

## 配向分子の電子エネルギー損失分光による励起分子の電子状態の研究

Study on electronic states of excited molecules by means of molecular frame electron energy loss spectroscopy

代表研究者 東北大学 渡邊 昇 Tohoku University Noboru Watanabe

We have performed an angle-resolved electron energy loss spectroscopy (EELS) study on valence-shell electronic excitations in molecules. Experimentally, momentum-transfer-dependent generalized oscillator strengths (GOSs) or GOS profiles for  $\text{CF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CO}_2$  were derived from EELS spectra measured over a wide energy-loss and momentum transfer region. Theoretically, we have developed a method to calculate GOS profiles using wave functions at the equation-of-motion coupled cluster singles and doubles level. Generally good agreements have been found between experiment and theory, demonstrating that our experimental and theoretical procedures provide a powerful means to achieve rigorous assignments of spectral features. To get a more solid basis for the reliable spectroscopic use of the EELS technique, vibronic coupling effects on GOS have been examined. Vibronic coupling has been found to play prominent roles in the  $1t_1 \rightarrow 3s$  transition of  $\text{CF}_4$  and the  $\text{C}^1\Pi$  transition of  $\text{N}_2\text{O}$ . We have also investigated multi-center interference effects on electron impact excitation processes, which directly reflect the phase of molecular orbitals, and demonstrated that interference features certainly exist in the GOS profiles for 3s Rydberg transitions of  $\text{CF}_4$ . Moreover, we have been constructing an apparatus to detect the scattered-electron and fragment ion in coincidence to achieve EELS experiments for fixed-in-space molecules.

### 研究目的

プラズマ中や大気中における化学反応の微視的な理解は、現代化学における中心課題の一つである。そうした反応の多くは、荷電粒子や光と分子との衝突による分子内電子の励起が引き金となる。電子エネルギー損失分光 (EELS) は、こうした化学反応の出発点と位置づけられる電子励起状態をプローブする実験手法として広く用いられてきた。本分光では、高速電子線を標的分子に照射し、非弾性散乱された電子の強度分布をエネルギー損失と標的への運動量移行  $K$  の関数として測定する。光吸収などの光学的な手法ではアプローチの困難な光学遷移禁制な励起状態についても調べるのが可能な上、個々の電子励起に対する散乱強度の  $K$  依存性を測定することで、遷移に関与する電子軌道の対称性や空間的広がりなど、標的電子状態に関して豊富な情報

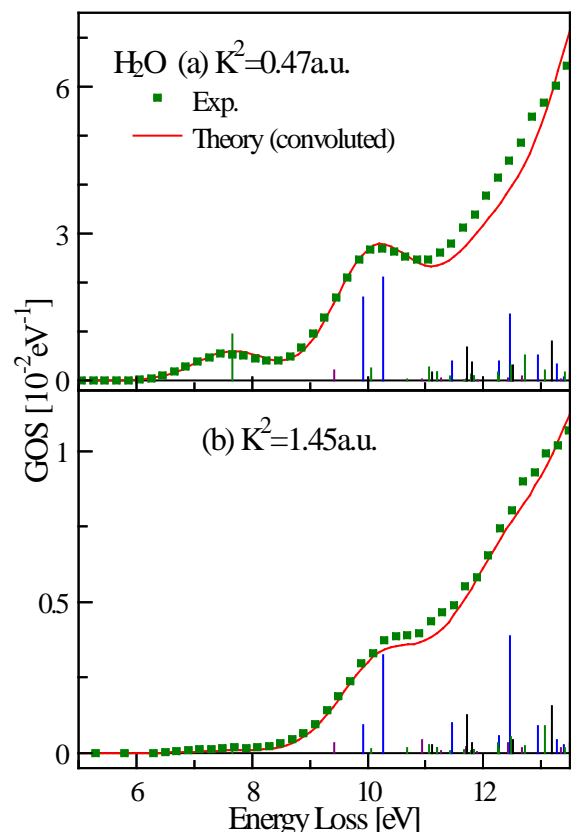
を得ることができる。しかしながら、広範な  $K$  領域に亘る測定が容易ではない等の実験的困難に加え、測定結果を解釈する手法が確立されていないことから、EELS が本来有するポテンシャルが十分に発揮されているとは言い難い。このような状況を打開し、より進んだ EELS 研究を展開するため、本研究では次の三つのことを試みた。まず、1) 実験結果の定量的な解釈に利用するため、電子非弾性散乱断面積を高精度で計算する手法を開発するとともに、2) 電子状態や電子励起ダイナミクスに関する情報を測定結果から抽出する手法の確立に向け、振電相互作用の寄与や多中心干渉効果について調べた。さらに、3) 電子衝突時における標的分子の方向を規定した上で電子非弾性散乱断面積を測定する、謂わば“配向分子の EELS 実験”を実現するための新規装置の開発にも取り組んでいる。

