

BF₃ B 1s 内殻励起による 角度分解イオン収量スペクトルの再解析

(広大院理¹・東北大多元研²・SPring-8/JASRI³)

松戸誉央¹、池尻和正¹、岡田和正¹、上田潔²、為則雄祐³、大野啓一¹

【序】 内殻電子は分子内の特定の原子近傍に局在しており、その励起エネルギーは原子により異なる。従って放射光のエネルギーを選択することで目的の内殻電子を光励起することが可能である。内殻励起分子は不安定であるため最終的にはフラグメントに解離する。BF₃の $2a_2''$ B 1s 内殻励起において、原子核の運動がオージェ放出と競争して起きていることが報告されている[1]。本研究ではBF₃の B 1s 内殻励起領域について、リュードベリ状態の帰属を行ったのでこれを報告する。

【実験】 実験はSPring-8のBL27SUで行い、基底状態で D_{3h} の対称を持つBF₃の B 1s 内殻励起領域における全イオン収量及び角度分解イオン収量スペクトルを分解能 $E/\Delta E \sim 12000$ で測定した。

【解析方法】 図1に示したのは実験で得られた全イオン収量及び角度分解イオン収量スペクトルと異方性パラメータのプロットである。 $I(0)$ 、 $I(90)$ はそれぞれ放射光の電気ベクトルに対し 0° 、 90° 方向に設置されたイオン検出器によって得られたスペクトルである。異方性パラメータは $I(0)$ 、 $I(90)$ を用い

$$\beta = \frac{2[I(0) - I(90)]}{I(\text{total})}$$

で表される。ここで $I(\text{total}) = I(0) + 2I(90)$ である。またBF₃が垂直、平行遷移する場合の異方性パラメータをそれぞれ (a_2'') 、 (e') とすると、

$$\beta = \frac{\beta(a_2'')I(a_2'') + \beta(e')I(e')}{I(\text{total})}$$

と表され、理論的な異方性パラメータ $(a_2'') = -1.0$ 、 $(e') = 0.5$ を代入することで得られる $I(a_2'')$ 、 $I(e')$ は対称性分離スペクトルと呼ばれる[2]。しかし、原子核の運動による対称性の低下を考慮すると、

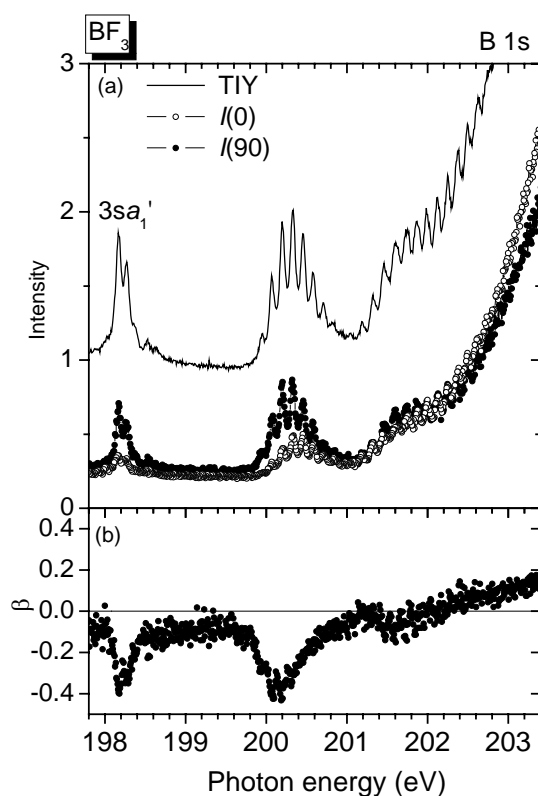


図1：(a)全イオン収量及び角度分解イオン収量スペクトルと(b)異方性パラメータのプロット

垂直、平行遷移の異方性を $(a_2'') = -2 (e')$ の関係を保持しながら少し緩める必要がある。それによって

$$I(a_2'') = \frac{I(\text{total})}{3} \left(\frac{2\beta}{\beta(a_2'')} + 1 \right)$$

$$I(e') = \frac{I(\text{total})}{3} \left(\frac{\beta}{\beta(e')} + 2 \right)$$

が得られ、それぞれ純粋に a_2'' 、 e' に起因するスペクトルであり対称性純化スペクトルとよぶ[3]。得られたスペクトルから振動構造のピーク位置及び強度を得るため、ピーク関数に Voigt 関数を用い、最小二乗法によりフィッティングを行った。

【結果】 図1の 198.2 eV 付近のバンドは $3s a_1'$ B $1s a_1'$ に帰属される。 a_1' a_1' 遷移は双極子禁制であるが、面外変角振動による振電相互作用で許容となり観測されていると考えられる。本研究では 200 eV 付近に現れているバンドよりも上の領域について詳細な解析を試みた。原子核の運動による対称性の低下を考慮し、 $(a_2'') = -0.8$ 、 $(e') = 0.4$ とすることで対称性純化スペクトルを得ることができ、図2にそれぞれ黒丸、白丸で示した。また、そのフィッティングの結果を実線で示した。その結果 $3p e'$ 励起状態での振動数が $\nu = 130 \text{ meV}$ であることがわかった。基底状態での対称伸縮振動の振動数が $\sim 110 \text{ meV}$ であることから、 $3p e'$ 励起状態では B - F 結合強度が強く、結合長が基底状態よりも短くなっていることが示唆される。 $3d e'$ 励起状態での振動数は $\nu = 135 \text{ meV}$ 、 $3p a_2''$ 励起状態については $\nu = 125 \text{ meV}$ となり、同様に基底状態よりも B - F 結合長が短くなっていると考えられる。

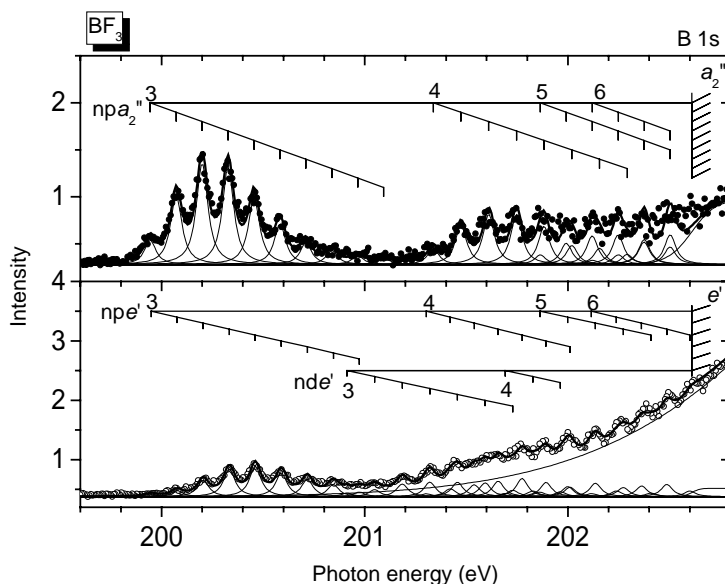


図2：対称性純化スペクトル

- [1] M. Simon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3857 (1997).
- [2] Y. Shimizu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **107**, 2415 (1997).
- [3] K. Okada *et al.*, *Phys. Rev. A*, **67**, 032503 (2002).