

3D01 CH₃F 及び CHF₃ 分子の内殻励起リドベルグ状態からのオージェ崩壊過程

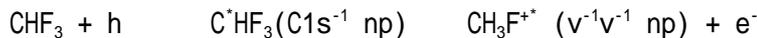
(広大院理¹、上智大理工²、SPring-8/JASRI³、東北大多元研⁴)

角南哲志¹、吉田啓晃¹、田原史崇¹、北島昌史²、田中隆宏²、中川一樹²、田中大²、
DeFanis Alberto³、藤原克利⁴、松本真⁴、上田潔⁴

内殻励起分子からの共鳴オージェ過程の研究では最低励起状態に関しては比較的多くの報告例があるが、Rydberg 状態についての研究例は少ない。そこで本研究では CH₃F と CHF₃ という C_{3V} 点群を持つ二つの分子を対象として、C1s 電子を Rydberg 軌道へ共鳴励起した後のオージェ電子スペクトルを角度分解して測定した。

実験は SPring-8 の BL27SU で行った。電子の運動エネルギーは半球型電子エネルギー分析器(Gammadata Scienta SES 2002)を用いて 63meV の分解能で測定した。また励起光の分解能は 300eV で 60meV 程度に設定した。角度分解スペクトルは、8 の字型アンジュレーターによって光の偏光方向を電子エネルギー分析器に対して水平方向と垂直方向に変化させることで得た。

図 1 に CHF₃ 分子の全イオン収量(TIY)スペクトル、図 2 に図 1 のそれぞれのピークで測定した共鳴オージェスペクトルを示す。図 2 の横軸は Binding Energy(h⁻¹KE(e⁻))で表示しており、実線は水平方向点線は垂直方向で得られたスペクトルである。図 2 は



という最初に励起した軌道に電子が残る傍観型オージェ終状態への遷移の部分のみを示した。図 2 の最上段は励起光のエネルギーを非共鳴の位置に合わせたときのスペクトルで、価電子のイオン化による光電子スペクトルを表す。これは垂直方向ではほとんど強度がなくなって

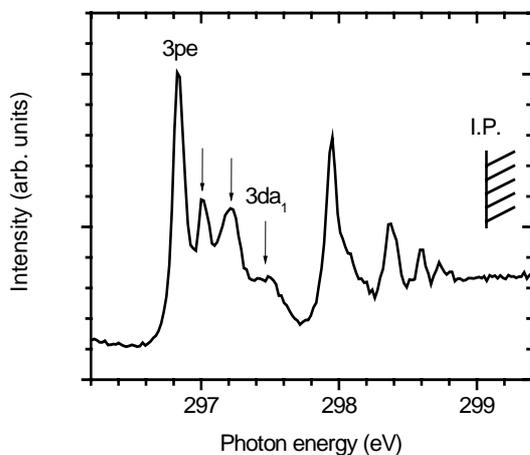


図 1 CHF₃ の TIY スペクトル

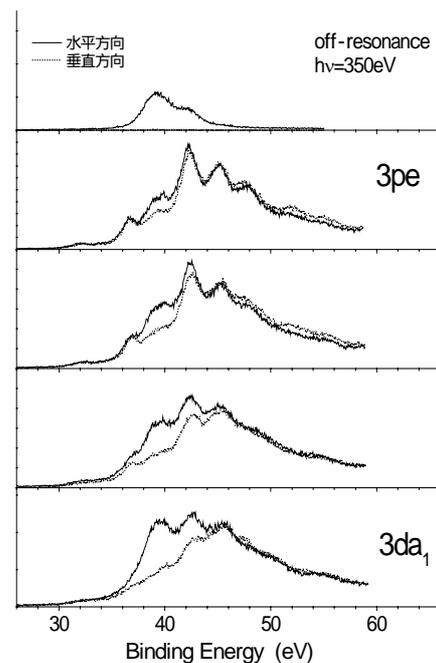


図 2 CHF₃ の共鳴オージェスペクトル

いる。すべてのスペクトルで Binding Energy 40eV 付近で水平方向のスペクトルが強くなっているのは、この光電子の寄与が含まれているためである。TIY スペクトル中のピークについてはこれまでの研究では帰属が明確になってはいなかった。今回測定した共鳴オージェスペクトルの形状が $3p_e$ と が似ていることから、 が $3p_e$ の $v_2=1$ 振動励起状態、 が $3p_{a_1}$ と帰属した。また光電子の寄与が含まれない 50eV 以上の領域においては、 a_1 対称性の軌道に励起した場合は水平方向と垂直方向の強度がほぼ等しいのに対し、 e 対称性の軌道に励起した場合は垂直方向のスペクトルのほうが強度が大きくなるという結果を得た。

図 3 に CH_3F 分子の TIY スペクトル、図 4 に図 3 のそれぞれのピークで測定した共鳴オージェスペクトルを示す。帰属は文献[1]を参考にした。光電子の寄与が含まれない 50eV 以上の領域においては、 e 対称性を持つ Rydberg 軌道に励起された場合は水平方向と垂直方向の強度がほぼ一致しており、 a_1 対称性を持つ軌道に励起された場合は垂直方向の強度が水平方向の強度よりも大きくなるという CHF_3 とは逆の結果を得た。この CHF_3 と CH_3F の違いは、分子中の F 原子の孤立電子対と、共鳴励起された Rydberg 電子の軌道の形や広がりによるものと考えられる。

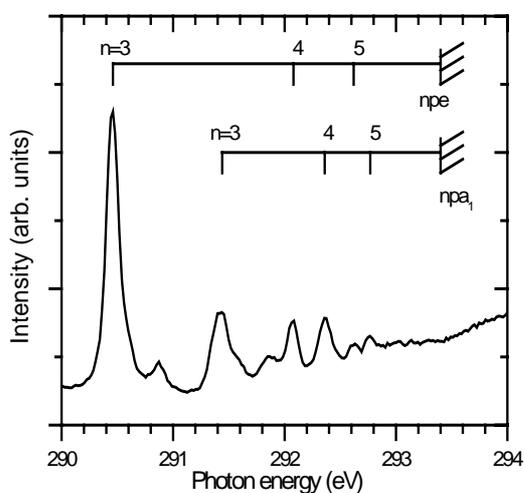


図 3 CH_3F の TIY スペクトル

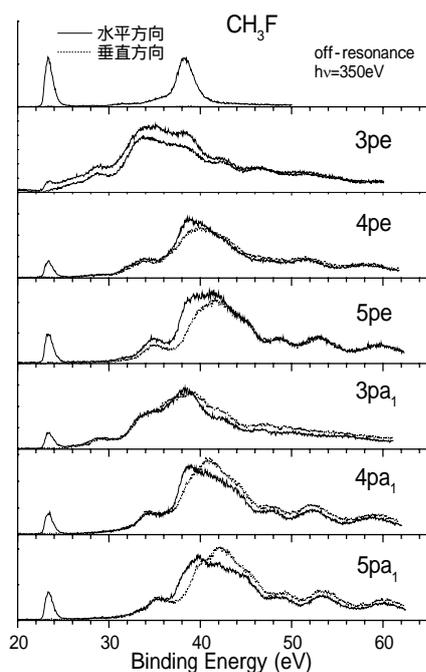


図 4 CH_3F の共鳴オージェスペクトル

[1] N. Kosugi et al., Chem. Phys. Lett. 246 475-480 (1995)