## 研究経過および考察

### 1. 分子の電子励起に対する一般化振動子強度の計算法の開発

ボルン近似に基づけば、電子非弾性散乱断面積は一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength: GOS) と呼ばれる物理量と一義的に関係付けられる。EELS 実験では、一般に損失エネルギー  $E$  と移行運動量  $K$  の関数として、GOS 分布を決定する。こうした実験結果の解釈には理論計算との比較が有効であるが、分子の GOS に関する理論研究は少なく、しかもその殆どが二原子分子など簡単な標的を対象としていた。これは、GOS に含まれる遷移行列要素を効率良く計算する手法が確立されていなかったことに加え、標的始状態と励起終状態双方に関して電子相関を高度に取り込む必要があり、計算が困難であることに起因している。複雑な分子に対しても定量的な EELS 研究を可能とすることを目的に、我々は EOM-CCSD (Equation Of Motion – Coupled Cluster Singles and Doubles) 法に基づく *ab initio* 計算と独自の積分アルゴリズムを組み合わせ、GOS を高精度でかつ効率よく計算する手法を開発した。

本手法に基づく理論計算と EELS 実験の双方を用いることで、研究対象を格段に広げることができる。そうした試みの一例として、 $H_2O$  の電子励起状態に関する研究結果を紹介する。Figure 1 は、本研究で測定した  $H_2O$  分子の価電子励起領域における電子エネルギー損失スペクトルを理論計算と比較した結果である。70 もの電子遷移について GOS を計算することで、従来の EELS 研究では議論の対象とし得なかった高励起状態についても詳細に調べることを可能とした。図より、本理論



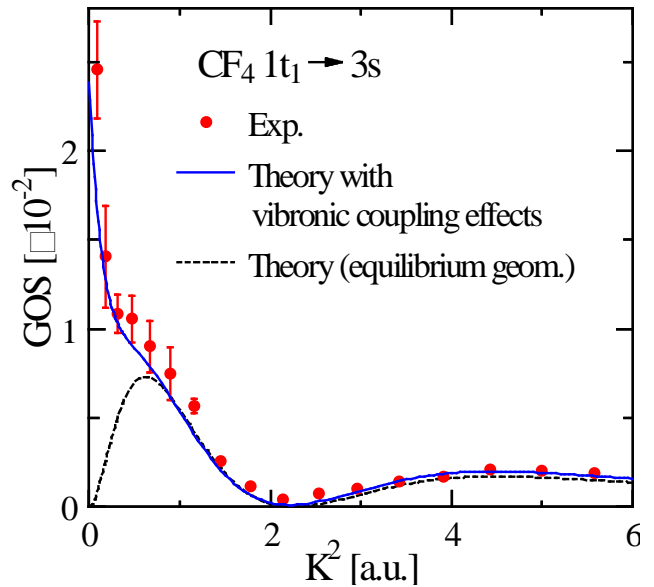
**Figure 1.** Experimental and theoretical EELS spectra of  $H_2O$ .

計算は実験を良く再現していることがわかる。さらに、個々の電子遷移の性質を反映して、異なる  $K$  依存性を示している様子も伺える。同様の手法に基づき、光学禁制遷移を含む  $\text{CF}_4$  の価電子遷移に関して曖昧さのない帰属を行うなど、様々な分子の電子励起状態に関する研究を進めている。

