

3P065

3-メチルピロールの窒素内殻空孔の特異的な電子崩壊

(広島大院理¹, 広島大放セ²) ○岡田和正^{1,2}, 和田真一^{1,2}

Specific electronic decay of the N 1s hole of 3-methylpyrrole

(Hiroshima Univ.) ○Kazumasa Okada, Shin-ichi Wada

【緒言】 分子の内殻励起／イオン化状態は、オーজে崩壊と呼ばれる電子遷移を起こして様々な分子カチオン状態(オージェ終状態)へと緩和する。もしこのオージェ過程が内殻空孔状態に大きく依存するならば、特定の励起／イオン化に特異な解離イオンを生成することが充分にあり得る。このようなサイト特異的解離はこれまでに比較的多く報告されており、特に共鳴励起において顕著に観測されるようである[1,2]。本研究では、凝縮相 3-メチルピロールの窒素 K 殻領域における内殻吸収スペクトルおよび正常オージェ／共鳴オージェスペクトルを測定し、サイト特異的解離の原因となり得る特異な電子緩和過程がみられるかを調べた。

【実験】 実験は広島大学放射光科学研究センターの軟 X 線ビームライン BL13 で行った。本研究では 398–425 eV の放射光を用いた。全電子収量法による吸収スペクトルを測定したのうち、典型的な吸収ピークにおいてオージェ電子スペクトルを取得した。オージェスペクトル測定には同心半球型の電子エネルギー分析計を用いた。このとき、試料面は入射光ビームに対し 45° ずらして分析計のレンズ軸に垂直とした。なお、測定中のチャンバー圧は約 5×10^{-9} Torr であった。

【計算】 電子スペクトルに現れるバンドの帰属のため、ab initio 分子軌道計算を実行した。Gaussian 09 プログラムを用い、最初に 3-メチルピロール分子の基底状態の最適化構造を MP2/6-311G** レベルで求めた。次に、グリーン関数法にもとづく光電子スペクトルの理論計算を行って、参与型オージェ遷移の帰属を試みた。

【結果と議論】 オージェスペクトルはしばしば多電子相互作用を無視する単純なモデルで解釈される。共鳴励起状態は次の 2 つのタイプに分類されるオージェ過程を経て崩壊する。ひとつは参与型オージェ遷移と呼ばれ、励起した電子が崩壊過程に関与するタイプで、オージェ遷移後の電子状態は 1 空孔終状態となる。これは価電子イオン化で生じる終状態と同じ電子配置をもつが、遷移確率は互いに異なる。もうひとつは傍観型オージェ遷移で、この場合、崩壊時には励起した電子は同じ軌道にとどまり、別の価電子が内殻空孔を埋めると同時にさらにもうひとつ別の価電子が飛び出す。遷移後の電子配置は 2 空孔 1 電子で、傍観型共鳴オージェスペクトルは正常オージェスペクトルにいわゆる「傍観者シフト」だけシフトしたものとなる。このモデルに基づけば、光電子スペクトルと正常オージェスペクトルを用いて、共鳴オージェスペクトルをこれらふたつの寄与に分解できることとなる[3]。

3-メチルピロールの窒素領域での全電子収量スペクトルにはいくつか特徴的なピークが観測された。すなわち、 π^* 、 σ_{CN}^* 、 σ_{CC}^* への遷移によるピークがそれぞれ 401.5 eV, 407.0 eV, 413.0 eV に現れた。次に、これらのピークにおいてオージェ電子スペクトルを取得したところ、 π^* 遷移でのスペクトルが特徴的であった。図 1 は π^* および σ_{CN}^* 共鳴で得た電子スペクトルである。これに重なる光電子ピークは、第 1 共鳴ピークよりも低い光子エネルギーで取得

した光電子スペクトルを励起エネルギー差分だけシフトさせ、これを差し引くことによって除去した。この図では横軸を終状態エネルギーとして描いた。共鳴オージェスペクトルは傍観型チャンネルが支配的であったが、 π^* 共鳴における共鳴オージェスペクトルには、終状態エネルギーが 12 eV 付近と 18 eV 付近に特徴的なピークが現れた。これらはいずれも参与型共鳴遷移に帰属される。グリーン関数法に基づいた光電子スペクトルの理論計算結果から、これら特徴的なピークはオージェ終状態がそれぞれ π_1^{-1} 、 $6\sigma^{-1}/7\sigma^{-1}$ であると評価された。気相 3-メチルピロールの窒素内殻励起でサイト特異的解離が観測された[4]のは、これらの分子カチオン終状態に関連した解離チャンネルに進みやすいためであると解釈できる。

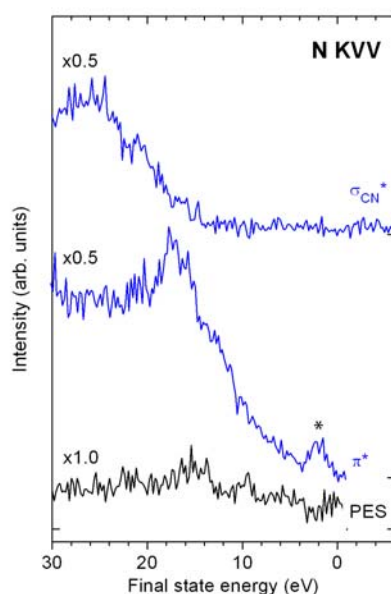


図 1 窒素内殻励起した凝縮相 3-メチルピロールから放出された電子の高運動エネルギー部分のスペクトル。各左端にある因子は相対強度を示す。星印は二次光により放出された光電子を表している。

【参考文献】

- [1] T. Ibuki and K. Okada, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **5**, 77 (2004).
- [2] S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, R. Sumii, and K. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S1629 (2006).
- [3] D. Menzel, G. Rocker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P. A. Heimann, W. Huber, P. Zebisch, and D. R. Lloyd, *J. Chem. Phys.* **96**, 1724 (1992).
- [4] 福岡康則, 岡田和正, 未発表データ.