

# 1B04 内殻電子過程の理論精密分光：構造変化と valence-Rydberg 相互作用

(京大院工<sup>1</sup>、京大福井セ<sup>2</sup>、量子化学研究協会<sup>3</sup>)

○江原正博<sup>1,2</sup>、山田直昭<sup>1</sup>、福田良一<sup>1,3</sup>、中辻 博<sup>1,3</sup>

**序** 分子は内殻電子過程において特徴的な構造変化を示す。近年、軟X線を用いた分光法の発展により、内殻電子過程による構造変化や励起ダイナミクスの観測が可能になりつつある。角度分解イオン収量分光法(ARIY)では、空間対称性を分離した振動スペクトルの観測に成功している。本研究では、上智大学・東北大学の実験グループと協力研究し、N<sub>2</sub>O 分子の O1s 内殻励起に伴う構造変化と valence-Rydberg 相互作用について検討した。

**方法** N<sub>2</sub>O の O1s 内殻励起状態について SAC-CI 法[1]を用いて理論計算を行った。SAC-CI 法では最近開発された Direct 法のアルゴリズム[2]を用い、N<sub>2</sub>O の内殻励起状態には Equivalent Core 近似を用いた。基底関数には valence 部分に cc-pVTZ(-f)を用い、double zeta レベルの Rydberg 関数を加えた。

## 1. N<sub>2</sub>O の O1s 内殻励起状態の特徴的な構造変化と振動スペクトル[3]

図1にN<sub>2</sub>OのO1s内殻励起の実験スペクトルを示す。図は300Kと700Kで観測されたスペクトルを、ボルツマン分布から始状態が振動基底状態と振動励起状態に分離したものである[4]。特に4sσ状態では高振動状態が励起された振動スペクトルが観測されている。そこでNNおよびNOの結合について2次元のポテンシャル曲面を計算し、O1s内殻励起状態の構造変化を検討した。図2にΣ対称性の励起状態のNO距離に対するポテンシャル曲線を示す。3sσ状態は解離型であり、実験スペクトルに対応している。3pσ状態と3dσ状態のポテンシャル曲線はイオン化状態に収束するRydberg系列の形状であり、スペクトルはポテンシャル曲線を反映した振動