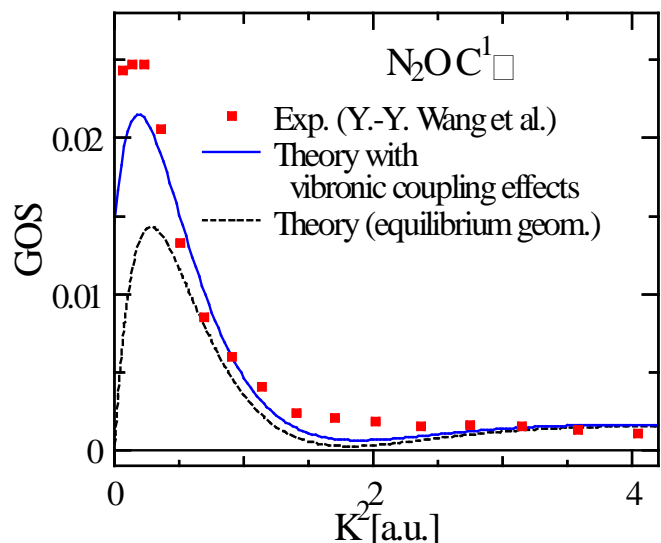
## 2. 電子衝突励起過程における振電相互作用の研究

分子振動による核配置の変化が電子波動関数に与える影響は小さいと仮定する Frank Condon 原理が、従来の EELS 研究では一般に用いられてきた。しかしながら、そうした仮定の妥当性が遷移の種類に強く依存することは、想像に難くない。実際、核運動と電子運動の相関—振電相互作用—がしばしば光吸収断面積に大きな影響を与えることは、これまでの分光研究が示すところである。電子励起状態の定量的なプローブとして EELS を活用していくためには、電子-分子衝突過程で果たす振電相互作用の役割についての正確な知見が必要となるだろう。さらに、標的分子の振動状態分布が温度に応じて変化することを考えれば、振電相互作用の寄与に関する研究は、電子励起確率の温度依存性の理解にもつながる。そこで、本研究では、分子振動の影響が顕著な電子遷移を対象とした EELS 実験を行うとともに、振電相互作用の影響を評価するための理論的手法を確立し、振動とのカップリングを介した電子励起メカニズムの解明を試みた。

結果の一例として、 $\text{CF}_4$  の  $1t_1 \rightarrow 3s$  Rydberg 遷移に対する GOS 分布の実験値と理論計算との比較を figure 2 に示す。本遷移は光学禁制であるため、平衡構造で計算した理論的分布は、GOS が光学的振動子強度に収束する  $K^2 = 0$  で強度がゼロとなる。ところが、実験結果は  $K^2 \sim 0$  で最大値を有する光学許容遷移特有の分布を示しており、その形状は励起終状態の対称性から予測されるものとかげ離れていた。こうした GOS



**Figure 2.** A comparison between theoretical and experimental GOS profiles for the  $1t_1 \rightarrow 3s$  transition of  $\text{CF}_4$ . The solid line represents the GOS profile with vibronic coupling effects and the dashed line is that calculated at the equilibrium geometry.



**Figure 3.** Theoretical and experimental GOS profiles for the  $C^1 \rightarrow 1$  transition of  $\text{N}_2\text{O}$ . The experimental result has been digitized from the literature [Y.-Y. Wang *et al.*, *J. Chem. Phys.* **132**, 124301 (2010)].

の symmetry breaking な振る舞いは、振電相互作用の関与を強く示唆している。そこで、振動の基準座標に沿って分子構造を変形させた場合の電子遷移強度の変化を考え、その期待値を取ることによって振電相互作用の寄与を理論的に評価した (図中実線)。分子振動の影響を考慮することで低移行運動量領域の強度が大幅に増加し、実験を完全に再現している。より詳細な解析から、低運動量移行領域での強度増加は、非対称伸縮振動を介した  $T_1$  励起終状態と双極子遷移許容な  $T_2$  励起状態とのカップリングに由来することを突き止めた。

振電相互作用が関与した電子励起メカニズムは、何も本遷移に限ったものではない。実際、上記と類似の symmetry breaking な振る舞いが、 $\text{SiF}_4$  における最高非占有軌道 (HOMO) から最低空軌道 (LUMO) への遷移でも報告されており、その結果は我々の提案した非対称伸縮振動が関与する励起メカニズムによって理解することができる。また、 $\text{N}_2\text{O}$  分子を対象とした理論計算により、幾つかの電子衝突遷移過程で bending モードが強く関与していることも本研究から明らかとなった。一例として、 $C^1\Pi$  状態への遷移に対する GOS 分布の理論値と実験の文献値との比較を figure 3 に示す。ここで示す計算結果は予備的なものであるが、振電相互作用の影響で遷移確率が増加している様子を明瞭に見て取ることができる。こうした遷移強度の増加は、bending モードの振動励起によって更に促進される。特定の温度における振動状態分布がボルツマン則に従うことを利用すれば、本研究で用いた理論的手法に基づき、電子衝突に起因した電子励起確率の温度依存性を予測することも可能となるだろう。

### 3. 電子非弾性散乱断面積に現れる干渉効果の研究

電子波の干渉効果を用いた電子線回折実験が、分子の構造解析に威力を発揮してきたことは周知の通りである。こうした回折実験が弾性散乱を測定対象とする一方で、電子非弾性散乱断面積には、非干渉性散乱因子との別名が端的に示す通り、干渉効果の寄与がないものと一般には考えられてきた。確かに非弾性散乱断面積の積分値に干渉効果は現れないが、個々の電子遷移を選別した場合にはその限りではない。標的分子が有する多中心の性質に起因した振動構造が、原理上 GOS 分布に現れ得ると、古くより予測されてきたからである。こうした振動構造には、原子間距離だけでなく、電子遷移に関与する分子軌道の位相や対称性が反映される。従って、電子非弾性散乱断面積に現れる干渉効果を実際に観測することができれば、通常分光法ではアプローチの困難な“波動関数の位相”という観点から、電子状態研究が展開できるようになるだろう。このような背景の下、本研究では、 $\text{CF}_4$  の Rydberg 遷移を対象として、GOS 分布に現れる干渉効果を調べた。

