

3D12 内殻正孔動力学を考慮したオージェスペクトル計算

(広島大院理¹・Stockholm大²) 高橋 修^{1,2}, Michael Odelius², Lars Pettersson²

【序】オージェ崩壊過程は内殻励起後の原子、分子の失活過程の1つであり、内殻正孔電子状態そのもののみならず数 fs 存在する内殻正孔状態における動力学がスペクトルに反映される。また特に軽原子の場合失活過程のほとんどはオージェ崩壊過程に支配され、その後の解離過程を議論する上で重要なプロセスである。以前我々は電子密度解析に基づくオージェスペクトルの計算手法を開発し[1]、水、アンモニアの正常オージェ過程に対して本手法を適用した。この度本手法をさらに発展させ、内殻正孔動力学を考慮した計算手法を開発した。応用例として、気相水の正常、共鳴オージェスペクトルを、また氷表面の正常、共鳴オージェスペクトル示す。

【計算手法】ここでは一例として気相水の計算例を示す。基底状態の平衡構造を初期構造とし、内殻正孔イオン化状態(正常オージェ過程)、第1共鳴励起状態(共鳴オージェ過程)、第2共鳴励起状態を得た。これらをそれぞれ動力学計算の出発点とし、time step を1 fs としてNewtonの運動方程式を20 fs 時間発展させた。ここに示す結果では初期速度ベクトルは対称伸縮モードに与えた。それぞれの時間ごとに得られた構造をもとに正常オージェ過程では原子価軌道空間内で生じる全ての2正孔状態、また共鳴オージェ過程では全ての1電子2正孔状態の間でvalence full CI計算を行い、オージェ遷移強度、遷移エネルギーを求めた。また得られた線スペクトルをガウス関数で広がりをもたせることでスペクトルを得た。これらに内殻正孔寿命(O1sの場合3.6fs)によるdecay ratioをかけて総和をとり、全オージェスペクトルを得た。なお内殻正孔動力学計算にはStoBe-DeMonを用い、オージェスペクトル計算にはMOLYXを使用した。

【結果】図1に内殻正孔動力学のスナップショットの時間発展を示す。各励起状態における動力学は各ポテンシャルの形状を反映して全く異なる。内殻正孔イオン化状態(c)では小さなbending modeが励起されるが、OH bond lengthはあまり変化しない。これに対し、第1共鳴励起状態(a)は解離性のポテンシャルであり、初期動作は与えた初期速度ベクトルに依存して両方のOH bondが伸長するが、後に一方のOH bondのみが解離する。また第2共鳴励起状態(b)は結合性のポテンシャルであるが、両方のOH bondが大きく励起され、つまりsymmetric stretching modeが励起される。

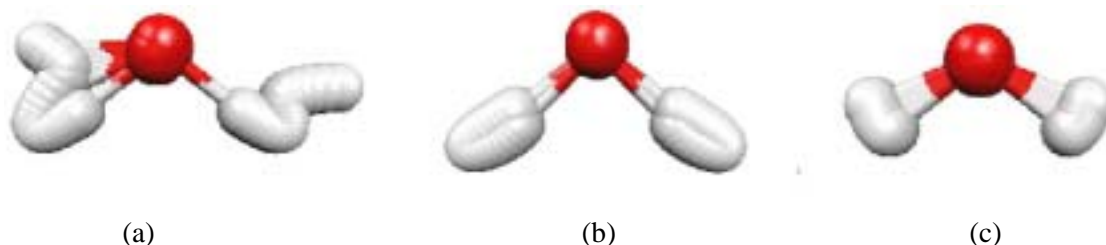


図1 内殻正孔動力学計算のスナップショット。(a)第1共鳴励起状態 (b)第2共鳴励起状態 (c)内殻正孔イオン化状態

図 2 に各励起状態からのオージェスペクトルを示す。内殻正孔イオン化状態(c)の場合、500eV 近辺の大きなピークが時間発展とともにシャープになることが確認できるが、ピーク位置はほとんど変化しない。つまり水の正常オージェ過程は内殻正孔動力学に対して鈍感であり、基底状態の平衡構造を用いたスペクトル計算(0 fs 時のもの)がよい近似となる。また以前の我々の理論計算と比べ今回の結果は密度汎関数法による 1 電子直交基底を用いたが、以前の Hartree-Fock レベルの波動関数と比べ軌道の記述が改善され、実験値とのスペクトルピーク位置、形状の対応を向上させることができた。

