

SPring-8における気相分子の硬X線電子分光実験

¹兵庫県立大、²理研、³京都大
下條 竜夫^{1,2}、大浦 正樹²、永谷 清信^{2,3}、玉作 賢治²

Hard x-ray photoelectron spectroscopy experiments of gas-phase molecules at Spring-8

○Tatsuo Gejo^{1,2}, Masaki Oura², Kiyonobu Nagaya^{2,3}, Kenji Tamasaku²
¹Graduate school of material Science, University of hyogo, Japan
²Riken, Japan
³Department of Physics, Kyoto University, Japan

【 Abstract 】 The photoionization process of the Iodomethane and tri-fluoromethane molecules following core-shell photoexcitation around the Iodine *K* edge has been studied by using high resolution photoelectron and Auger electron spectroscopic technique. *LMM* Auger spectra show that, below *K* edge, *L* vacancies are produced only by direct ionization, while above the *K* edge some of these vacancies are mainly produced by *K-L* emission following *1s* photoionization. Due to the dipole selection rule for x-ray emission, the dominant role of the *K L* relaxation process is rather directly observed.

【序】 深い内殻、いわゆる deep core にホールを持った光励起分子はきわめて不安定であり、その寿命は 1 fs 程度かそれ以下である。この内殻励起状態は、ケイ光放出、オージェカスケード（多段階のオージェ崩壊）などをへて、最終的に多価のフラグメントイオンへと崩壊していく。

硬X線光電子分光、いわゆる HAXPES は、平均自由行程の長い高エネルギーの光電子を利用するために開発された実験手法である。表面の影響を最低限に押さえ、固体内部の電子状態が測定できるため、各放射光施設で広く利用されている。通常、気相分子に用いられることはなかったが、上記の深い内殻を励起したときのダイナミクス測定のために、様々な実験が行われるようになってきた。

最近、我々は、SPring-8の硬X線を利用し、キセノンの深い内殻を励起した時の硬X線光電子分光を行った [1]。具体的には、35.5 keV の硬X線を利用し、キセノンの *1s* 光電子スペクトルおよびオージェ電子スペクトル測定を行った。その結果、*1s* 内殻空孔の寿命は約 68 as であり、また *1s* 電子イオン化極限（*K*端）以上のエネルギーで励起した場合、*LMM* オージェスペクトルは *L₂₃MM* オージェ過程が支配的になることなどがわかった。

さて、分子の場合、このようなオージェカスケードの最中に分子の解離が起こる。つまり、オージェカスケード中に、分子のオージェスペクトルではなく、解離したフラグメントのオージェスペクトルがあらわれることになる。また、解離の最中にオージェ過程が起こる場合は、スペクトルのピークシフトやブロードニングも発生する [2]。我々は、分子の深い内殻励起領域での振る舞いを調べるため、ヨウ化メチル（CH₃I）とトリフルオロヨードメタン（CF₃I）を用い、ヨウ素の *1s* 光電子とオージェスペクトルを測定したので報告する。

【方法】実験は SPring-8、BL19SU で行った。ヨウ化メチルとトリフルオロヨードメタンをガスセル内に導入し、高分解能光電子分光装置を用い光電子スペクトルを測定した。入射光の偏光方向は、測定装置に対し平行にした。ヨウ素の直接イオン化エネルギーである 35.5 keV 付近に光励起エネルギーを設定し、1s 電子イオン化極限の上と下のエネルギー領域で測定を行った。

【結果・考察】図 1 に 35.46 keV の励起エネルギーで測定したヨウ化メチルの 1s 光電子スペクトルを示す。幅は 12.5 eV 程度であり、複数の振動バンドとシェイクアップ状態が含まれていると考えられる。

図 2 には、この励起エネルギー付近で測定したヨウ素の LMM オージェスペクトルを示す。上が 1s 電子イオン化極限以下の励起エネルギーでの測定、下が 1s 電子イオン化極限より上のエネルギーでの測定である。赤い矢印で示したバンドがしきい値より上のエネルギーの励起では消失していることがわかる。このことは、原子番号の近いキセノンのスペクトルの比較から、K 端より上の励起では L_{23} MM オージェスペクトルが支配的であり、 L_1 MM オージェスペクトルが相対的に弱いことを示す。これは、1s 空孔により $2p \rightarrow 1s$ ケイ光放出が起こり、その後に LMM オージェ過程が起こったためと考えられる。

【参考文献】

- [1] M. N. Piancastelli, K. Jankala, L. Journel, T. Gejo, Y. Kohmura, M. Huttula, M. Simon, and M. Oura, *Physical Review A* 95, 061402(R) (2017)
- [2] T. Gejo, M. Oura, T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai, M. Oura and N. Kosugi, *J. Chem. Phys.* 147, 044310 (2017).

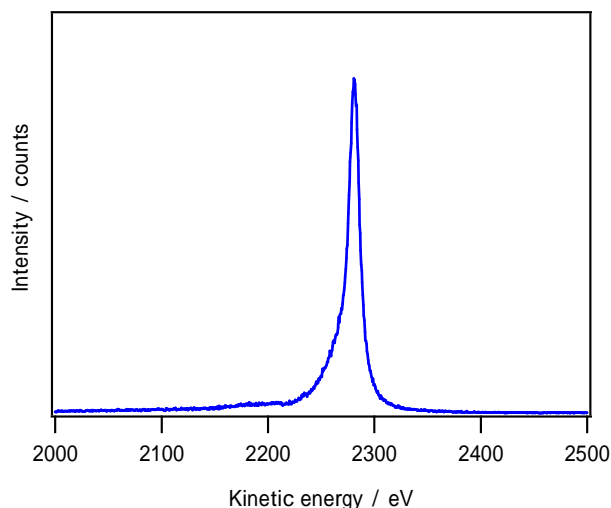


図 1 .35.46 keV で励起した時のヨウ化メチルの 1s 光電子スペクトル

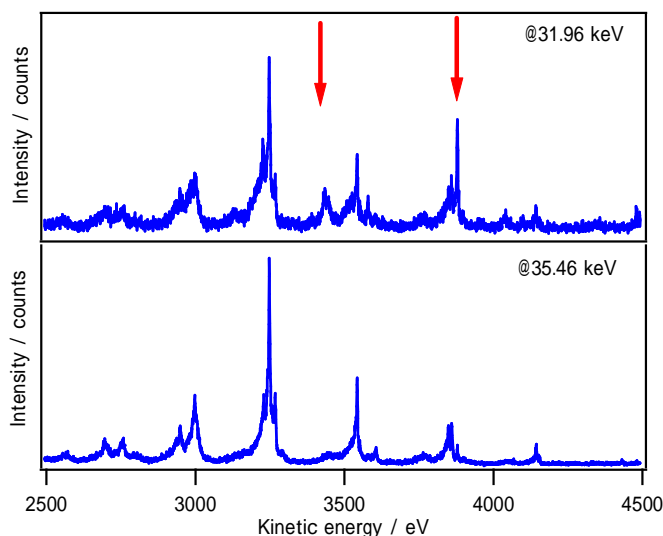


図 2 . 35.46 keV で励起した時のヨウ化メチルの LMM オージェ電子スペクトル。赤い矢印で示したバンドはしきい値以下の励起でのみ観測されるため、 L_1 MM オージェに起因するバンドと考えられる。