Figure 4 に、 $E = 13.8 \text{ eV}$  で観測された遷

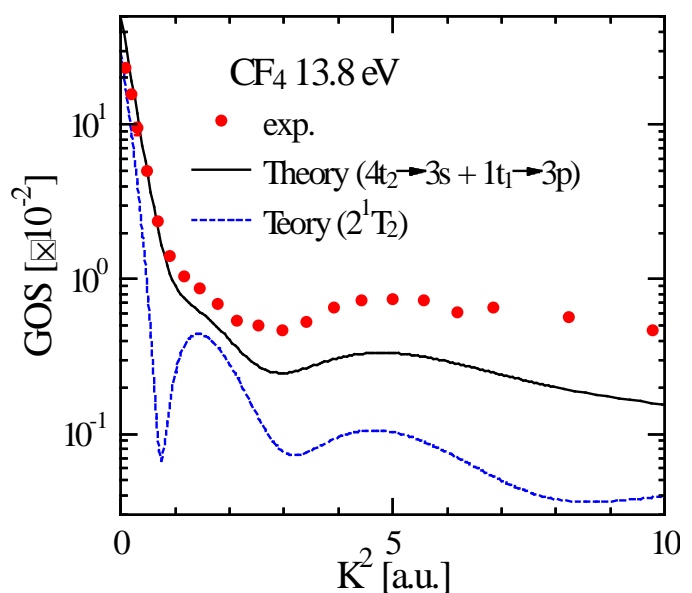


Figure 4. Experimental and theoretical GOS profiles for the 13.8 eV transition band of  $\text{CF}_4$ .

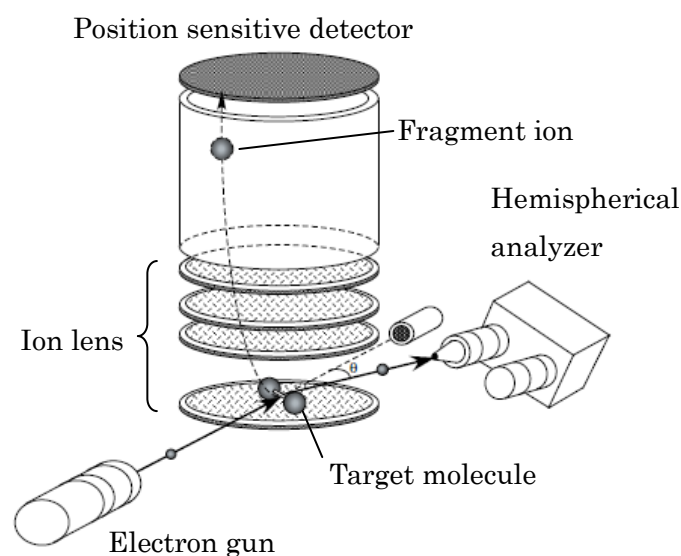
移バンドの GOS 分布を示す。本遷移は、 $4t_2 \rightarrow 3s$  及び  $1t_1 \rightarrow 3p$  Rydberg 遷移に帰属されている。図中実線はこれら Rydberg 遷移双方を含む理論計算の結果であり、点線は  $4t_2 \rightarrow 3s$  により生じる  $2^1T_1$  状態への遷移の寄与を意味している。図から、 $K^2 > 1 \text{ a.u.}$  の領域でショルダーや極小、極大が実験的に観測されており、理論計算はそれら構造を良く再現していることがわかる。興味深いことに、 $2^1T_1$  遷移の寄与に明確な振動構造が現れており、その極値の位置は実験で観測された構造の位置と対応していた。本遷移に関与する  $4t_2$  被占有軌道は、4つの F 原子上に局在した  $2p$  軌道の線形結合によって表される非結合性の分子軌道である。これら  $2p$  軌道が電子非弾性散乱過程において等価な散乱体として働いた結果生じた干渉効果として、GOS 分布の振動構造を理解することができる。

