/Min では電子密度の広がりが大きく異なっていることが分かる。これは、PI では分子から離れた領域での電子密度分布が重要であることを明瞭に示している。より低い E_c 領域の実測データにより、PI-MO はより外側へと電子雲の広がりを持つことが特に最高被占軌道 (HOMO) について得られた。

図3には $CO+He^*(2^3S)$ の CEDPICS の実験結果および計算結果を示す。計算結果は、SCF-MO/Min を用いた場合 (点線) と PI-MO/Min を用いた場合 (破線) とで比較している。CO の場合においても、SCF-MO/Min では実測 CEDPICS を再現することはできなかった。PI-MO/Min は分子の外側へより大きく広がることで実験結果を良好に再現している。しかし、今回得られた $E_c < 70$ meV の領域で計算結果が実測とずれ始めているのが分かる。 $N_2+He^*(2^3S)$ の結果から低 E_c 領域の実測データの有用性が示されたため、CO についても PI-MO/DZ の最適化を行う予定である。

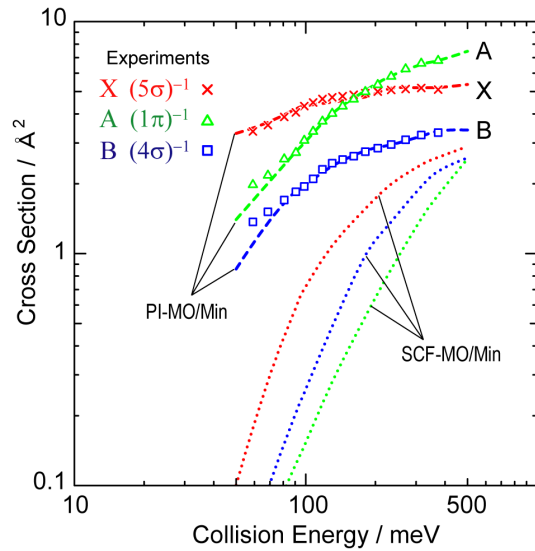


図3 $CO+He^*(2^3S)$ CEDPICS の実験および計算結果

【参考文献】

- [1] R. J. F. Nicholson, I. E. McCarthy, W. Weyrich, *J. Phys. B* **32** (1999) 3873.
- [2] M. S. Ford, K. Müller-Dethlefs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 23.
- [3] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, *Nature* **432** (2004) 867.
- [4] K. Ohno, H. Mutoh, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4555.
- [5] T. Horio, T. Hatamoto, N. Kishimoto, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **397** (2004) 242.
- [6] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, Koichi Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **355** (2002) 311.