

分子の内殻励起における スピン軌道分裂と交換分裂：核間距離との関係

(分子研、総研大) ○小杉信博、益田周防海、初井宇記、石田俊正

(ローマ大) Stefano Stranges

2p 内殻の励起スペクトルは $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ からなるスピン軌道(SO)分裂、つまり jj 結合の描像で解釈され、強度比も $2p_{3/2} : 2p_{1/2} = 2 : 1$ を仮定することが多い。しかし、内殻電子が完全に系外に飛び出す(イオン化する)ときの常識は励起電子が系内に留まっている内殻励起には当てはまらない。内殻電子と励起電子の間に交換(EX)相互作用があるからである。すでに、リンやイオウなど第2周期元素を含む分子である PF_3 , SF_6 , OPF_3 , SPF_3 , NSF_3 の 2p 励起スペクトルでは弱い反結合性空軌道への励起が複数存在し、その中に jj 結合に基づいた解析が破綻した($2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の分裂によるピーク強度比が 2:1 から大きく崩れた)励起状態が見つまっている[1-4]。一方、第3周期元素以降の 2p 内殻準位は第2周期より深いため、SO 相互作用が非常に大きくなり、EX は非常に小さくなる。そのため、 jj 結合の描像は崩れない。逆に第1周期の 2p 価電子では、SO は非常に小さく EX が主要な相互作用となる。すなわち、第2周期元素は SO と EX が同程度の大きさ(1~2eV)となる特殊なケースに属していることになる。SO はそもそも原子固有の相互作用であるのに対し、EX の方は 2p 内殻とまわりの原子との重なり積分に依存(正確には励起先の空軌道の形に依存)する。また、重なりは結合距離に依存する。このような性質を利用すれば、ピーク比から内殻励起状態における結合距離の変化を見積もれる可能性がある。ここではひとつの試みとして Breit-Pauli ハミルトニアンに基づいた *ab-initio* スピン軌道 CI 計算値[5]と実測値の比較から SF_6 と CS の 2p 内殻励起状態における結合距離の変化量を見積もってみたので、報告する。

図1に SF_6 の 2p 吸収スペクトルを示した。イオン化より下に弱い Rydberg 遷移と $S2p_{1u} \rightarrow 6a_{1g}^*$ 励起が存在する。後者ははっきり(a)と(b)の2つに SO 分裂しているが、強度比は jj 結合を仮定したときの 1:0.5 ではなく、1:1.28 である。この分子では 2p 軌道は3重縮重しているので、強度異常の原因は EX しかありえない。図2に $S\ 2p_{1u} \rightarrow 6a_{1g}^*$ 励起での1重項と3重項の交換分裂幅(ST 分裂)を横軸に、縦軸に S-F の結合距離 R_{SF} 、強度比(低いエネルギーのピーク強度を1とする)、SO 分裂幅をプロットした。 R_{SF} 依存性は SF_6 の核間距離を実際に変化させて理論計算から求めた。それ以外の領域の強度比や分裂幅は ST 分裂幅をパラメータとしたモデルハミルトニアンで見積もってある。この図から R_{SF} が小さくなると ST 分裂は大きくなり、その結果、 jj 結合の描像が崩れて高エネルギー側のピークが成長してくる様子がわかる。この計算では SF_6 の基底状態の結合距離ではピーク強度比が 1.80 となって実測とあわず、実測値の 1.28 になるには結合距離が 0.12Å ほど延びる必要があることを予測している。

表1に CS 分子で垂直遷移と平行遷移を分離した $S2p \rightarrow \pi^*$ 励起スペクトル(ここでは実測スペクトルは省略)の実測値と計算値を相対エネルギー準位と強度比に関して比較した。基底状態の結合距離は 1.535Å であるが、 $2p_{1/2}$ 領域の強度と相対エネルギーを過大評価していることがわかる。これは、交換相互作用を過大評価しているためであり、実測に合わせるには結合距離を大きくして交換相互作用を減らす必要がある。距離を 1.700Å まで大きくすると実測とよく合うようになる。この結果はスペクトルで観測されている分子振動の微細構造の解析から予測される結合距離変化と一致しており、計算の精度が良好であることがわかった。

