

【序】SAC-CI 法は様々な電子状態を精密に記述する理論として確立しており、これまでに多くのスペクトロスコピーに成果を収めてきた。本研究では、SAC-CI 法を内殻イオン化状態に応用し、スペクトルの精密な帰属や構造緩和に関する研究を行った。内殻イオン化で観測されるサテライトピークは、とくに軌道緩和や電子相関の効果が大きく、理論的な帰属が必ずしも容易ではない。本研究では general-*R* 法[1]に基づく方法を展開し、それらのスペクトルの詳細な研究を行った。サテライトスペクトルのいくつかは、最近 Spring 8 において高分解能で観測されており、理論と実験の詳細な比較を行った。また、内殻イオン化状態において分子は構造緩和するが、構造最適化法を用いて平衡構造や断熱イオン化ポテンシャルを計算し、実験で観測される振動スペクトルの結果と比較した。さらに、ポテンシャル曲面やフランクコンドン因子を計算することによって、実験の振動スペクトルをより詳細に検討した。

【方法】内殻イオン化状態を簡便に計算するために、SAC-CI 法の波動関数は次式を用いた。

$$\Psi_{\text{core-ionized}}^{\text{SAC-CI}} = \left(R_l + \sum_{ja} R_{lj}^a + \sum_{jkab} R_{ljk}^{ab} + \dots \right) \exp(S) |0\rangle \quad (1)$$

ここで、 j, k および a, b はそれぞれ占有、非占有軌道であり、 l は 1s 電子がイオン化する軌道である。内殻イオン化に伴う軌道緩和の効果を参照関数で表現することにより、より適切な表現もあるが[2]、本研究では、 R 演算子の高次項によって軌道緩和と電子相関を記述した。基底関数は Ahlrich の TZV に分極関数 2d を加え、さらに内殻イオン化の軌道緩和を良く記述するために 1s 軌道の微分関数を加えた関数系を用いた。サテライトスペクトルの計算では、リドベルグ関数 [2s2p2d] を追加した。内殻イオン化状態における分子構造は式(1)に対する解析的エネルギー微分法に基づいて計算した。H₂O 分子の 01s 内殻イオン化状態の振動スペクトルに関しては、general-*R* 法により 3次元ポテンシャル曲面を計算し、振動解析を行った。結合座標 (binding coordinate) についてポテンシャル曲面を解析関数で表現し、振動波動関数およびフランクコンドン因子を数値的に計算した。

【結果】

(1) 内殻イオン化スペクトルのサテライトピーク

CH₃, NH₃, H₂O, H₂CO, N₂, および CO 分子の内殻イオン化状態に観測されるサテライトピークについて検討した。一例として、図 1 に H₂CO 分子の C 1s イオン化状態のサテライトスペクトルを比較する。実験スペクトルは、最近 Spring8 において測定された

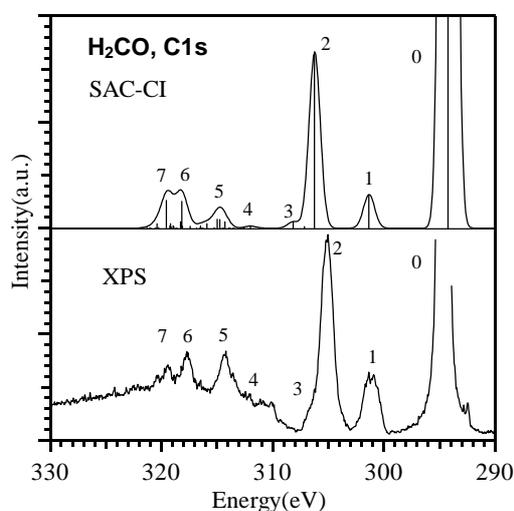


図 1. H₂CO 分子の C1s サテライトスペクトル
(a) SAC-CI と (b) XPS[3] の比較

ものであり[3]、高分解でかつ高エネルギー領域まで観測されている。理論は実験をピーク位置および強度ともによく再現していることがわかる。理論計算から、ピーク 1,2 は ν_1 , ν_2 , ピーク 3 は ν_3 , ピーク 5 は ν_4 , ピーク 4, 6, 7 はリドベルグ励起の関与するサテライト状態であることがわかった。また、ピーク 5 には三電子過程の状態も寄与している結果が得られた。ピーク 3~7 は単一の状態ではなく、いくつかの shake-up 状態から構成されていることがわかった。その他の分子についても同様に理論は実験スペクトルを精密に再現し、詳細に帰属することに成功した。

