

【序】本研究では、多電子過程を精密に記述できる理論である SAC/SAC-CI general- $R$  法[1]を用いて、CO の C 1s、H<sub>2</sub>O の O 1s からの内殻励起・内殻イオン化スペクトルの帰属を行った。実験は、最近 Spring8 において高分解能で観測されたスペクトルであり、従来のスペクトルと比較してピークの位置や形状が明瞭で、かつ高エネルギー領域まで測定されたものである。特に、CO では対称性を分離した 2 電子励起状態が観測されているが、スペクトルは複雑な形状をしており、その帰属は容易ではない。SAC-CI general- $R$  法により、shake-up サテライトに収斂する 2 電子過程の励起状態の帰属を試みた。

【方法】SAC/SAC-CI general- $R$  法を用いて、内殻からの励起状態、イオン化状態を計算した。その際、 $R$  演算子としては CO の C 1s、又は H<sub>2</sub>O の O 1s からの励起を含むものを用いた。

$$\Psi^{SAC-CI} = \sum_K d_K R_K \Psi^{SAC}$$

$$= \left( \sum_a d_I^a R_I^a + \sum_{jab} d_{lj}^{ab} R_{lj}^{ab} + \sum_{jkabc} d_{ljk}^{abc} R_{ljk}^{abc} + \dots \right) \exp(S) |\Phi_{HF}\rangle$$

ここで、 $j, k$  と  $a, b, c$  はそれぞれ occupied、unoccupied MO であり、 $I$  は内殻電子がイオン化する 1s 軌道である。

#### 【基底関数】

CO C TZV+double pol.(d)+Ryd(3s3p4s4p)

O TZV+double pol.(d)

H<sub>2</sub>O O TZV+double pol.(d)+Ryd(3s3p3d)

H TZV+double pol.(p)

#### 【結果】(1) CO の C 1s 2 電子励起状態

表 1 に CO 分子の C 1s イオン化 shake-up サテライト状態を示す。サテライト状態の相対エネルギーは実験値を良く再現している。これらのサテライト状態に収斂する 2 電子励起状態を検討した。<sup>2</sup>Π 状態は 1s,  $\sigma \rightarrow \pi^*$  の性質を持つが、3 電子過程の寄与が大きく、 $R$  演算子として quadruple まで含める必要がある。図 1 には CO の Σ 励起状態と Π 励起状態の K 殻吸収スペクトルを示す。横軸は C 1s イオン化状態からの相対エネルギーである。まず 1 電子励起状態については、Σ 状態の計算では 1s から 3s、3p  $\sigma$ 、4s、4p  $\sigma$  軌道へ励起した状態が得られ、同じく Π 状態では 1s から  $\pi^*$ 、3p  $\pi$ 、4p  $\pi$  軌道へ励起した状態が得られた。これらの状態のイオン化ポテンシャルと強度に関して、実験スペクトルを再現する結果が得られた。次に 2 電子励起状態であるが、Σ 状態、Π 状態ともに狭いエネルギー領域に非常に多くの状態が密集した結果が得られた。表 2 に、C 1s イオン化状態より高いエネルギー領域に存在する、振動子強度の大きな電子励起状態を示す。今後は配置選択の精度を良くした計算を行い、詳細な帰属を行う予定である。

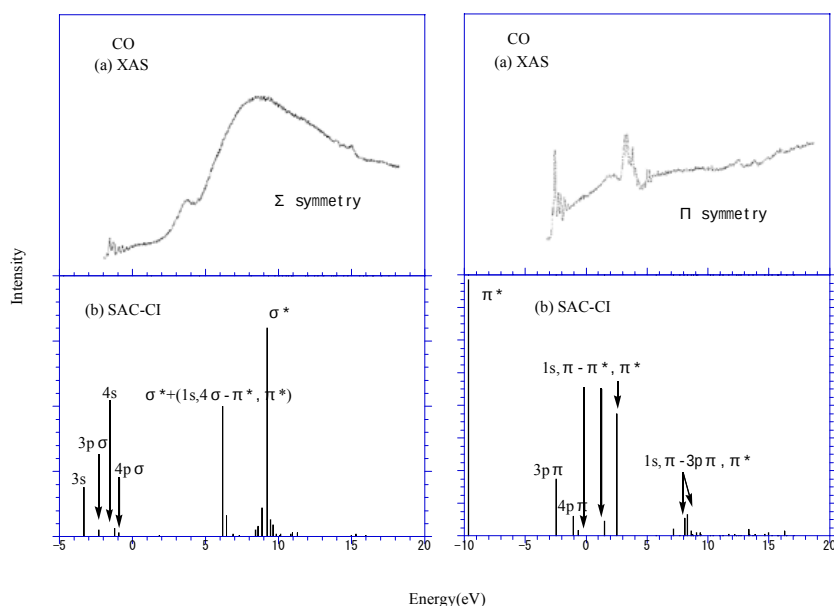


図 1. CO 内殻吸収スペクトル： $^1\Sigma$ 状態と $^1\Pi$ 状態  
(a) XAS[2]および(b) SAC-CI  
(※) 横軸は C 1s イオン化状態からの相対エネルギーを表わす。