それに対し、第 1, 2 共鳴オージェスペクトル(a),(b)は正常オージェスペクトルと異なり、内殻正孔動力学に大きく依存する。つまりピーク位置は時間発展に対して敏感であり、得られたスペクトルは内殻正孔動力学を反映し、0 fs 時のもの SUM スペクトルを比べるといくぶんブロードニングをおこなっている。ここでは第 1 共鳴オージェスペクトルについて議論する。第 1 励起状態は通常 $O(1s) \rightarrow 4a_1$ 励起と帰属され、508, 510eV 付近の振動構造は超高速解離を反映していると言われている[2]。つまりオージェ崩壊よりも結合解離が速く、オージェ崩壊は OH ラジカル生成後におこる。ここで示したスペクトルでもいまだ強度は弱いが 510eV 近辺のピークが再現された。つまりメインピークよりいくぶん高エネルギー側にみられるピークは H 原子が解離しつつある過程を反映したものであると解釈できる。

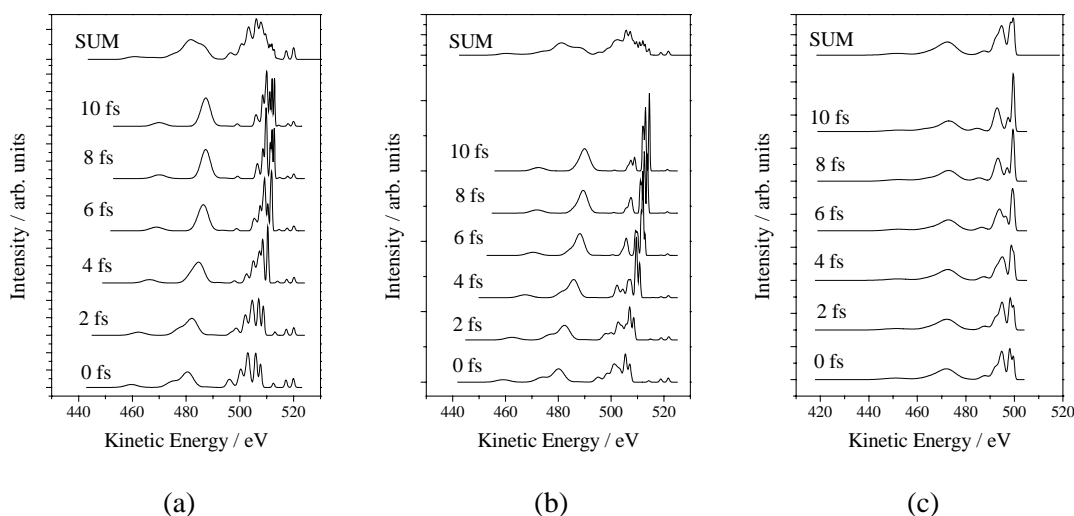


図 2 各励起状態からのオージェスペクトル。(a)第 1 共鳴オージェスペクトル (b) 第 2 共鳴オージェスペクトル (c) 正常オージェスペクトル

講演では第 1 共鳴励起状態からのオージェスペクトルに対する詳しい解析、固相水の正常、共鳴オージェスペクトルについても合わせて報告する。

[1]M. Mitani et al, J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom. 128 (2003) 103-117.

[2]I. Hjelte et al, Chem. Phys. Letters, 334 (2001) 151-158.