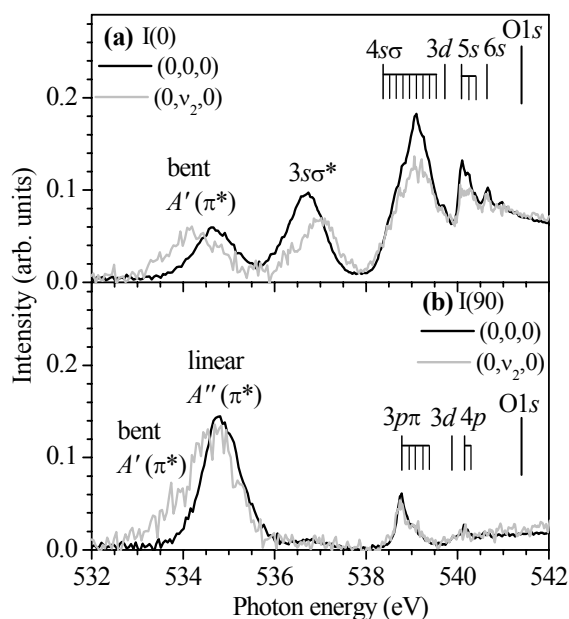


図 1. 始状態を振動基底状態と変角振動励起状態とに分離した N<sub>2</sub>O の O1s 内殻励起領域における ARIY スペクトル

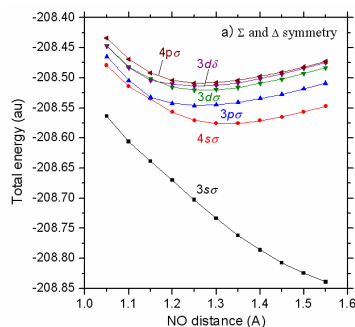


図 2. N<sub>2</sub>O の O1s 内殻励起状態のポテンシャル曲線: NO 結合距離依存性

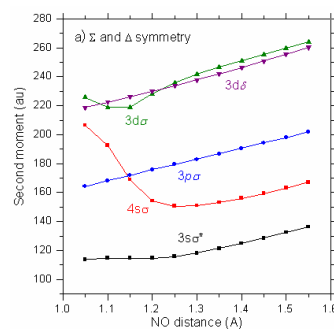


図 3. N<sub>2</sub>O の O1s 内殻励起状態の second moment: NO 結合距離依存性

構造を示している。しかし、 $4s\sigma$ 状態は構造変化が大きく、 $O1s$ 励起によって高振動状態が励起される。これは $4s\sigma$ 状態において valence-Rydberg 混合がおきていることによる。そこで Second moment,  $\langle r^2 \rangle$ による解析を行った(図3)。図3から $4s\sigma$ 状態において valence-Rydberg 混合が大きいことが明らかになった。

## 2. 始状態の振動励起の効果[4]

次に始状態の振動励起の効果について検討した。実験スペクトルでは、 $\pi^*$ 励起は始状態が変角振動励起状態のとき、振動基底状態のものと比べて幅が広がり、低エネルギー側にシフトしている。また、 $ns\sigma$  Rydberg 状態では吸収強度が振動基底状態のものと比べて強度が小さくなっている。これらの内殻励起スペクトルの始状態依存性について検討するために、 $O1s$ 内殻励起状態の結合角方向の計算を行った。図4に結合角方向のポテンシャル曲線を示す。図から $1A'(\pi^*)$ 励起状態以外は直線構造が最も安定であることがわかる。 $\pi^*$ 励起では、始状態が振動励起状態の場合、Renner-Teller pairのうち屈曲した $A'$ 状態の低エネルギー側への遷移が強調されることがわかる。また、 $ns\sigma$  Rydberg 状態は屈曲すると不安定化し、 $np\pi/np\sigma$  Rydberg と交差する。図5に結合角方向の second moment を示す。分子が屈曲すると  $ns\sigma$  Rydberg 状態の second moment は増大することから、状態の性質が valence 的から Rydberg 的へと変化することがわかる。特に、 $4s\sigma$  と  $5s\sigma$  の second moment は、ポテンシャル曲線の交差点付近から大きく変化していることが分かる。始状態が変角励起状態の場合に  $ns\sigma$  Rydberg 状態の強度が弱くなるのは、この valence-Rydberg 相互作用が弱くなることによることが示された。

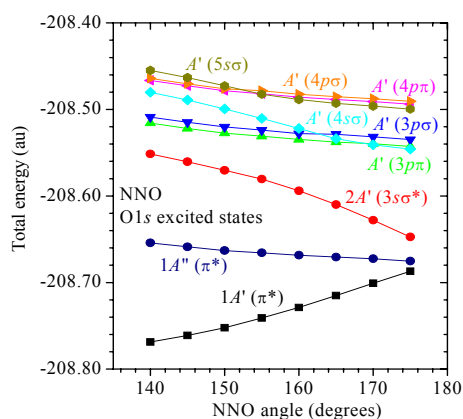


図4.  $N_2O$  の  $O1s$  内殻励起状態のポテンシャル曲線: 結合角依存性

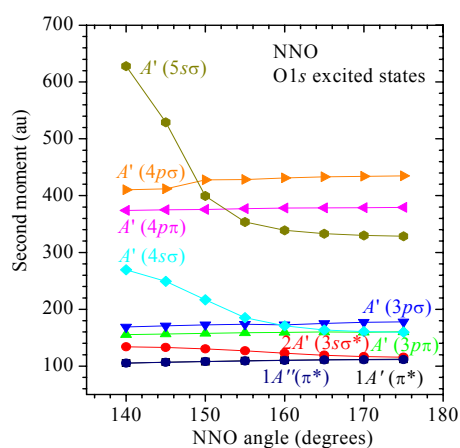


図5.  $N_2O$  の  $O1s$  内殻励起状態の second moment: 結合角依存性

- [1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362 (1978); *ibid.* 67, 329, 334 (1979).  
 [2] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* 126, 084104 (2007).  
 [3] T. Tanaka, K. Ueda, R. Feifel, L. Karlsson, H. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, M. Ehara, R. Fukuda, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 435, 182 (2007).  
 [4] T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J.R. Harries, G. Prumper, H. Tanaka, K. Ueda, *submitted*.