

### 3C03 開殻分子の内殻励起スペクトルにおける自動イオン化状態の理論計算 (分子研、総研大) 樋山みやび、小杉信博

#### 序論

近年、放射光源や実験装置の発展により、内殻領域での分子の超励起状態の実験研究が急速に進んでいる。中でも NO の超励起状態は、実験的によく調べられており、N の 1s からのイオン化しきい値を越えるエネルギー領域の吸収スペクトルについて詳しく測定されている [1]。放射光の実験により報告されている NO の吸収スペクトルの特徴は、光子エネルギーが 400eV 付近に見られる  $2p\pi^*(2\pi)$  と  $2p\sigma^*(6\sigma)$  の二つの共鳴にある [2]。このうち  $2p\pi^*$  のスペクトルは強度の強い一つのピークからなり、N1s から  $2\pi^*$  への励起によるものであると帰属されている。これに対して、 $2p\sigma^*$  の共鳴は、N1s にホールの開いた  $^1\Pi$  と  $^3\Pi$  のイオン化しきい値よりも数 eV ほど高いところに存在し、二つのピークからなっている。現在まで、このスペクトルの帰属をするための実験手法の開発やモデル計算が行われているが、また帰属は確定していない [3]。

帰属ができない原因の一つは、価電子励起の場合と同様に、超励起状態と相互作用する連続状態の理論的な取り扱いが難しいため、理論研究はまだ開発途上にあることにある。価電子イオン化のしきい値よりも上にある共鳴を調べるために開発された最も有効な方法の一つは、ab initio CI 計算を応用した R 行列法である [4]。さらに、R 行列法の難点を抜本的に解決するための一つの方法として、R 行列法と量子欠損理論 (MQDT) を組み合わせた R matrix/MQDT 法が近年開発されている [5]。この方法の特徴は、イオン化しきい値よりも上と下の両方のエネルギー領域において、価電子励起状態のポテンシャル曲線の決定と、共鳴または Rydberg-価電子励起状態相互作用を得ることができることにある。すでに、価電子励起の場合にこの方法が有効であることが報告されており、内殻励起の場合にも使えると考えられる。そこで、本研究では、この方法を内殻励起に適用するため開発したプログラム GSCF4R を用いて、開殻分子の計算を行ったのでその結果について報告する。

#### GSCF4R

GSCF4R は CI 計算プログラム GSCF3[6] を利用して R 行列を計算するように全面的に改良したプログラムである。基本的には、R 行列の境界の内側のみの分子積分を使った CI 計算から必要なイオン状態 ( $N-1$  電子系) を求め、次に連続状態の基底関数を加えて  $N$  電子系の CI 計算を行う際に、多電子励起状態を扱うための相関項を考慮するものである (Close Coupling Plus Correlation: CCPC と呼ぶ)。また、GSCF4R の特徴の一つは、内殻にホールを持つ MO と最適化した電子軌道空間を作ることができることにある。これにより、内殻励起の R 行列を得ることができるようになった。

プログラムのテスト計算のため、先ず初めに価電子のイオン化状態に収れんする Rydberg 状態を例にとりて計算してみた。実験値との比較ができるように、すでによく知られている NO の第一イオン化状態 ( $^1\Sigma^+$ ) に収れんする Rydberg 状態の量子欠損の計算を行った。図 1 は、NO の平衡核配置 ( $2.175 a_0$ ) におけるイオン化しきい値からのエネルギー差に対する量子欠損を示したものである。イオン化状態は一つ ( $^1\Sigma^+$  状態) のみ考慮した場合 (×) と、二つ ( $^1\Sigma^+$  状態と  $^3\Sigma^+$  状態) 考慮した場合 (破線) が今回の結果である。中抜き丸が、Rabadán らによる従来の R 行列法を用いた結果で、4 つのイオン化状態 ( $^1\Sigma^+$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^3\Pi$ 、 $^3\Delta$ ) を考慮したものである。■ はいくつかのグループにより測定された結果をまとめた実験値である [7]。s $\sigma$  と p $\sigma$  の実験値は計算値にあわせて、論文 [7] 中の値より 1 引いたものになっている。

図 1 から、量子欠損の絶対値は実験値より少しずれているが、エネルギーに対する傾向は、よく再現していることがわかる。さらに、この傾向はイオン化状態が一つしか考慮されていなくても、十分再現できることがわかった。このように、GSCF4R を用いた R matrix/MQDT 計算が価電子イオン化の問題に対して有効であることがわかったので、これを内殻励起に適用する。

## NOの内殻励起スペクトル

内殻励起の例として、NOでNの $1s$ にホールを固定した計算を行った。イオン状態は $^1\Pi$ と $^3\Pi$ の二状態を考慮した。その結果、エネルギーに対する量子欠損の傾向は、図1によく似た形になり、価電子のRydberg状態の量子欠損のエネルギーに対する傾向とよく似ていることがわかった。次に、 $2p\sigma^*$ 遷移を調べるために、イオン化しきい値より上にあるポテンシャルの計算を行った。内殻励起スペクトルの解析によく使われている一参照配置(Hartree-Fock解)に対するStatic Exchange(STEX)計算や多参照電子配置を考慮した拡張STEX計算の結果と、R matrix/MQDT法による結果を比較することにより、R matrix/MQDT法の利点と問題点について議論する。

## 参考文献

- [1] K.Hosaka, J.Adachi, M.Takahashi, and A.Yagishita, J. Phys. B36 (2003) 4617
- [2] N.Kosugi, J.Adachi, E.Shigemasa, and A.Yagishita., J. Chem. Phys. 97 (1992) 8842
- [3] N.Kosugi, Chem. Phys. 299 (2003) 117
- [4] I.Rabadán and J.Tennyson, J. Phys. B29 (1996) 3747; B30 (1997) 1975; (1998) B31 4485
- [5] M. Hiyama and M. S. Child, J. Phys. B35 (2002) 1337
- [6] N.Kosugi, Theor. Chim. Acta, 72 (1987) 149
- [7] E.Miescher and K.P.Huber, International Review of Science (Physical Chemistry Ser 2 1976) Vol 3 London : Butterworth; S.Fredin, M.Horani, C.Jungen, G.Lefevre and F.Masnou-Seeuws, Mol. Phys. 60 (1987) 825; K.P.Huber, M.Vervloet, C.Jungen and A.L.Roche, Mol. Phys. 61 (1987) 501; M.Vervloet, A.L.Roche and C.Jungen, Phys. Rev. A38 (1988) 5489

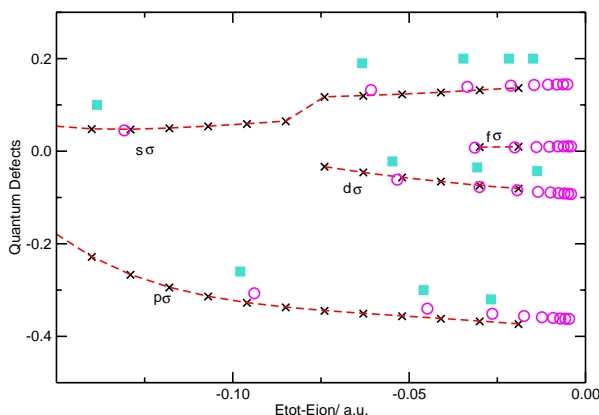


図 1:  $\text{NO}^2\Sigma^+$  状態の量子欠損