

XFELによる多重内殻イオン化とそれに伴う価電子の緩和過程
(早大先進理工¹, 理研XFEL²) ○今村 穰¹, 初井 宇記²

【緒言】X線自由電子レーザー(XFEL)の利用研究がアメリカを始め日本、ヨーロッパで始まりつつある。このXFELでは、これまでの光源では起きなかった多重内殻イオン化が起こる[1, 2]。今後の多様なXFEL利用研究を考える上でも、この多重内殻イオン化過程を理解することは意義深い。以前発表者らは、多重イオン化状態の安定性に関して研究を行い興味深い結果を報告[3]してきた。本研究では、さらにXFELによる多重内殻イオン化とそれに伴う価電子の緩和過程に関して理論的に検討を行う。具体的には、孤立分子の内殻イオン化による軌道緩和およびその緩和による価電子励起エネルギーの変化に関して調べ、価電子緩和過程の実験による観測可能性を検討した。

【多重内殻イオン化状態】密度汎関数理論(DFT)に基づく Δ SCF法を用いて多重内殻イオン化状態の計算を行った。基底関数としてaug-cc-pCVTZを用い、汎関数としてB3LYPを用いた。対象は H_2CO 分子とし、内殻軌道であるO1sおよびC1s, inner valenceであるO2sから2電子がイオン化した場合を検討する。表1に Δ SCF法で得られた H_2CO 分子の軌道エネルギーを示した。中性状態からの軌道エネルギーの変化を括弧内に示す。全体の傾向として、イオン化による安定化は内殻軌道で大きく、広がった軌道で小さい。特に、Rydberg性が強い10番目の軌道では15 eV程度となり、その他の価電子軌道エネルギーと比較し明らかに安定化が小さいことがわかる。

次にカチオン状態間の比較を行う。O1s軌道から2電子イオン化した場合は、C1s軌道の場合よりも7番目の π 軌道がより安定化し、9番目の π^* 軌道の安定化が少ないことがわかる。この振る舞いは、 π 軌道はO原子に局在化する傾向、 π^* 軌道はC原子に局在化する傾向でそれぞれ説明できると考えられる。また、8番目の n 軌道の安定化もC1s²状態よりもO1s²状態の方が比較的大きい。O2s軌道からイオン化した場合は、O1s²とC1s²のカチオン状態に比べると全体的にエネルギーの安定化が小さいが、基本的な振る舞いはO1s²状態の場合と類似している。以上から、局所的な内殻イオン化により価電子軌道の選択的緩和過程が起こることがわかる。

Table 1 H_2CO orbital energies (hartree) and their differences (eV) from neutral state.

Orbital	Main nature	Neutral	Cation					
			O1s ²		C1s ²		O2s ²	
1	O1s	-19.150	-23.505	(-118.49)	-20.071	(-25.04)	-20.224	(-29.21)
2	C1s	-10.276	-11.124	(-23.07)	-13.626	(-91.17)	-11.191	(-24.91)
3	O2s	-1.072	-2.189	(-30.40)	-1.990	(-24.98)	-2.009	(-25.51)
4	C2s	-0.641	-1.613	(-26.46)	-1.535	(-24.32)	-1.386	(-20.27)
5	π	-0.503	-1.534	(-28.05)	-1.409	(-24.65)	-1.359	(-23.28)
6	σ	-0.461	-1.318	(-24.68)	-1.319	(-23.33)	-1.277	(-23.57)
7	π	-0.411	-1.532	(-29.15)	-1.305	(-24.33)	-1.331	(-23.68)
8	n	-0.278	-1.128	(-23.13)	-1.067	(-21.47)	-1.091	(-22.11)
9	π^*	-0.060	-0.845	(-21.34)	-0.930	(-23.66)	-0.844	(-21.33)
10	Rydberg	0.005	-0.552	(-15.15)	-0.564	(-15.49)	-0.511	(-14.04)

