

## 2Ca08 気体X線散乱実験によるCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oの電子相関

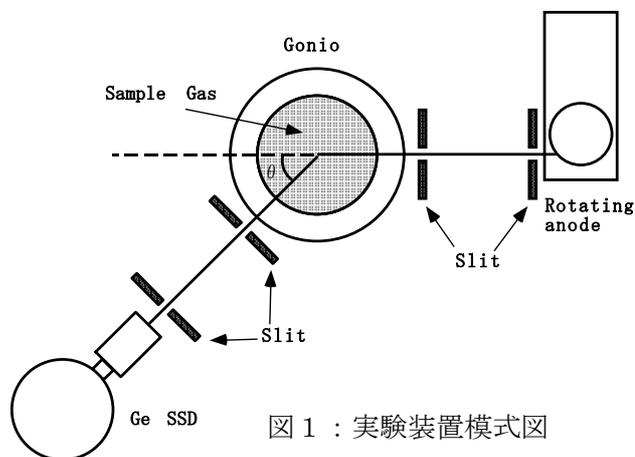
(分子研<sup>a</sup>、東北大多元研<sup>b</sup>) ○渡辺昇<sup>a</sup>・宇田川康夫<sup>b</sup>

【序】X線の全散乱強度（弾性散乱＋非弾性散乱）の移行運動量 $q$ 依存性 $\sigma_{ee}(q)$ は、距離 $r_{12}$ 離れた電子対の存在確率を表す電子の二体分布関数 $P(r_{12})$ のフーリエ変換と、次式のように関係づけられる。

$$\sigma_{ee}(q) = N + 2 \int P(r_{12}) \frac{\sin(qr_{12})}{qr_{12}} dr_{12} \quad (1)$$

電子相関とは、電子間に働くクーロン反発によって近距離の電子対の存在確率が減少することに起因するため、その効果は $P(r_{12})$ に直接反映される。従って、 $P(r_{12})$ のフーリエ変換に対応する全X線散乱強度を測定することで、電子相関の効果を実験的に観測することができる。最近、エネルギー分散型X線散乱実験を用いることで、 $\sigma_{ee}(q)$ を正確に求めることが可能となり、理論計算との比較から電子相関の効果を論じ得るようになってきた[1,2]。本研究では、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oの二種類の3原子分子についてX線散乱強度を高精度で測定すると共に、CI法やCoupled Cluster (CC)法を用いた理論計算を行い、実験値と比較することで、X線散乱強度に現れる電子相関の効果について検討した。

【実験】気体からのX線散乱強度はエネルギー分散法を用いて測定した。回転対陰極型X線発生装置（52kV×280mA）からの連続X線を入射X線として使用し、試料からの散乱X線を、エネルギー分解能を持つ半導体検出器SSDにより検出する。気体からのX線散乱スペクトルを入射X線スペクトルで割った後、 $q = (2E/c)\sin(\theta/2)$ という関係を用いて横軸をX線のエネルギー $E$ から $q$ に変換することで、試料からのX線散乱強度の $q$ 依存性を求めた。試料や窓材による吸収や、異常分散についての補正等に加え、分子振動の影響を考慮することで、電子相関の効果のみを定量的に抜き出した。



【計算】cc-pVTZ型の基底関数を用い、CISDおよびCC法による理論的な波動関数を計算した。CC法としては、CCSDレベル及び三電子励起演算子の効果を近似的に取り込んだCCSDT-1レベルの計算を行い、独自に開発した二電子演算子の期待値を計算する手法[3]を用いて、 $\sigma_{ee}(q)$ を求めた。 $\sigma_{ee}(q)$ の評価に必要な二電子積分は以前導出した解析的な表示に従って

行った。

**【結果と考察】** 実験および理論計算より得られた  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\sigma_{ee}(q)$  を図 2 に示す。電子相関の効果を知るため、HF 計算との差  $\Delta\sigma_{ee}(q)$  として結果を表示している。実験値、理論値ともに価電子の電子相関に起因する谷が  $q \sim 1.6 \text{ a.u.}$  付近に現れている。

$3.5 \text{ a.u.}$  以上の  $q$  が大きな領域において、実験値は HF より少し小さな値をとっている。 $q$  が大きな領域は近距離の電子対の影響を反映していることから、これは内殻電子の相関によるものと考えられる。本研究では、内殻電子を固定して理論計算を行ったため、その相関は考慮されておらず、 $q$  が大きな領域で計算値は実験値より大きな値をとっており、HF に近い結果を与えている。

理論計算は、定性的にはお互いに似た傾向を示しているものの、定量的にみると結果は異なっている。二電子励起配置までしか取り込んでいない CISD に比べ、高次の励起配置の影響を取り入れた CCSD レベルでの結果は、 $q < 1.2 \text{ a.u.}$  で CISD に比べ散乱強度が増加し、谷の近辺では逆に値が減少している。 $\text{N}_2\text{O}$  に関しては、CCSD レベルの計算でも値は収束しておらず、更に CCSDT-1 レベルの計算で 3 電子励起演算子の影響まで考慮すると、 $q$  が小さな領域で値が減少し、電子相関の影響がより顕著に現れるようになる。このことは、電子相関の影響を考慮するうえで、高次の励起配置の重要性を示唆している。

一方実験結果と比較すると、CISD 計算はかなり実験値を再現しているのに対し、より高次の励起配置の影響まで取り入れた CC 法による結果は、むしろ実験値より離れる傾向がみられた。この原因としては、本計算における基底関数の不足や、内殻電子の相関を考慮していないなどの要因が考えられる。当日は、 $\text{CO}_2$  の結果についても報告し、 $\sigma_{ee}(q)$  に現れる電子相関の効果に関して詳細に議論する予定である。

## References

- [1] N. Watanabe, S. Ten-no, S. Iwata, and Y. Udagawa, Review of Modern Quantum Chemistry, edited by K. D. Sen (World Scientific, 2002), 553-576
- [2] N. Watanabe, K. Yamauchi, Y. Kamata, Y. Udagawa, and T. Müller, Mol. Phys. **100**, 2839 (2002)
- [3] N. Watanabe, S. Ten-no, S. Pal, S. Iwata, and Y. Udagawa, J. Chem. Phys. **111**, 827 (1999)

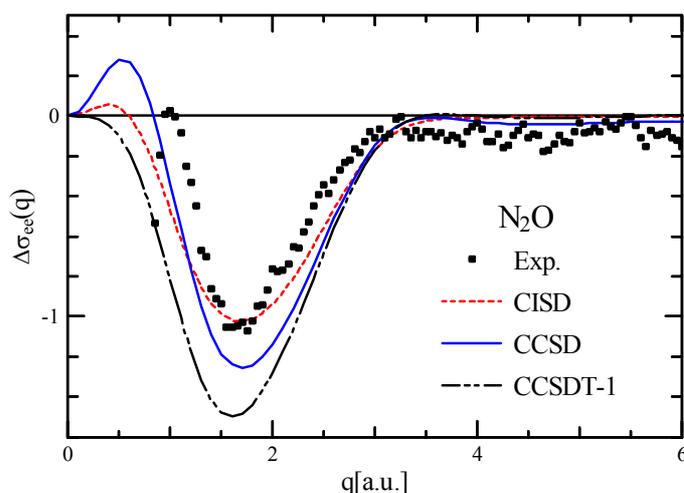


図 2 :  $\text{N}_2\text{O}$  の全 X 線散乱強度 HF 計算との差  $\Delta\sigma_{ee}(q)$  として結果を表示