

水の内殻共鳴励起後のオージェ崩壊過程

(広島大院理) 高橋 修

【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、数 fs 存在する内殻正孔状態における構造緩和がスペクトルに反映され、また励起状態、励起サイトに依存するため、その後の特異的な反応を引き起こす要因となっている。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。近年我々は電子密度解析に基づくオージェスペクトル計算手法を開発し[1]、さらに昨年度本討論会にて内殻正孔動力学を加味した計算手法を報告した。今回はオージェ崩壊過程の励起状態依存性について報告する。

【計算手法】気相水の計算例を示す。励起エネルギーに対して広くサンプリングするため、内殻正孔軌跡計算の初期構造はポテンシャル面上に数百点サンプルした。初期速度はゼロとし、軌跡計算の 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。それぞれの時間ごとに得られた構造をもとに全ての 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、オージェ電子運動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コンボリューションしスペクトルを得た。これらに内殻正孔寿命 (O1s の場合 4.1fs) による decay ratio をかけて総和をとり、各軌跡に対するオージェスペクトルを得た。さらに励起光依存スペクトルを得るために実験による励起光の band width(今の場合は 140meV)より算出される重みをかけ和をとることにより励起エネルギー依存のオージェスペクトルを得た。なお内殻正孔軌跡計算には StoBe-DeMon を使い、オージェスペクトル計算には MOLYX を使用した。

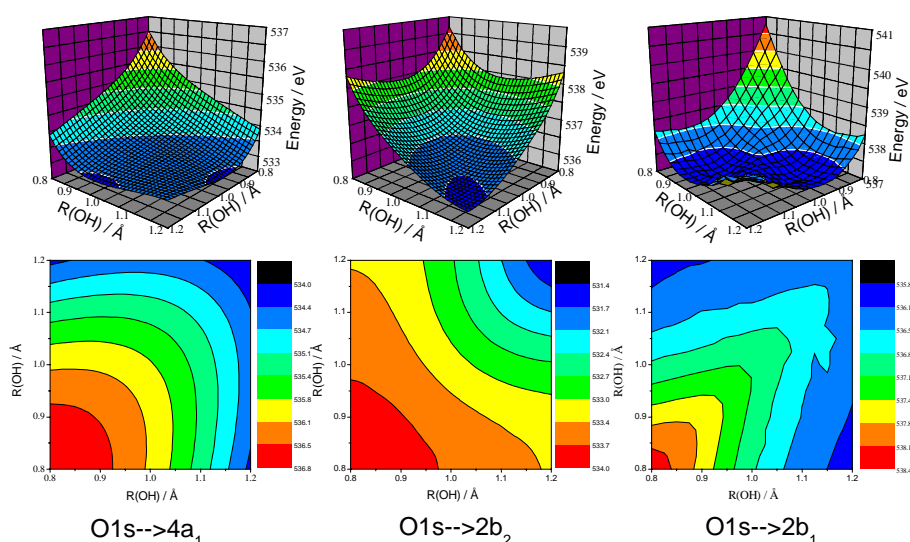


図1 水の内殻共鳴励起状態のポテンシャル図(上段)と基底状態とのエネルギー差マップ(下段)

【結果】すでに第1共鳴励起状態($O1s \rightarrow 4a1$)は解離性、第2共鳴励起状態($O1s \rightarrow 2b2$)は対称伸縮モードが大きく励起されることが実験的にもよく知られている。図1に各共鳴励起状態のポテンシャル図を示す。ただし結合角は104度に固定している。 $O1s \rightarrow 4a1$ 励起状態ではOH結合の解離チャンネルがあり、超高速解離を引き起こす。また $O1s \rightarrow 2b2$ 励起状態は対称伸縮が大きく励起される。これら2つの励起状態では基底状態の平衡構造からの励起エネルギーは吸収スペクトルによるピーク位置と比較してかなり低く、共鳴位置付近では強く振動励起されていることが予想される。それに対して $O1s \rightarrow 2b1$ 励起ではほとんど振動励起されていない。

次にオージェスペクトルについて示す。ここでは $O1s \rightarrow 4a1$ 励起後のもののみ議論する。図2に得られた共鳴オージェスペクトルを示す。おおむね実験によるスペクトル[2]を再現することができた。また青、緑線で示した2つのピーク強度は励起エネルギーに依存して逆転する。我々はこれらのピークをそれぞれ H_2O (遅い解離)、 OH (速い解離)に起因するものであると帰属した。また軌跡計算の結果をさらに解析することで、それぞれの時系列に対するフラグメントの割合を算出できる。ここでOH結合は1.5以上伸びると解離したとして解析した。図3に上の情報から計算スペクトルを各フラグメントに分解したものを示す。参考のため同時に D_2O に対する結果も示した。510eV付近の強度はフラグメントによって増加していることが明らかである。またOH結合は $O1s$ 内殻正孔寿命(4.1fs)以内に約1.8、OD結合は約1.4であり、明確な同位体効果が見られた。

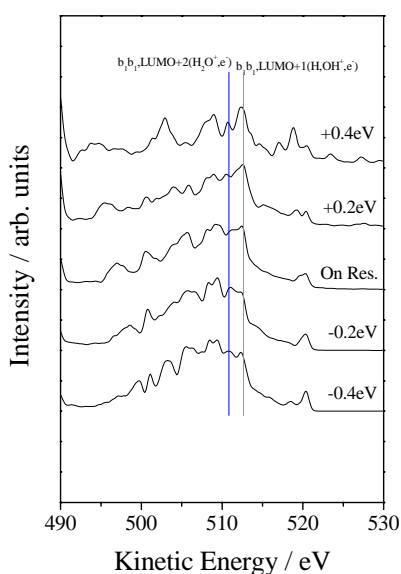


図2 $O1s \rightarrow 4a1$ 励起による共鳴オージェスペクトル

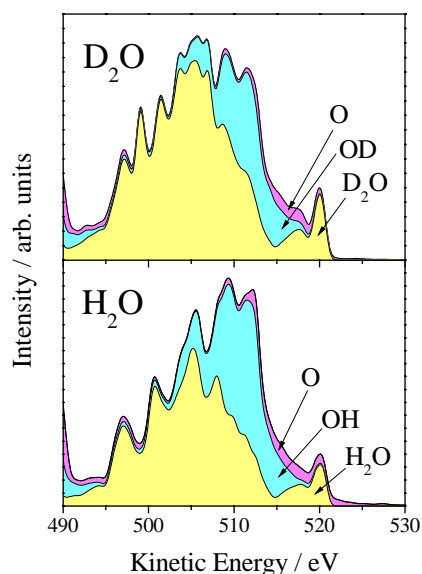


図3 オージェスペクトルの同位体依存性

講演では他の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.