【多重内殻イオン化状態からの価電子励起】 Δ SCF 法を用いて得られた 2 価のカチオン状態 ($O1s^{-2}$, $C1s^{-2}$, $O2s^{-2}$) から Tamm-Dancoff 近似に基づく時間依存密度汎関数理論 (TDDFT/TDA) 計算を行った。基底関数として aug-cc-pCVTZ を用い、汎関数として B3LYP を用いた。表 2 に H_2CO の一重項励起状態の励起エネルギーおよび振動子強度を示す。参考のため中性の価電子励起状態の結果も載せた。中性状態の励起エネルギーからの変化を括弧内に示す。表中の Ry はリドベルグ軌道を表す。まず、中性分子での価電子励起状態を検討する。 n 軌道から π^* 、Rydberg 系軌道への励起エネルギーは 4.00, 6.71 eV であり、その他の π^* 軌道への励起は 9 eV 程度から表れる。対称性から $8(n) \rightarrow 9(\pi^*)$ 、 $5(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ が禁制であり、他の 3 つの遷移は許容であるが、 $6(\sigma) \rightarrow 9(\pi^*)$ は振動子強度が小さい。

次に多重イオン化した状態からの価電子励起を検討する。 $O1s$ 軌道から二重イオン化した場合には、全体的に中性分子よりも励起エネルギーが大きくなる傾向を示す。これは、表 1 で検討を行ったように占有軌道の方が非占有軌道より内殻空孔の影響を受けより安定化するためと考えられる。特に、 $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ 、 $7(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ 、 $5(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ では 6 eV 以上短波長シフトとなる。振動子強度を見ると、 $6(\sigma) \rightarrow 9(\pi^*)$ では励起エネルギーの変化が 2.43 eV の変化に対し、振動子強度は中性の場合の 0.000 から 0.139 と大きく変化し興味深い結果である。一方、 $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ では振動子強度は弱くなる。これらのことから振動子強度も大きな変化を示すことがわかる。

$C1s$ 軌道から二重イオン化した場合は、 $O1s$ からのイオン化と比較すると全般的に励起エネルギーのシフトが少ない。これは表 1 で 5-7 番目および 9 番目の中性の状態に対する軌道エネルギーシフトの変化が少ないことに対応すると考えられる。表 1 で特異的な振る舞いを確認した 8 番目の軌道に関わる励起をみると、 $8(n) \rightarrow 9(\pi^*)$ では励起エネルギーは 2.98 eV ほど長波長シフトし、 $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ では 5 eV 以上短波長シフトを示すことがわかる。振動子強度は、 $O1s$ の場合より小さい変化を示す。

最後に、 $O2s$ からイオン化した場合を検討する。 $O1s$ からイオン化した場合と同様に中性分子よりも $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ および $7(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ の励起エネルギーが大きくなる傾向があることがわかる。以上の検討から、局所的な内殻イオン化により価電子軌道の選択的緩和過程が起こり、励起エネルギーが特異的に変化することがわかる。このことは内殻空孔による価電子緩和過程を価電子励起エネルギー測定から直接観測できることを意味する。更に、発表では、可視光を吸収する系に関しても内殻イオン化による価電子の緩和過程の検討を行い、価電子励起エネルギーの変化について報告する予定である。

Table 2 Excitation energies and oscillator strengths of neutral and cationic states of H_2CO molecule.

Main Transition	Neutral		Cation								
			$O1s^{-2}$		$C1s^{-2}$		$O2s^{-2}$				
	$\Delta\epsilon$	f	$\Delta\epsilon$	f	$\Delta\epsilon$	f	$\Delta\epsilon$	f	f		
$8(n) \rightarrow 9(\pi^*)$	4.00	0.000	5.37	(1.37)	0.000	1.03	(-2.98)	0.000	4.51	(0.50)	0.000
$8(n) \rightarrow 10(Ry)$	6.71	0.034	13.95	(7.24)	0.004	12.45	(5.74)	0.051	14.07	(7.37)	0.001
$6(\sigma) \rightarrow 9(\pi^*)$	9.15	0.000	12.14	(2.43)	0.139	8.95	(-0.20)	0.018	10.10	(0.40)	0.009
$7(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$	9.70	0.102	17.59	(8.43)	0.051	11.53	(1.82)	0.095	13.94	(4.79)	0.142
$5(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$	10.12	0.000	16.54	(6.43)	0.000	10.71	(0.59)	0.000	11.61	(1.49)	0.000

[1] L. Young *et al.*, Nature, 466, 56 (2010).

[2] M. Hoener *et al.*, Phys. Rev. Lett., 104, 253002 (2010).

[3] 今村穰, 初井宇記, 第 13 回理論化学討論会(札幌), 1P08 (2010).