

## SAC/SAC-CI 法による内殻電子イオン化および励起スペクトルの

## 理論的研究：精密分子分光と表面科学への応用

(京大院工) 倉本 圭・江原 正博・中辻 博

【緒言】SAC-CI 法<sup>[1]</sup>は、さまざまな分子の内殻イオン化および励起スペクトルをよく再現する。精密分子分光では窒素分子などの等殻 2 原子分子の内殻電子の g-u 分裂やその振動スペクトルについての検討を行い、また第 3 周期以降の元素を含む分子の相対論効果があらわに出てくるスペクトルについても相対論効果を含めた理論計算を行った。さらに表面科学への応用も検討し、実験で数多く報告されている金属表面に吸着した分子の内殻電子のイオン化および励起スペクトルについての計算を DAM 法<sup>[2]</sup>と SAC-CI 法を組み合わせることによって行った。

【方法】すべての計算は Gaussian03 に含まれている SAC-CI プログラムで行った。基底関数は、内殻イオン化および励起スペクトルの計算においては Ahlrichs の VTZ と分極関数に 1 s の微分基底と Dunning の Rydberg 関数を加えたものを用い、表面の吸着分子には LANL2DZdp、金属原子には LANL2DZ を用いた。小分子の計算において、分子構造は実験値を用いた。表面における金属間の距離は固定し、吸着分子のみ最適化を行った。

## 【結果と考察】(1) 精密分子分光：等殻 2 原子分子の内殻電子イオン化スペクトル

SAC-CI general-R 法によって得られた等殻 2 原子分子の内殻電子の g-u 分裂の理論値と実験値の比較を表 1 に示す。

また、N<sub>2</sub> 分子の N1s 電子イオン化スペクトルおよび N1s の 2 つのイオン化状態 (<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub>, <sup>2</sup>Σ<sub>u</sub>) についての振動解析を行った結果を表 2 と 3 に示す。SAC-CI general-R 法による結果は実験をよく再現している。

表 1 . g-u 分裂の実験値と理論値(eV)

分子	理論値	実験値
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.08	0.105
C <sub>2</sub>	0.03	---
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.02	---
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.01	---
N <sub>2</sub>	0.09	0.097

表 2 . N<sub>2</sub> の N1s イオン化スペクトル(eV)

State	Exptl.(ΔE)	SAC-CI(ΔE)	ADC(4) (ΔE)
main	409.9	409.90	409.55
1(π <sup>1</sup> π <sup>*</sup> )	419.2(9.3)	419.41(9.51)	418.91(9.36)
3(π <sup>1</sup> π <sup>*</sup> )	426.5(16.6)	427.28(17.38)	427.08(17.53)

表 3 . N<sub>2</sub> の基底状態と N1s イオン化状態の平衡核間距離および振動数と非調和項

State	Method	R <sub>e</sub> (Å)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	χ <sub>e</sub> ω <sub>e</sub>
N <sub>2</sub>	Exptl.	1.098	2357	14.3
	CCSD(T)	1.093	2372	14.6
	SAC	1.116	2324	15.00
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> )	ADC(4)	1.076	2440	18.3
	SAC-CI	1.102	2337	19.10
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> )	ADC(4)	1.072	2437	17.8
	SAC-CI	1.100	2320	18.09

## (2) 相対論効果：第3周期以降の元素を含む分子の内殻電子イオン化スペクトル

第3周期元素を含む分子の内殻電子イオン化ポテンシャルは相対論効果が 5-10eV 程度であることが DK2 + SAC-CI 法の計算結果よりわかった。DK2 + SAC-CI による計算は、実験値のイオン化ポテンシャルを 0.1% 程度のエネルギー誤差で再現した。結果を表4に示した。

表4 . Si, S, Cl 1s のイオン化ポテンシャル(eV)

分子	SAC-CI	DK2+SAC-CI	実験値
SiH <sub>4</sub>	1844.0	1848.2	1847.1
OCS	2475.1	2481.8	2480.3
H <sub>2</sub> S	2474.0	2479.5	2478.5
CH <sub>3</sub> Cl	2823.4	2832.2	2829.4

## (3) 表面科学への応用：NO/Pt(111)の吸着構造とスペクトル

図1に最適化した吸着構造とエネルギーダイアグラムを示した。3-fold サイトに吸着するのが最も安定であり計算された吸着エネルギーは 1.25eV であった。実験値は 1.29eV であり、DAM による結果は実験をよく再現している。またクラスターモデルを用いても吸着エネルギーを再現できない結果となった。

また、吸着構造を用いて行った振動解析および内殻電子のイオン化ポテンシャルの結果を表5に示した。

この結果より、バルクとの電子交換を考慮にいれた DAM による結果は実験をよく再現することがわかった。

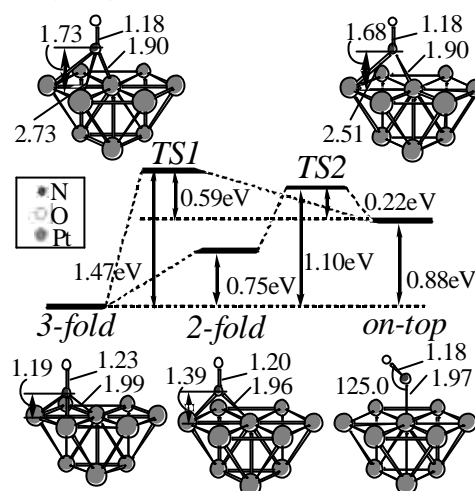


図1 .NO/Pt(111)の構造およびエネルギーダイアグラム

表5 . NO/Pt(111)における NO 分子の振動数、吸着エネルギー、N1s および O1s 電子のイオン化ポテンシャル(eV)

adsorption site	$\nu_{N-O}$ (cm <sup>-1</sup> )		$E_{ad}$ (eV)		N1s CEBE (eV)		Cl1s CEBE (eV)	
	DAM	Exptl.	DAM	Exptl.	DAM+SAC-CI	Exptl.	DAM+SAC-CI	Exptl.
on-top	1706	1700-25	0.37		406.3		538.5	538.9
3-fold fcc	1482	1476	1.26	1.29	407.4	407.0	537.5	537.0
hollow hcp	1475	-1516	1.25		407.6		537.2	

\*表面の仕事関数を 6.40eV とした

【まとめ】SAC-CI general-R 法によって、実験スペクトルを再現することができた。等殻2原子分子においては、g-u 分裂とその振動スペクトルをよく再現し、第3周期以降の元素を含む分子についてはDK2法とSAC-CI法を組み合わせることによって相対論効果を含めた理論計算が可能になり、そのピーク帰属を行うことができた。さらに表面吸着系においては DAM 法と SAC-CI 法を組み合わせることによって、精密なスペクトルの再現を行うことができ、他の系への応用も期待できる結果を得ることができた。

### 【文献】

- [1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978), ibid. 67, 329, 334 (1979).
- [2] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 87, 4995 (1987).