表 1. CO 分子の C 1s イオン化のサテライト状態

| C 1s 状態からの相対エネルギー(eV) |        |        |
|-----------------------|--------|--------|
| State                 | Exptl. | SAC-CI |
| $1^2\Pi$              | 7.9    | 8.03   |
| $2^2\Sigma^+$         | 8.5    | 8.73   |
| $2^2\Pi$              | 8.7    | 9.17   |
| $2^2\Delta$           | -      | 9.54   |
| $2^2\Sigma^-$         | -      | 9.77   |

| 表 2. Shake-up サテライトに収斂する CO の一部の電子励起状態 |                                        |        |               |                                     |        |
|----------------------------------------|----------------------------------------|--------|---------------|-------------------------------------|--------|
| $^1\Sigma$ 状態                          |                                        |        | $^1\Pi$ 状態    |                                     |        |
| 相対エネルギー(eV)*                           | 励起                                     | 振動子強度  | 相対エネルギー (eV)* | 励起                                  | 振動子強度  |
| 6.16                                   | $1s \rightarrow \sigma^*$              | 0.0219 | 1.49          | $1s, \pi \rightarrow \pi^*, \pi^*$  | 0.0013 |
|                                        | $1s, 4\sigma \rightarrow \pi^*, \pi^*$ |        |               |                                     |        |
| 6.43                                   | $1s, \pi \rightarrow 3s, \pi^*$        | 0.0016 | 2.52          | $1s, \pi \rightarrow \pi^*, \pi^*$  | 0.0255 |
| 8.86                                   | $1s, \pi \rightarrow 3s, \pi^*$        | 0.0022 | 8.10          | $1s, \pi \rightarrow 3p \pi, \pi^*$ | 0.0011 |
|                                        | $1s, \pi \rightarrow 3p \sigma, \pi^*$ |        |               |                                     |        |
|                                        | $1s, \pi \rightarrow 4s, \pi^*$        |        |               |                                     |        |
| 9.21                                   | $1s \rightarrow \sigma^*$              | 0.0335 | 8.30          | $1s, \pi \rightarrow 3p \pi, \pi^*$ | 0.0013 |
| 9.45                                   | $1s, \pi \rightarrow 4p \sigma, \pi^*$ | 0.0013 |               |                                     |        |
|                                        | $1s, \pi \rightarrow 3p \sigma, \pi^*$ |        |               |                                     |        |

\* C 1s イオン化状態からの相対エネルギーを表わす。

## (2) H<sub>2</sub>O 分子の内殻イオン化状態のサテライトスペクトル

H<sub>2</sub>O の 2 電子励起状態を調べるために、まず O 1s イオン化状態に付随したサテライトスペクトルを計算した (図 2)。理論は実験スペクトルをよく再現している。0 が主ピークであり、1~7 がサテライトピークである。それぞれ O 1s からのイオン化とともに、ピーク 1、2 では  $n \rightarrow \sigma^*$  への励起、ピーク 3、4、5、6 では n から 3s、3p、4s へのリドベルグ励起、さらにピーク 7 では O 2s から  $\sigma^*$  への励起を伴う shake-up サテライト状態であると帰属した。解離的な 2 電子励起状態が存在することが実験的に示唆されており、これらの状態の帰属を行う予定である。

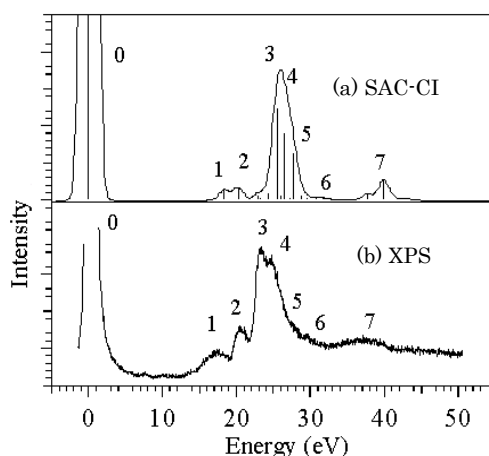


図 2. H<sub>2</sub>O のイオン化スペクトル:  
(a) SAC-CI と(b) XPS[3]

[1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 177,331(1991)

[2] M. Kitajima, H. Tanaka, K. Ueda et al.

[3] R. Sankari, M. N. Piancastelli, K. Ueda et al.