

1P135 内殻イオン化状態における相対論的効果に関する理論的研究
 (分子研・計算セ¹、JST-CREST²、豊田中研³、量子化学研究協会⁴)
 ○江原正博^{1,2}、倉本 圭³、中辻 博^{2,4}

序 内殻電子過程の理論研究では、軌道緩和と電子相関をともに精度よく記述することが重要である。我々は、SAC-CI general-R 法[1]を用いて、様々な内殻電子過程（内殻励起・イオン化状態、内殻イオン化サテライト状態、振動スペクトル、バレンス・リドベルグ相互作用等）を研究し[2]、これらの状態を精密に記述する方法を確立し、第二周期の原子を含む系を系統的に研究してきた。しかし、重い元素を含む分子の内殻電子過程では相対論的効果が顕著に現れると考えられる。本研究では、相対論的ハミルトニアンに基づく SAC-CI 法を第三周期の元素を含む分子の内殻イオン化エネルギーに応用し、相対論的効果について検討した[3]。

方法 F 原子および第三周期の原子(Si, P, S, Cl)を含む分子の内殻イオン化状態の理論計算を行った。相対論的効果は Douglass-Kroll-Hess(DK2)ハミルトニアンの spin-free 部分のみを考慮し、SAC-CI SDT-R 法[1]を用いて理論計算を行った。基底関数には valence 部分に Ahlrichs の TZ (10s6p)/[6s3p](第二周期元素)、(12s9p)/[8s5p] (第三周期元素)を用い、分極関数 2d と diffuse 関数[2s2p2d]を加え、H 原子には(6s3p)/[3s1p]を用いた。また、内殻イオン化する原子には 1s 軌道の微分基底[3p]を加えた。

1. F1s 内殻イオン化エネルギー

表 1 および図 1 に CH₃F, HF, ClF, F₂ の F1s 内殻イオン化エネルギーの理論値と実験値を比較する。これらの分子ではイオン化エネルギーは 692.7~696.7 eV と 4 eV の化学シフトがある。非相対論的 SAC-CI 法は、実験値に対して過小評価しており、平均誤差は 0.49 eV であった。一方、相対論を考慮した SAC-CI 法では、平均誤差は 0.22 eV と改善した。相対論的 SAC-CI 法は、これらの分子の化学シフトをほぼ再現したが、HF と ClF の I.P.はきわめて近くこれらについては順序を再現できていない。相対論的効果は、F1s 内殻イオン化では軌道近似に基づく約 0.6 eV であるが、SAC-CI 法では 0.38~0.57 eV であり、相対論的効果と電子相関の効果が相殺していることがわかる。

表 1. CH₃F, HF, ClF, F₂ の F1s イオン化エネルギー

| 分子 | 実験 | 相対論的 SAC-CI | 非相対論的 SAC-CI | 相対論的効果 (eV) | |
|-------------------|--------|----------------|-----------------|-------------|------|
| | | | | SAC-CI | SCF |
| CH ₃ F | 692.66 | 692.98 | 692.41 | 0.57 | 0.60 |
| HF | 694.22 | 694.38 | 694.00 | 0.38 | 0.60 |
| ClF | 684.44 | 694.11 | 693.59 | 0.48 | 0.59 |
| F ₂ | 696.69 | 696.61 | 696.07 | 0.46 | 0.59 |
| 平均誤差 | - | 0.22 | 0.49 | - | - |

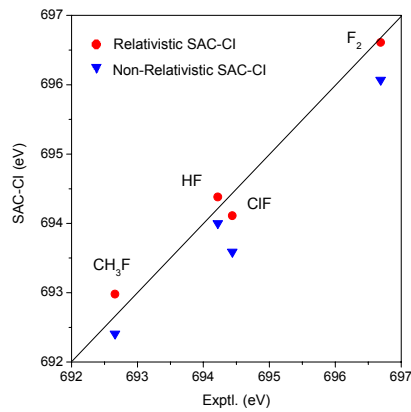


図 1. CH₃F, HF, ClF, F₂ の内殻イオン化エネルギー

2. 第三周期元素を含む分子の内殻イオン化エネルギー

次に第三周期元素を含む分子、SiH₄, PH₃, H₂S, OCS, CH₃Cl の内殻イオン化エネルギーについて検討した(表 2)。非相対論的 SAC-CI 法では、F1s の場合と同様に実験値に対して過小評価するがその誤差は 3~6 eV と大きい。相対論的效果はこれらの内殻イオン化エネルギーで 4~9 eV 程度あり、相対論的 SAC-CI 法は実験値からの誤差を改善するが、若干過大評価することになる。一例として、H₂S 分子では、実験値 2478.5 eV に対して、非相対論的 SAC-CI 法では 2472.98 eV、相対論的 SAC-CI 法で 2479.51 eV である。Si, P, S を含む分子では実験からの誤差は約 1 eV 程度であるが、これは基底関数に起因するものであると考えている。これらの場合についても、相対論的效果は、軌道近似と電子相関を考慮した場合で 0.15~0.4 eV 程度の違いがあり、相対論的效果と電子相関の効果が相殺することがわかる。この相殺の効果は相対論的效果に比べると非常に小さい。

表 2. SiH₄, PH₃, H₂S, OCS, CH₃Cl の内殻イオン化エネルギー(eV)

| 分子 | 実験 | 相対論的 SAC-CI | 非相対論的 SAC-CI | 相対論的效果 (eV) | |
|--------------------|--------|----------------|-----------------|-------------|------|
| | | | | SAC-CI | SCF |
| SiH ₄ | 1847.1 | 1848.24 | 1843.96 | 4.28 | 3.97 |
| PH ₃ | 2150.5 | 2151.25 | 2146.32 | 4.93 | 5.30 |
| H ₂ S | 2478.5 | 2479.51 | 2472.98 | 6.53 | 6.94 |
| OCS | 2480.3 | 2481.84 | 2475.06 | 6.78 | 6.93 |
| CH ₃ Cl | 2829.4 | 2832.15 | 2823.35 | 8.80 | 8.95 |

[1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 331 (1991); M. Ehara, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 347 (1998).

[2] K. Ueda, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Ehara, F. Oyagi, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 243004 (2005); K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **122**, 014304 (2005); M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, A. De Fanis, K. Ueda, *J. Chem. Phys.* **125**, 114304 (2006).

[3] M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *submitted for publication*.