

【序】SAC-CI 法は分子の様々な電子状態を精度良く記述する理論として確立しており、多くの化学現象に応用されてきた。最近、SAC-CI プログラムは Gaussian03 を通じて公開され、今後、励起状態の化学の研究に多に活用されることが期待される。本講演では、SAC-CI 法の応用が期待される一つの分野である「精密理論スペクトロスコピー」に関する最近の研究から、多電子過程の状態の研究、解析的エネルギー微分法による励起状態の構造やダイナミクスの研究、内殻励起・内殻イオン化スペクトルの定量的な帰属や構造緩和に関する研究を報告する。

(1) 価電子イオン化スペクトルのサテライトピーク

SAC-CI general-*R* 法[1]は、多電子過程を精密に記述する理論である。価電子イオン化スペクトルに観測されるサテライトピークは多くの shake-up 状態により構成され、それらの状態は多電子過程で記述される。これまでに general-*R* 法を多くの系に応用し[2]、スペクトルの詳細を明らかにしてきた。一例として、図 1 に N_2O のイオン化スペクトル[3]を示す。実験スペクトルでは、相関ピークによる 5 つのバンドが観測されているが、これらのスペクトルの形状を理論は詳細に再現している。ピーク I、はそれぞれ $^2\Pi$ および $^2\Sigma$ 状態のサテライトピークであり、ピーク ~ は $(5\sigma)^{-1}$ および $(4\sigma)^{-1}$ 状態が分裂した相関ピークであることを示した。

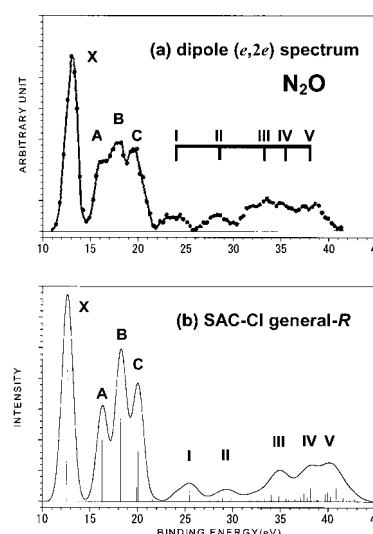


図 1. N_2O 分子の価電子イオン化スペクトル (a) dipole ($e,2e$) と (b) SAC-CI

(2) 励起状態の分子構造・断熱励起エネルギー

SAC-CI 法は様々な性質の励起状態を精密に記述し、解析的エネルギー微分法が利用できることから、励起状態の平衡構造や断熱励起エネルギーを詳細に研究することができる。HAB 型の分子を系統的に研究した例を示す。表 1 に HCO 分子、表 2 に HSiX ($X=F, Cl$) 分子の結果を示す。HCO は開殻系分子であり、励起状態は 2 電子過程で記述されるが、general-*R* 法は励起に伴う構造変化や断熱エネルギーをよく再現している。HSiF と HSiCl の 1 電子過程の励起状態は、SD-*R* 法で良好な結果が得られる。励起に伴う分子構造の変化は静電力理論で定性的に予測することができるが、SAC-CI 法によるこれらの HAB 型分子の結果は全て静電力理論と合致するものである。

表 1. HCO の基底状態・励起状態の構造と断熱励起エネルギー

状態	方法	励起 レベル	R_{HC} (Å)	R_{CO} (Å)	HCO (degree)	T_e (eV)
X^2A'	general- <i>R</i>	1	1.116	1.174	126.3	0.000
	Exptl.		1.110	1.171	127.4	
$A^2\Pi$	general- <i>R</i>	2	1.061	1.183	180.0	0.983
	Exptl.		1.064	1.186	180.0	1.153
B^2A'	general- <i>R</i>	2	1.112	1.368	105.9	4.741
	Exptl.		1.160	1.362	111.0	4.797

表 2. HSiX ($X=F, Cl$) の基底状態・励起状態の構造と断熱励起エネルギー

分子	状態	方法	励起 レベル	R_{SiX} (Å)	R_{HSi} (Å)	HSiX (degree)	T_e (eV)
HSiF	X^1A'	SD- <i>R</i>	0	1.615	1.522	96.9	-
		Exptl.		1.605	1.530	97.0	-
	A^1A''	SD- <i>R</i>	1	1.613	1.541	110.5	3.113
		Exptl.		1.609	1.484	111.0	2.884
HSiCl	X^1A'	SD- <i>R</i>	0	2.080	1.514	96.2	-
		Exptl.		2.064	1.561	102.8	-
	A^1A''	SD- <i>R</i>	1	2.058	1.516	113.6	2.707
		Exptl.		2.047	1.499	116.1	2.569

