

1E21

小さな分子の内殻二重空孔状態に関する理論的研究

(分子研) ○田代基慶、江原正博、(東北大) 福澤宏宣、上田潔、
(SLAC) C. Buth、(Univ. Heidelberg) N.V. Kryzhevoi、L.S. Cederbaum

1. はじめに

原子、分子や固体などにX線を照射すると原子内殻軌道からの電離が起き、内殻空孔状態が出来ることは古くから知られている。電離に必要なエネルギーは一般に孤立原子とは異なり周辺の環境によって変化するため、X線を利用した分析技術として利用されてきた。上記の過程は通常は一電子電離であるが、X線強度を上げると同一のサイト(原子)から2つの内殻電子が電離した状態(S_i^{-2})が生成するようになる。また、異なるサイトの内殻軌道から電離が起きた状態($S_i^{-1}S_j^{-1}$)も存在しうが、この状態は逐次イオン化によってのみ実現可能であり、数フェムト秒程度とAuger寿命よりも短い時間間隔を持つX線パルスを試料に照射する必要がある。

1986年にCederbaumらは C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 に関するC1s二重空孔状態の計算を行い[1]、異なるサイトから電離が起きる場合($S_i^{-1}S_j^{-1}$)の二電子電離エネルギーはCC間距離などの環境に敏感であることを見出した。この結果は1電子電離エネルギーがあまり変化しないことと対照的である。当時は実験手段が存在しなかったため、内殻二重空孔状態の話は計算のみに留まっていた。

現在日本、アメリカ、ヨーロッパなど世界各地でX線自由電子レーザー(XFEL)施設が稼働中または建設中であるが、これらXFELでは非常に短い時間間隔のX線パルスを生成可能である。したがって、これまでは実現不可能であった $S_i^{-1}S_j^{-1}$ 型の二重空孔状態に関する系統的な実験が今後は可能になると期待されている。一方、磁気ボトルを用いた同時計測技術などの発展により、通常の放射光施設を用いた S_i^{-2} 型の二重空孔状態生成および附随するAuger過程に関する実験も近年可能になった[2]。

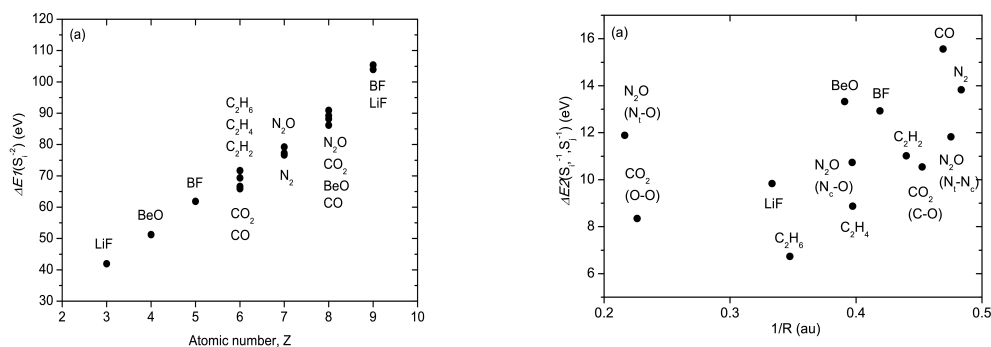
これらの実験結果を予測・解釈するため、今回我々は幾つかの小さな分子に関して内殻二重空孔状態(+関連する状態)の計算を行った[2,3,4]。

2. 計算手法

内殻軌道の電子配置に制限を加えた上でfull-valence CASSCF/cc-pVTZ での計算をmolproで行った。

3. 結果

計算で得られた二電子電離エネルギー(DIE)と一電子電離エネルギー(SIE)の差($\Delta E = \text{DIE}_{ij} - \text{SIE}_i - \text{SIE}_j$)を下図に示す。左図は同一のサイトに二重空孔状態が出来る場合のエネルギー差 ΔE_1 を原子番号 Z に対してプロットしたもの、右図は異なる2つのサイトが電離した場合のエネルギー差 ΔE_2 をサイト間距離の逆数 $1/R$ に対してプロットしたものである。 ΔE_1 と ΔE_2 は Z または $1/R$ に依存する静電的な項と電離に伴う緩和・相関を表す項の和で表現される。 $\Delta E_1, \Delta E_2$ 双方とも単純な Z や $1/R$ 依存からのずれが見られ、内殻二重空孔状態に対する周囲の環境の影響を表していると考えられる。



当日の講演では S_i^2 型二重空孔状態の実験結果との比較やサテライト状態についての議論なども行いたい。

参考文献

- [1] Cederbaum, Tarantelli, Sgamellotti et al., J.Chem.Phys. **85** 6513 (1986).
- [2] Tashiro, Ehara, Fukuzawa et al., J.Chem.Phys. **132** 184302 (2010).
- [3] Tashiro, Ehara, Ueda, Chem. Phys. Lett. in press (arXiv:1007.0530).
- [4] Eland, Tashiro, Linusson et al., submitted.