

核の運動を含んだオージェ電子分光スペクトルの理論計算

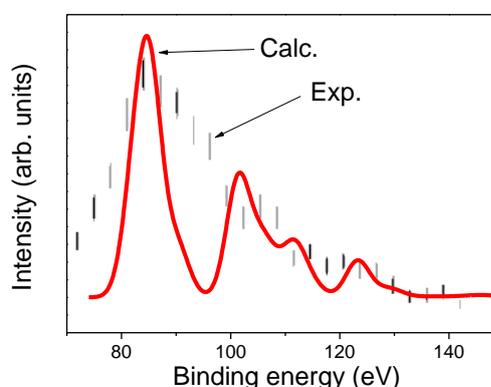
○高橋 修¹, 高木沙弥², 国武尚登², 山崎勝義²¹ 広島大学 ISSD(〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1)² 広島大学大学院理学研究科(〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1)

(緒言) オージェ崩壊過程は内殻正孔生成後の失活過程のうちの1つであり、第二周期原子で構成される分子にとって主要なプロセスである。内殻正孔状態は不安定であるため、崩壊過程は内殻正孔生成後数 fs(1 fs=10⁻¹⁵ s)のうちにおこる。このような短時間にもかかわらず水素のような軽い原子が内殻励起原子に結合していた場合、核運動が大きく励起されることがあり、実測スペクトルにその影響が顕著に反映される[1]。オージェ崩壊より結合解離が優勢に起こる“超高速解離”現象は1つの例である。こうした核運動に対する話題は軟 X 線分光研究の分野では近年さかんに議論されており、気相分子のみならず凝縮相においても多くの観測例がある。核ダイナミクスの正体を解明することは計算化学の役割であり、そのために核運動を含んだ計算により実測スペクトルを再現する必要がある。

以前我々はオージェ遷移強度を電子密度解析によって近似する簡便な計算手法を提案した[2]。我々の近似はかなり粗いにもかかわらず実験スペクトルをかなり精度よく再現し、またその簡便さのため大きな分子に対して適用することはやさしい点が長所である。当初は CI 空間を原子価軌道空間内に固定していたため励起エネルギーの精度に問題があったが、最近 CI 空間を拡張することで精度が改善されることを確かめた。

また最近、H₂O⁺のような不安定化学種に対するオージェスペクトルが報告された[3]。H₂O の場合と異なり、核の運動が大きく励起されていることが示唆された。本研究では、以前の計算手法を拡張し開殻系に対しても適用できる新たなコードを開発し、H₂O⁺のオージェダイナミクスについて議論する。

(方法) 本研究ではオージェ遷移確率は二段階機構で解析を行う。基底状態の構造サンプリングは長時間の古典的分子動力学計算によって得られた軌跡のうちからランダムに 100 点構造サンプリングした。それぞれの構造に対して、内殻イオン化状態における内殻正孔ダイナミクス計算を時間幅を 0.2 fs ずつとし 10 fs 実行した。得られた軌跡に沿っ

図 1 : H₂O⁺の正常オージェスペクトル

オージェ終状態（3価イオン化状態）を MR-SDCI 計算により、オージェ遷移確率をそれぞれ算出した。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 では 4.1 fs）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。さらに基底状態での重みをかけて総和をとることにより全オージェスペクトルを得た。

(結果) H_2O^+ の正常オージェスペクトルを図 1 に示す。実験スペクトルは Muche ら[3] を参照した。計算スペクトルはピーク位置を強調するため、あえて細い半値幅のガウス関数を用いスペクトルを作成していることを注意しておく。我々の計算スペクトルは精度よく実験スペクトルを再現することができた。

次に中性水分子のオージェスペクトルとの比較を図 2 に示す。初期構造は基底状態の平衡構造とした。 H_2O の場合（左図）、内殻正孔による構造変化は顕著でなくゆっくりと偏角振動が励起されるだけである。この場合はスペクトルのピーク位置はそんなに変化しない。一方、 H_2O^+ の場合（右図）、非常に速い OH 結合解離がおり、ピーク位置が低エネルギー側にシフトする。この速いダイナミクスがスペクトルピークおよびピークの形状の変化に反映されると解釈できる。

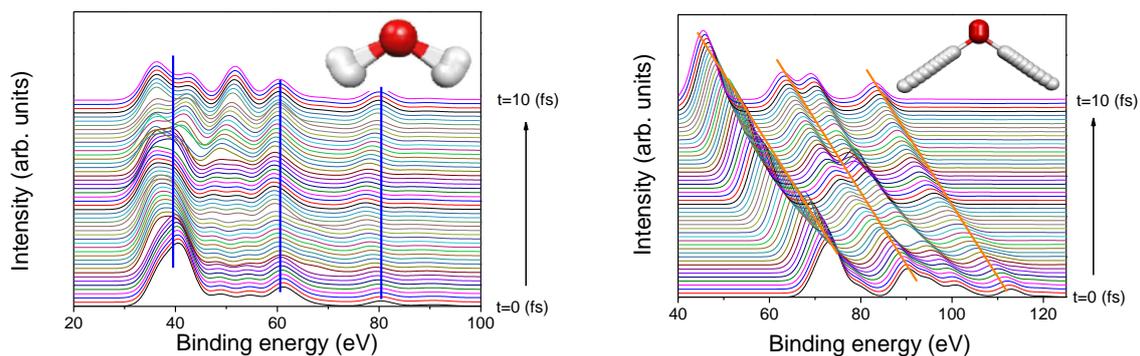


図 2 : H_2O (左) と H_2O^+ (右) のオージェスペクトルの時間変化

(参考文献) [1] O. Talahashi *et al*, *J Chem. Phys.* **124** 064307 (2006). [2] M. Mitani *et al*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128** 103(2003). [3] M. Muche *et al*, *Chem. Phys. Lett.* **558** 82 (2013).