

2A02

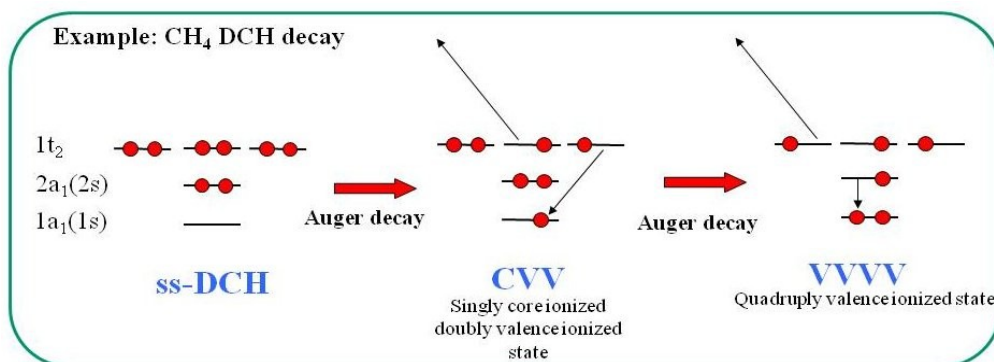
内殻二重空孔を持つ分子のオーグエ崩壊

(分子研) ◯田代基慶、江原正博、(東北大) 上田潔

1. はじめに

1986年にCederbaumらは内殻二重空孔を持つ分子の性質を議論した[1]。実際の実験で分子の内殻二重空孔状態を生成することは長らく困難であったものの、最近になって幾つかの実験グループがX線自由電子レーザーや放射光を用いて内殻二重空孔状態を生成・検出することに成功した[2-4]。

実験では内殻二重空孔状態が生成される際に放出される2つの光電子の運動エネルギーが測定されるが、加えて、内殻二重空孔状態が崩壊する際に放出されるAuger電子の運動エネルギー分布も測定されている[3, 4]。以下の図に示すように、内殻二重空孔状態のAuger崩壊では2段階のAuger遷移が起き、2つのAuger電子が放出される(DCH:内殻二重空孔状態, CVV:内殻一重+価電子二重電離状態 VVVV:価電子四重電離状態)。実験で得られるAuger電子運動エネルギー分布の構造を理解・解釈するためにはAuger遷移に参与する電子状態(DCH, CVV, VVVV)を特定し、Auger遷移の強度などを評価する必要があるが、そのような研究はこれまでほとんど行われてこなかった。今回、我々は幾つかの分子についてAuger電子運動エネルギー分布を計算し、ピークの同定を行った。



2. 計算手法

DCH状態および低励起CVV, VVVV状態については内殻電子配置を制限した上でfull-valence CASSCF法を用い、高励起CVV, VVVV状態についてはCASCI法を用いた計算を行ってエネルギー及び波動関数を取得した。相対Auger遷移強度(I_{fi})の計算には以下のWentzelの式を用い、Auger軌道(k)を含む2電子積分は価電子軌道(v, w)が内殻軌道(c)の存在するサイトに持っているpopulationで近似した[5]。

$$I_{fi} = 2\pi \left| \langle \Psi_f | \hat{H} - E | \Psi_i \rangle \right|^2 \equiv 2\pi |t|^2 \quad t = \sum_{v,w} C_{v,w} (kv|cw)$$

3. 結果

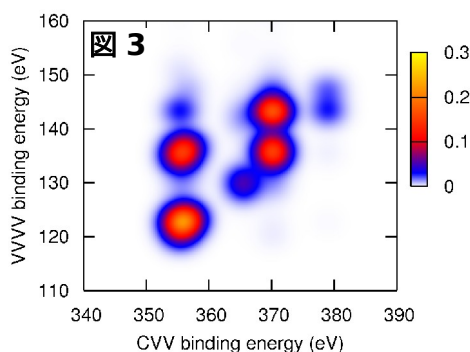
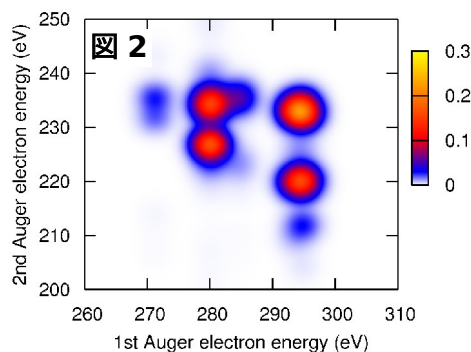
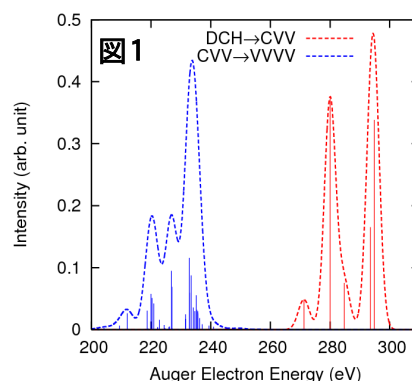
CH₄分子のC1s²(single-site DCH)状態がAuger崩壊する際のAuger電子運動エネルギー分布を計算した。2つのAuger電子を区別せずに同時に測定した場合(3電子coincidence法[3]などに対応)は図1のような分布が得られる。高エネルギー側には1度目のAuger遷移(DCH→CVV)に由来する成分が、低エネルギー側には2度目の遷移(CVV→VVVV)に由来する成分が分布し、これら2つの成分は分離している。

4電子coincidence法[4]などの手段によってAuger電子エネルギーの対を計測することができる場合は、図2のような2

次元Auger遷移強度をプロットすることが可能である。横軸がDCH→CVVで放出されるAuger電子の運動エネルギーで縦軸がCVV→VVVVで放出されるAuger電子の運動エネルギーであり、特定の場所にAuger遷移強度の高い点が存在していることが分かる。

DCH,CVV,VVVV状態のエネルギーとAuger電子運動エネルギーの関係式を利用すると、図2のAuger遷移強度を図3のようにCVV,VVVV状態エネルギーの関数としての表示に変換することができる。この変換はDCH状態の電離エネルギーが分かれば可能であるので、実験でも得ることができる。図3のプロットを観察すると、特定のCVV,VVVV状態の対が全体のAuger遷移強度に大きく寄与していることが分かる。

講演では以上のCH₄に加え、NH₃やH₂COなどの分子についても計算結果を紹介し、Auger遷移強度分布に見られるピークの成分などについても議論を行う。



参考文献

- [1] Cederbaum, Tarantelli, Sgamellotti and Schirmer, J.Chem.Phys. **85** 6513 (1986).
- [2] Fang et al., Phys. Rev. Lett. **105** 083005 (2010).
- [3] Eland, Tashiro, Linusson, Ehara, Ueda and Feifel, Phys. Rev. Lett. **105** 213005 (2010).
- [4] Lablanquie et al., Phys. Rev. Lett. **106** 063003 (2011).
- [5] Mitani, Takahashi, Saito and Iwata, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **128** 103 (2003).