

2P071 N₂O の内殻励起状態における構造変化と振動解析

(京大院工¹、京大福井セ²、量子化学研究協会³)

○山田直昭¹、江原正博^{1,2}、福田良一^{1,3}、中辻 博^{1,3}

【序】角度分解イオン収量分光法の進展によって、空間対称性を分離した振動スペクトルの観測が可能になった。しかし、その詳細を明らかにするためには、理論の情報は必要不可欠である。我々はこれまでに CO, N₂, N₂O, CO₂ などの分子について、AIRY 分光法と理論計算によって内殻励起状態や内殻イオン化状態における構造変化の研究を行ってきた[1-4]。本研究では、最近 AIRY 分光法によって観測された N₂O の O1s および N1s 内殻励起スペクトルの振動構造について SAC-CI 法を用いて精密に研究し、それらの状態における構造変化について検討した。

【理論計算】SAC-CI 法[5]を用いて N₂O の内殻励起状態の計算を行った。SAC-CI 法では最近開発された Direct 法のアルゴリズム[6]を用いた。N₂O の内殻励起状態の計算には 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。

【結果】

N₂O 分子の O1s 内殻励起スペクトル[1]

一例として、N₂O 分子の O1s 内殻励起状態の TIY 法、ARIY 法によるスペクトルを比較する。ARIY 法では、 Σ 状態と Π 状態が分離されて観測されていることがわかる。3 σ 状態には振動構造は観測されず、4 σ 状態では高振動状態が励起されている。またその他の状態では通常の Rydberg 状態の振動スペクトルを示している。これらの振動スペクトルを検討するために SAC-CI 法によりポテンシャル曲面を計算して検討した。図 2 に Σ 対称性の内殻励起状態のポテンシャル曲線を示す。3 σ 状態は解離型であり、振動構造が観測されないことを説明する。4 σ 状態は構造変化が非常に大きく、高振動状態が励起される。また、3 ρ 状態、3 $d\sigma$ 状態のポテンシャル曲線は Rydberg 状態の形状であり、振動スペクトルは通常の Rydberg 状態の形を示す。4 σ 状態で構造変化が大きいことに関して

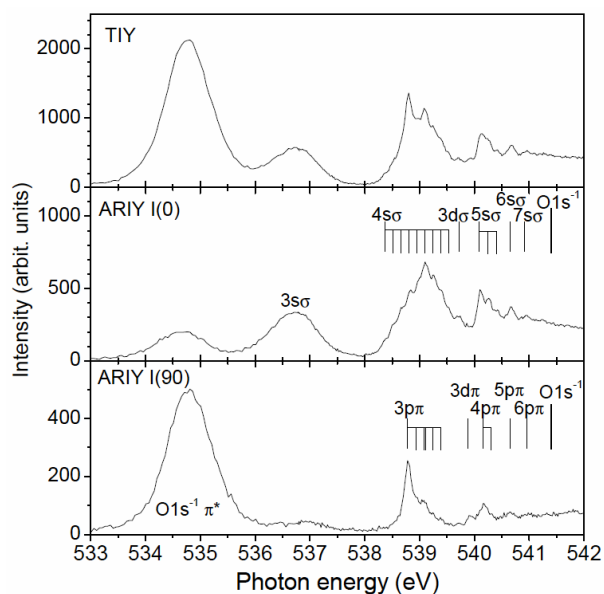


図 1. N₂O の O1s 内殻励起スペクトル

second moment を解析することによって検討した。図 3 に励起状態の second moment を示す。図から $3s\sigma$ 状態と $4s\sigma$ 状態では、valence-Rydberg coupling が極めて大きいことが分かる。さらに 2次元のポテンシャル曲面に基づいて振動の波動関数を計算し、Franck-Condon 因子を計算した。図 4(a)に $4s\sigma$ 状態の振動スペクトル、図 4(b)に $3p\pi$ 状態の振動スペクトルをそれぞれ示す。理論は実験スペクトルを良く再現しており、 $4s\sigma$ 状態では特徴的な高振動励起されたスペクトルが計算され、 $3p\pi$ 状態の振動スペクトルは通常の Rydberg 励起に相当するスペクトルであった。N1s 内殻励起状態の解析を行った結果についても報告する。

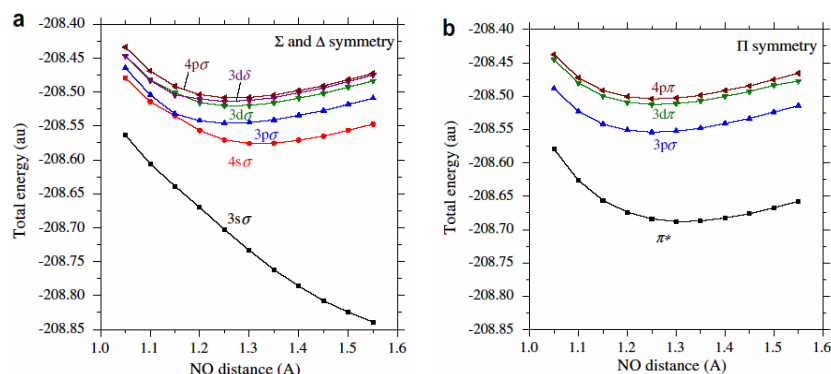


図 2. N_2O の O1s 内殻励起状態(Σ 状態と Π 状態)のポテンシャル曲線

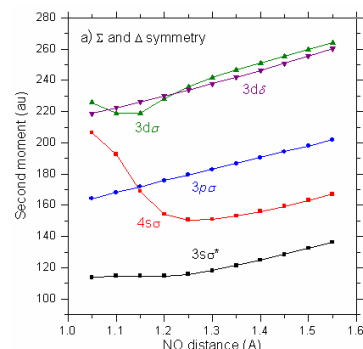


図 3. N_2O の O1s 内殻励起状態(Σ 状態)の second moment

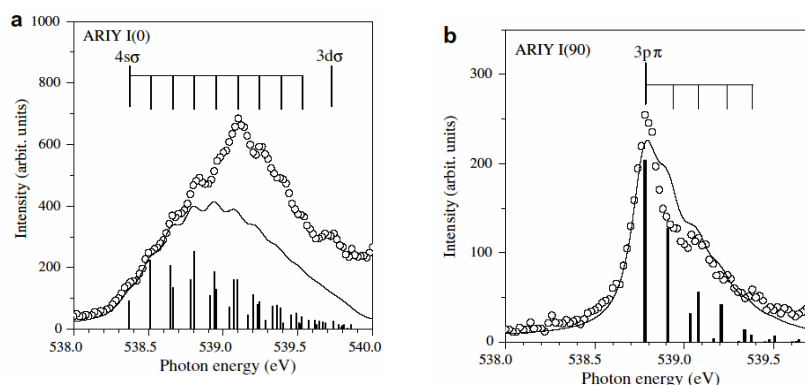


図 4. N_2O の O1s 内殻励起状態の振動スペクトル(a) $4s\sigma$ 状態と(b) $3p\pi$ 状態

- [1] 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).
- [2] T. Hatamoto, M. Matsumoto, X.-J. Liu, K. Ueda, M. Hoshino, K. Nakagawa, T. Tanaka, H. Tanaka, M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 155, 54 (2007).
- [3] M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, R.R. Lucchese, J. Söderström, T. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* 438, 14 (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*.
- [5] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362 (1978); *ibid.* 67, 329, 334 (1979).
- [6] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* 126, 084104 (2007).