我々は、こうした非結合性軌道からの  $3s$  Rydberg 遷移に対する GOS が、独立粒子モデルの枠組みにおいて、0次と2次の球ベッセル関数 ( $j_0$  と  $j_2$ ) により構成される干渉項:  $1 + C_0 j_0(KR_{FF}) + C_2 j_2(KR_{FF})$  に比例することを見出した。ここで、 $C_0$  と  $C_2$  は被占有軌道の有する対称性によって決まる定数であり、 $R_{FF}$  は F 原子間の距離を意味している。非経験的な GOS 計算でみられた振動構造が上記のモデルで再現されることを確かめ、 $3s$  Rydberg 遷移の GOS 分布に確かに干渉効果が現れることを曖昧さなく示すことができた。さらに、振動構造の周期が原子間距離によって決まる一方で、振動の位相は、分子軌道を構成する  $p$  軌道の方向や位相に強く依存することも明らかにしている。我々の提案したモデルは  $\pi$  電子系などの  $p$  原子軌道で構成される分子軌道一般に拡張可能である。

#### 4. 解離イオン同時計測 EELS 装置の開発

通常の EELS 実験はランダムに空間配向した気相分子を標的としているため、測定より得られる結果は分子の配向方向に対して空間平均されたものになってしまう。このため、EELS 断面積に本来含まれる異方的な分子構造に由来した電子状態に関する情報が失われていた。こうした空間平均の実験的困難を克服し、標的分子の方向を規定した上で GOS を測定する、謂わば“配向分子の EELS 実験”の実現に向け、新規装置の開発を試みた。

自由に回転している気相標的分子の配向を制御して電子衝突実験を行うことは容易ではない。そこで本研究では、電子衝突で生成した励起分子の後続解離過程により生じるフラグメントイオンに着目した。生成励起分子がその回転速度に比べて十分速やかに解離を起こせば、解離イオンの反跳方向は電子衝突時における分子軸の方向と一致する。この axial recoil 近似を利用して、解離イオンと散乱電子を同時に計測することで、配向分子の電子散乱実験と等価な情報を得ることができる。



**Figure 5.** Schematic diagram of a molecular frame EELS apparatus.

装置模式図を figure 5 に示す。電子銃で生成した電子線を散乱点で試料ガスと交差させ、角度 $\theta$ 方向に非弾性散乱された電子を半球型電子分析器でエネルギー選別した後、検出する。その後、散乱電子の検出をトリガーとしたパルス電場により解離イオンを画像観測型分析器に引き込み、二次元検出器で計測する。解離イオンの二次元検出器上での検出位置と飛行時間から、その運動量ベクトルと質量を共に決定することができる。全立体角  $4\pi$  方向に亘って解離イオンを捕集するこの画像観測の手法によって、任意の分子軸方向に対する散乱断面積を一挙に計測する。同様の測定を移行運動量と一対一に対応する散乱角 $\theta$ を変化させながら行うことで、標的分子の配向を規定した電子非弾性散乱断面積を広範な移行運動量領域に亘って求めることができる。現在、画像観測型イオン分析器の製作を終えることができ、解離イオンと散乱電子の同時計測実験に向けた準備を進めている。本研究で開発を進めてきた新規実験手法と量子化学計算に基づく理論的手法とを高度に組み合わせることで、より詳細な電子励起状態研究が可能となってゆくだらう。

## 研究発表

### 口頭発表

1. 渡邊昇, 高橋正彦; 「分子の電子励起に対する一般化振動子強度の計算法の開発」第3回分子科学討論会, 名古屋 (2009年9月)
2. 渡邊昇; 「高速電子散乱で探る分子の電子状態」第17回原子衝突セミナー, 東京 (2010年3月)
3. N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi; 「Valence shell electronic excitations of  $\text{CF}_4$  studied by angle-resolved electron energy loss spectroscopy」第26回化学反応討論会, 東広島 (2010年6月)
4. N. Watanabe and M. Takahashi; 「EMS study on the satellite transitions of the neon and argon valence shells」International Workshop on Frontiers of Electron Momentum Spectroscopy 2010, Sendai, Japan, (2010年9月)
5. 渡邊昇, 鈴木大介, 高橋正彦; 「角度分解型 EELS を用いた  $\text{CF}_4$  の価電子励起の研究」日本物理学会 2010年秋季大会, 大阪 (2010年9月)

### 誌上発表

1. N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, “Experimental and theoretical study on generalized oscillator strengths of the valence-shell electronic excitations in  $\text{CF}_4$ ”, *J. Chem. Phys.* **134**, 064307/1-12 (2011).
2. N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, “Vibronic coupling effects on the  $1t_1 \rightarrow 3s$  Rydberg excitation in  $\text{CF}_4$  induced by electron impact”, *submitted*.