(3) 内殻イオン化スペクトル

内殻イオン化状態は多くの研究が報告されているが、軌道緩和が大きく、理論的に様々な性質の状態を様に精度良く記述することは必ずしも容易ではない。とくに、内殻イオン化で観測されるサテライトピークは、軌道緩和と電子相関の効果が共に大きい。C1s の内殻イオン化エネルギーを系統的に研究した結果を図2に示す。SAC-CI 法は実験で観測された化学シフトを精密に再現していることがわかる。また、図3にはCH₄分子のC1sイオン化状態のサテライトスペクトルを比較する。理論は実験をピーク位置および相対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1t₂-3p, ピーク3は1t₂-3d, 4d, ピーク4,5は2a₁-3s, 4sのリドベルグ励起が関与するshake-up状態であることが示された。

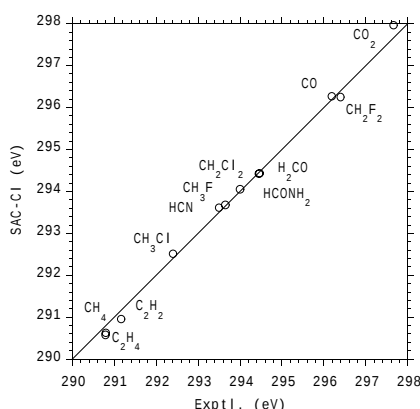


図2. C1sの内殻イオン化エネルギー：SAC-CIと実験の比較

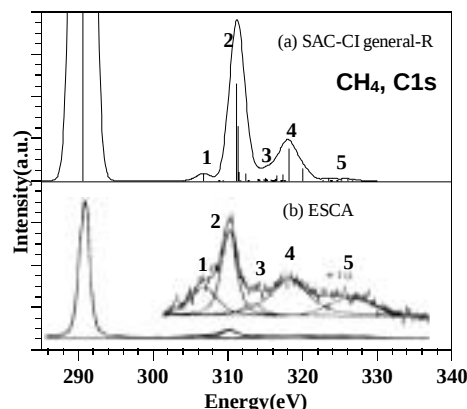


図3. CH₄分子のC1sサテライトスペクトル (a) SAC-CIと(b) ESCAの比較

(4) 内殻イオン化状態における構造緩和

内殻イオン化状態において分子は構造緩和する。SAC-CI general-R法の構造最適化により、平衡構造や断熱イオン化ポテンシャルを計算し、実験結果と比較した。CH₄およびNH₃の結果を表3に示す。CH₄分子では内殻イオン化により、C-H結合距離が0.05Å短くなることが実験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。これらの分子の構造緩和は、静電力理論により説明することができる。また、H₂O分子ではO1sイオン化状態のポテンシャル曲面を計算することにより、振動スペクトルを精密に再現することに成功した[4]。

謝辞 本研究は、中辻 博 教授(京都大学)、倉本 圭 君(京都大学)、石田真弓 博士(大正製薬)、豊田和男 博士(大阪市立大学)との共同研究により行なわれました。また、内殻イオン化の研究においては、上田 潔 教授(東北大学)との共同研究により理論と実験の直接比較の研究を実現できました。深く感謝致します。

本研究は、中辻 博 教授(京都大学)、倉本 圭 君(京都大学)、石田真弓 博士(大正製薬)、豊田和男 博士(大阪市立大学)との共同研究により行なわれました。また、内殻イオン化の研究においては、上田 潔 教授(東北大学)との共同研究により理論と実験の直接比較の研究を実現できました。深く感謝致します。

[1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 177, 331 (1991). [2] M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, H. Nakatsuji, Reviews in Modern Chemistry, p. 293-319 edited by K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002). [3] M. Ehara, S. Yasuda, and H. Nakatsuji, Z. Phys. Chem. 217, 161-176 (2003). [4] R. Sankari, M. Ehara, H. Nakatsuji, Y. Senba, K. Hosokawa, H. Yoshida, A. De Fanis, Y. Tamenori, S. Aksela, K. Ueda, submitted.

表3. 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