図 1
SF₆ の S2p 領域に於ける
軟 X 線吸収スペクトル

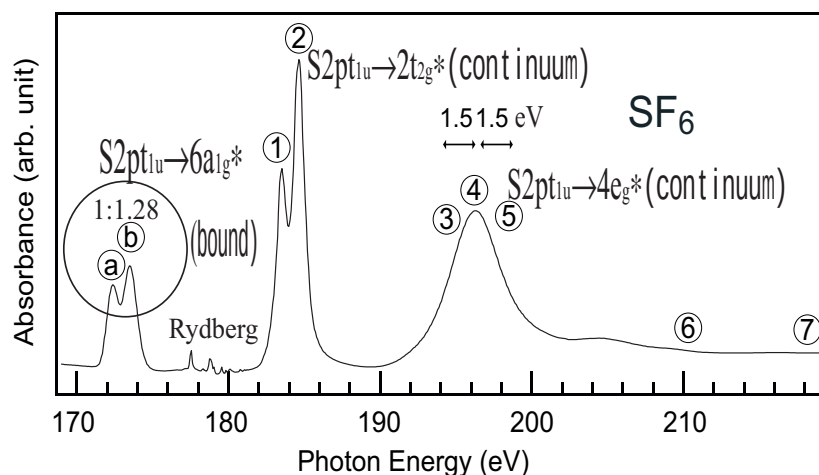


図 2
SF₆ S2pt_{1u}→6a_{1g}*励起の
1 重項 3 重項分裂幅に対する
S-F 結合距離 R_{SF} の関係、
ピーク強度比 I(H)/I(L)の関係
及びピーク分裂幅の関係
(L=(a), H=(b)、図 1 より)

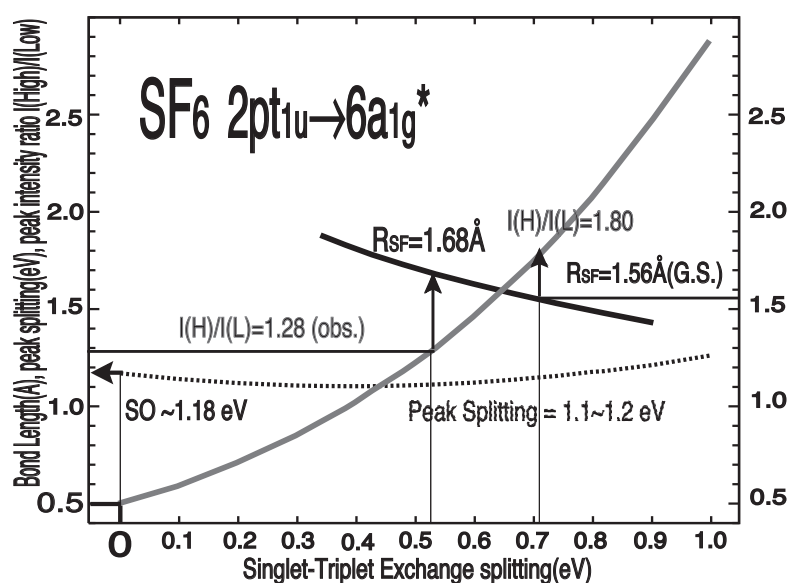


表 1 CS S2p- π^* 励起(対称性分離)におけるピーク分裂幅と強度比の結合距離依存性。実測と計算値

	obs		calc (R=1.700Å)		calc (R=1.535Å)	
	$\Delta\Lambda=\pm 1$	$\Delta\Lambda=0$	$\Delta\Lambda=\pm 1$	$\Delta\Lambda=0$	$\Delta\Lambda=\pm 1$	$\Delta\Lambda=0$
2p _{3/2}	0.00 eV (3%)		0.00 eV (4%)		0.00 eV (4%)	
	0.15 eV (34%)		0.11 eV (31%)		0.15 eV (18%)	
		0.18 eV (5%)		0.14 eV (0%)		0.20 eV (0%)
	0.19 eV (24%)		0.16 eV (26%)		0.23 eV (38%)	
		0.34 eV (51%)		0.36 eV (52%)		0.55 eV (39%)
2p _{1/2}	1.31 eV (20%)		1.24 eV (20%)		1.28 eV (7%)	
	1.31 eV (19%)		1.26 eV (19%)		1.31 eV (33%)	
		1.45 eV (44%)		1.44 eV (48%)		1.66 eV (71%)

- [1] J.T. Francis, N. Kosugi, A.P. Hitchcock et al., Phys. Rev. A **52** (1995) 4665.
- [2] N. Kosugi, R.G. Cavell, A.P. Hitchcock, Chem. Phys. Lett. **265** (1997) 490.
- [3] J.J. Neville, A. Jürgensen, R.G. Cavell, N. Kosugi, A.P. Hitchcock, Chem. Phys. **238** (1998) 201.
- [4] A. Jürgensen, N. Kosugi, R.G. Cavell, Chem. Phys. **247** (1999) 445.
- [5] N. Kosugi, T. Ishida, Chem. Phys. Lett. **329** (2000) 138.