(2) 内殻イオン化状態における構造緩和

CH₄, NH₃, H₂O, および HF 分子の内殻イオン化に伴う構造緩和を SAC-CI general-R の解析的微分法により検討した。基底状態および内殻イオン化状態の平衡構造と断熱イオン化ポテンシャルを表 1 に比較する。CH₄ 分子では内殻イオン化により、C-H 結合距離が 0.05 短くなるのが実験[4]の振動スペクトルから示唆されているが、本結果はこれを良く再現した。NH₃ 分子では、ほぼ平面構造に緩和し、N-H 距離は CH₄ 分子と同様に収縮する。また、HF 分子では、逆に結合距離は大きくなるのが示された。分子の安定構造を系統的に研究し、静電力理論に基づく解析を行う。

(3) 内殻イオン化状態の振動スペクトル

図 2 に H₂O 分子の O1s イオン化状態に観測される振動スペクトルの理論と実験スペクトルを比較する[5]。表 1 に示す理論計算の結果から、基底状態では $R_{OH}=0.958$, $\text{HOH}=105.2^\circ$ であるが、O1s イオン化状態では $R_{OH}=0.965$, $\text{HOH}=118.6^\circ$ と構造変化することから、主に変角の振動モードのプログレッションが観測される。SAC-CI 法によって、振動エネルギーが 1eV 以下の状態を計算し、フランクコンドン因子と実験のピーク幅を用いて理論スペクトルを計算した。図で a, b, c のピークは主に変角振動の $n=0, 1, 2$ に対応するが、高いエネルギー領域では対称伸縮振動が励起されたモードも寄与することが示された。

表 1. 内殻イオン化状態の構造と断熱イオン化ポテンシャル

分子	状態	方法	R_e (Å)	HXH (°)	IP (eV)
CH ₄	基底状態	SAC-CI	1.0844	T_d	
		Exptl.	1.0870	T_d	
	C1s イオン化状態	SAC-CI	1.0340	T_d	290.50
		Exptl.	1.0390	T_d	290.86
NH ₃	基底状態	SAC-CI	1.0082	107.27	
		Exptl.	1.0138	107.23	
	N1s イオン化状態	SAC-CI	0.9820	118.75	405.15
		Exptl.			405.52
H ₂ O	基底状態	SAC-CI	0.9581	105.17	
		Exptl.	0.9578	104.48	
	O1s イオン化状態	SAC-CI	0.9652	118.62	539.60
		Exptl.			539.82
HF	基底状態	SAC-CI	0.9194		
		Exptl.	0.9168		
	F1s イオン化状態	SAC-CI	1.0015		693.89
		Exptl.			693.80

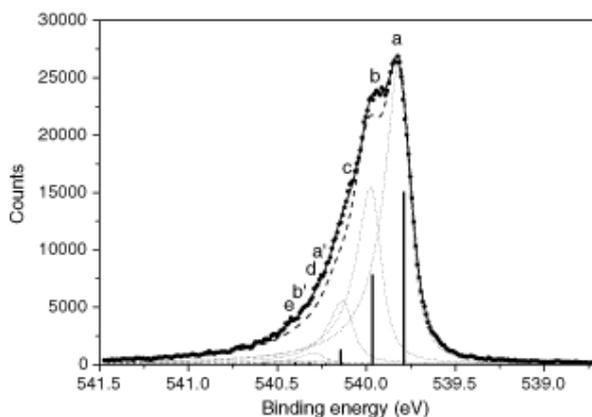


図 2. H₂O 分子の O1s イオン化状態の振動スペクトル：実線は実験、点線は理論による。

[1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 177, 331 (1991). [2] 本討論会発表、大塚、倉本、江原、中辻 [3] M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, K. Ueda [4] T.D. Thomas, L.J. Saethre, S.L. Sorensen, S. Svensson, J. Chem. Phys. 109, 1041 (1998). [5] R. Sankari, M. Ehara, H. Nakatsuji, Y. Senba, K. Hosokawa, H. Yoshida, A. De Fanis, Y. Tamenori, S. Aksela, K. Ueda, submitted.