

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)を研究してきた[2]。本発表では、分子場分裂やスピン軌道分裂に基づく複雑な内殻励起スペクトルの解析、第三周期元素の内殻電子過程における相対論的効果[3]、バレンス・リドベルグ相互作用とその温度効果[4]について報告する。

方法 SO₂ の 2p 内殻励起状態を SAC-CI general-R 法に基づいて研究した。スピン軌道相互作用を SAC-CI 解について評価し、ポテンシャル曲面から振動スペクトルを計算した。相対論的効果の研究では、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。Douglass-Kroll-Hess(DK2)ハミルトニアンを考慮し、SAC-CI SDT-R 法を用いて計算した。また、N₂O の励起状態は Equivalent-core model を用いて direct SAC-CI 法を用いた。

結果

1. SO₂ の S2p- π^* 内殻励起状態

SO₂ の S2p- π^* 励起状態には分子場分裂、スピン軌道分裂、振動構造があり、複雑なスペクトルを示す。理論計算から対称伸縮振動方向に構造変化が大きく、振動構造は主に対称伸縮によるものであることが示された。図1は、対称性を分離したスペクトル(B₁のみ)と理論スペクトルを比較したものである。理論は実験をよく説明しており、今後、3次元の振動モードに関する詳細な解析を行う。

2. 第三周期元素を含む分子の内殻イオン化エネルギー

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1)。相対論的効果は4~9 eV程度ある。相対論的効果は、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、相対論的効果と電子相関の効果が相殺することが示された。

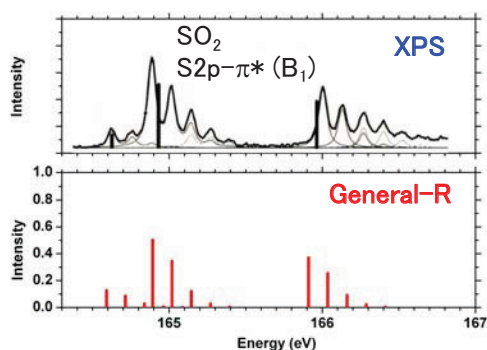


図1. SO₂ の S2p- π^* 励起状態(B₁)の XPS と SAC-CI general-R 法の比較

表1. SiH₄, PH₃, H₂S, OCS, CH₃Cl の内殻イオン化エネルギー(eV)

分子	実験	相対論的効果 (eV)			
		相対論的 SAC-CI	非相対論的 SAC-CI	相対論的効果 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

3. バレンス・リドベルグ混合とその温度効果

分子は内殻電子過程において特徴的な構造変化を示す。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、 N_2O 分子の $O1s$ 内殻励起に伴う構造変化とバレンス・リドベルグ相互作用について検討した。

N_2O 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 図2に N_2O 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。特に $4s\sigma$ 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。図3に \cdot 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。 $4s\sigma$ 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 $4s\sigma$ 状態においてバレンス・リドベルグ混合がおきていることによることを明らかにした。

始状態の振動励起の効果 さら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、 π^* 励起は始状態が変角振動励起状態のとき、振動基底状態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、 $3s\sigma$ 、 $4s\sigma$ リドベルグ状態では吸収強度が振動基底状態のものに比べて強度が小さくなる。これらの内殻励起スペクトルの始状態依存性について、屈曲構造におけるポテンシャル曲線と電子密度の広がり(図4)から明らかにした。

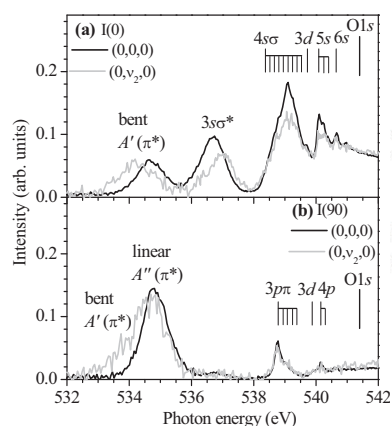


図2. N_2O , $O1s$ 内殻励起スペクトル

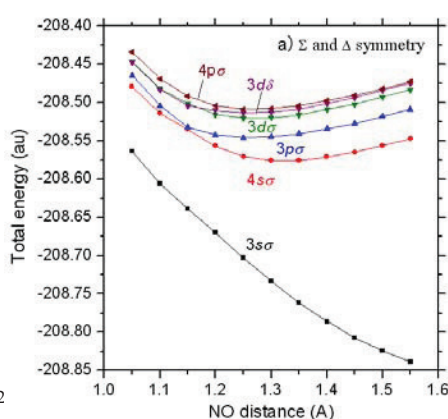


図3. N_2O , $O1s$ 内殻励起状態のポテンシャル曲面:NO距離方向のカット

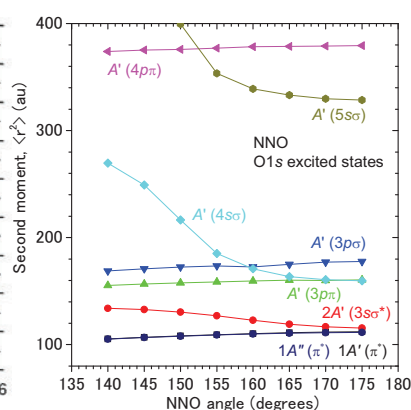


図4. N_2O , $O1s$ 内殻励起状態の結合角方向の電子密度の広がり

- [1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 177, 331 (1991); M. Ehara, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 282, 347 (1998).
 [2] K. Ueda, M. Ehara, H. Nakatsuji et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 243004 (2005); K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **122**, 014304 (2005); M. Ehara, K. Kuramoto, K. Ueda et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 114304 (2006).
 [3] M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* **356**, 195-198 (2009).
 [4] T. Tanaka, R. Feifel, H. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, L. Karlsson, K. Ueda, M. Ehara, R. Fukuda, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 435, 182-187 (2007); T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J.R. Harries, G. Pruemper, H. Tanaka, K. Ueda, *Phys. Rev. A* **77**, 012709-1-4 (2008).