

水素化物(NH₃,H₂O,HF)の内殻共鳴励起後のオージェ崩壊過程

(広島大院理) 松山公大、○高橋 修、山崎勝義

【序】近年の放射光施設の充実および軟X線分光技術の向上により、内殻励起後の反応過程に対する研究がさかんに行われている。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る。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の1つとなる。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[2]を報告した。本手法を同じ水素化物であるHF, NH₃の第一内殻共鳴励起状態に適用し、オージェスペクトルへの内殻正孔動力学の影響を考察した。

【計算手法】励起エネルギーに対して広くサンプリングするため、2種類の初期サンプリング手法について検討した。1.内殻正孔軌跡計算の初期構造をポテンシャル面上に数百点サンプリングし、初期速度はゼロとする。2.初期座標は基底状態の平衡構造に固定し、過剰エネルギーを分子内振動エネルギーとして与える。軌跡計算のtime stepを0.1 fsとしてNewtonの運動方程式をHFでは10fs, NH₃では30 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(F1sでは2.1fs, O1sでは4.1fs, N1sでは5.0fs)による存在比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を用い、オージェスペクトル計算にはMOLYXを使用した。

【結果】まず各分子の内殻正孔動力学について議論する。表1にそれぞれの分子のX-H平衡核間距離、Frank-Condon領域における内殻正孔状態のポテンシャルの傾き、内殻正孔寿命内における結合伸長距離を示す。内殻正孔状態においては核電荷が大きい方が大きな反発を示す。これは内殻正孔による大きなクーロン反発のためであり、等価内殻近似により容易に理解できる。しかし内殻正孔寿命は核電荷に対して小さくなるため、内殻正孔寿命内での結合伸長はせいぜい0.5 Å程度となる。オージェ崩壊は解離しながらおきているが、解離のほとん

Table 1 Gradient of potential energy surfaces at the core-hole state and bond elongation within core-hole lifetime.

Molecule	R(X-H)(initial)/Å	Gradient / eV Å ⁻¹	ΔR ^(a) / Å
NH ₃	1.01	-3.13	0.33
H ₂ O	0.98	-4.50	0.44
HF	0.92	-13.75	0.26

^(a) bond elongation within core hole lifetime during core-hole excited state dynamics calculations

どはオージェ終状態のポテンシャルに支配されていると思われる。

次にHF, H₂Oの第1共鳴励起状態におけるオージェスペクトルを図1に示す。これらの分子では内殻共鳴励起状態に励起後、フラグメントイオンに帰属されるピークが観測されている[3]。特にHFの場合はすでに波束動力学に基づく詳細な解析がなされているが、ここではあえて粗い近似での解析を試みる。HFのオージェスペクトルでは時間に関わらず650eV近辺のピークはほとんど動かない。これは共鳴励起状態のポテンシャルとオージェ終状態のポテンシャルが動力学に対してほぼ同程度の反発型のポテンシャルであるため、見かけ上ピークシフトがおこらないためである。それに対しH₂Oでは経過時間に応じて510eV付近のピークが高エネルギー側にシフトしており、構造変化、特に結合伸長に対して敏感で結合様式の変化が如実にスペクトルに反映されていることが分かる。オージェスペクトルのピークブロードニングはその状態に起因する自然幅と内殻正孔動力学による。HFの場合後者による影響がほとんどないため、結果として鋭いピークとなり解離生成物(今の場合はフッ素原子)のオージェとして帰属されているのではないかと推察される。それに対してH₂Oの場合はスペクトルのブロードニング(高分解能スペクトルではフラグメントイオンの振動構造)が超高速解離の証拠となっている。NH₃もH₂Oと同様の傾向が見られた。

我々の内殻正孔動力学を加味したオージェスペクトル計算により、新たなスペクトル解釈を与えることができた。しかしより大きな分子の内殻励起後の超高速解離過程については、理論、実験どちらかだけで議論することは難しく、両者を加味し解析する必要があると思われる。

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

[2]O. Takahashi et al, J. Chem. Phys., 124 (2006) 064307.

[3]P.Salek et al, Chem. Phys. Letters, 343 (2001) 332; I. Hjelte et al, ibid., 334 (2001) 151; I. Hjelte et al, ibid. 370 (2003) 781.

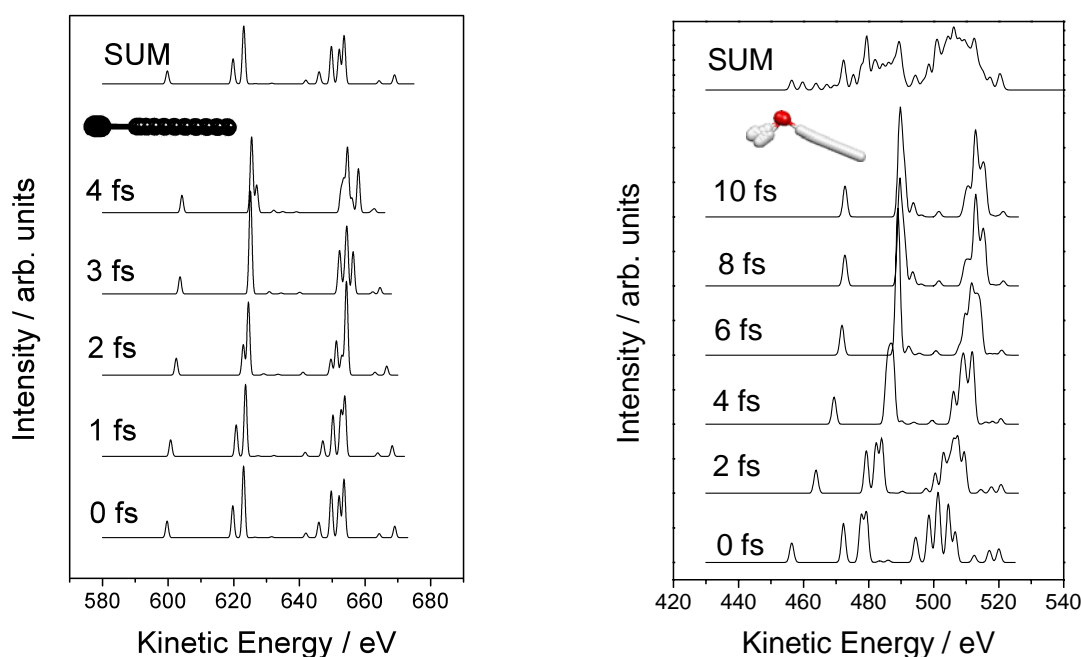


Fig.1 Time dependent resonant Auger spectra of HF(left) and H₂O(right).