

## 1 B10

### R 行列 / 多チャンネル量子欠損理論法による内殻励起スペクトルの解析

(分子研) 樋山みやび、小杉信博

#### 序論

近年、実験装置の発展により、分子の超励起状態のダイナミックスの詳細がわかるようになってきた。一方、高輝度放射光源の利用により、内殻領域での分子の超励起状態の実験研究も進んでいる。価電子励起の場合も内殻励起の場合も、スペクトルはエネルギー領域により、イオン化しきい値よりも下、しきい値間、しきい値よりも上の三種類の問題に分類できる。しきい値よりも下では、価電子励起状態の影響が量子欠損の異常として現れ、しきい値間では、イオンの励起状態に収れんする Rydberg 状態と価電子性励起状態の両方とも共鳴状態として現れるため、帰属が容易ではない。Rydberg 状態を除いて考えることができる場合は、共鳴の原因は何にあるかが興味の対象となる。そのため、実験スペクトルの帰属には理論計算が必要であるが、価電子励起の場合も内殻励起の場合も、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、理論研究はまだ発展途上である。

本研究の目的は、分子の内殻励起過程を解明することにある。特に、内殻のスペクトルでは内殻から $\sigma^*$ 性軌道への共鳴励起と帰属されるような連続状態が関与しており、スペクトルの解明には Rydberg 性励起状態と価電子性励起状態を両方考慮する必要がある。理論計算を行う上での難点を抜本的に解決するため、本研究では、R 行列/多チャンネル量子欠損法[1]を内殻励起に適用できるように改良した GSCF4R[2]を用いて、NO や  $O_2$  のスペクトルの解析を行った。

#### 方法

R 行列/多チャンネル量子欠損法は、R 行列法と量子欠損理論を組み合わせた計算方法である。R 行列法[3]では、イオンコアの電子と散乱電子との間の電子相関を取り込んだ CI 計算を行う(Close-Coupling Plus Correlation)。得られる固有値をここでは CCPC 解と呼ぶ。今までの R 行列法では、K 行列はイオン化しきい値よりも上のエネルギー領域において定義されていた。これに対し、R 行列/多チャンネル量子欠損法では、イオン化しきい値よりも下のエネルギー領域のチャンネルも含めた内部 K 行列を定義する。これにより、イオンの励起状態も考慮した計算ができるうえに、エネルギー領域をしきい値よりも上、しきい値間、しきい値よりも下に分けて共鳴のポテンシャル曲線を決めることができるため、スペクトルを場合分けして解析することができるようになった。

さらに、内殻過程を扱うための改良点は、内部領域の CI 計算にある。プログラム GSCF4R を用いて、内殻にホールを持つ分子軌道を最適化した価電子軌道空間を作り、内殻励起用の分子軌道を用いた計算により R 行列を得た。ここでは、CCPC 解と共鳴状態の対応を詳しく調べることにより、分子軌道の描像を用いて共鳴を解釈するという立場でスペクトルを帰属する。また、基底状態から CCPC 解への遷移双極子モーメントを得ることができるので、スペクトルの相対的な強度を見積もることが可能になった。

#### 結果

イオン化しきい値よりも上の問題に対応する具体例として、NO の内殻励起スペクトルを解析した結果について紹介する。イオン化しきい値よりも上にある共鳴のスペクトルは、N1s にホールの開いた  $^3\Pi$  と  $^1\Pi$  のイオン化しきい値 (410.3 eV、411.8 eV) よりも数 eV ほど高いところに存在し、412eV と 414eV 付近の二つのピークからなっている。このピークの分裂を、イオンコアの  $^3\Pi$  と  $^1\Pi$  に起因すると考え、散乱問題

として扱ったのが、LinとLuccheseである[4]。彼らは、NOの平衡核配置において、基底状態からイオン化状態 ${}^3\Pi$ と ${}^1\Pi$ への光イオン化断面積の計算を行っている。この計算によるスペクトルの強度比は実験をよく再現しているが、ピーク分裂は実験から得られているほど大きくない結果になっている。これに対し、実験で得られているピーク分裂はこれまで考えられてきた単純な $\sigma^*$ 励起状態に対する共鳴の交換分裂では説明できないことが、Kosugiにより理論的に指摘された[5]。さらに、Hosakaらにより実験的に二つのピークの帰属が試みられ、低いほうが多電子励起、高いほうが $\sigma^*$ 励起に対応する共鳴という結果が報告されている[6]。この実験に関連して、昨年Yuraらにより同じエネルギー領域で酸素負イオン $O^-$ の収量スペクトルが報告された[6]。 $O^-$ が多電子励起状態からのみ生じるという彼らの解釈に従うと、彼らの帰属はHosakaらによる帰属と異なっており、二つの $\sigma^*$ 共鳴のピークの間には二電子励起状態があるという結果になっている。

そこで本研究では、これらの議論に決着をつけるため、GSCF4Rを用いてNOのN1sイオン化しきい値よりも上のエネルギー領域にある共鳴状態のポテンシャル曲線の計算を行った。その結果、このエネルギー領域には七種類のポテンシャル曲線が存在することがわかった。412eVと414eVのピーク分裂を説明するために、計算で得られたポテンシャル曲線と遷移双極子からスペクトルの形を予想したところ、七種類のポテンシャルのうち、一種類の $\sigma^*$ への励起に対応する共鳴と、二種類の多電子励起と $\sigma^*$ の混ざった状態に対応する共鳴が、強度を持つことがわかった。後者の二種類のポテンシャル曲線へフランクコンドン因子からスペクトルの形を予測し、和を取ってみると、ほとんど一つのピークとなる。 $\sigma^*$ と多電子励起の理論計算によるピークの差はおよそ2eVほどになり、412eVと414eVのピークに対応しているのではないかと考えられる。

一方、 $O_2$ の内殻励起スペクトルは、イオン化しきい値よりも下の538eVと545eVの間に、二つのブロードなピークに幅の狭いピークが乗っているような形状のスペクトルになっており、二つのブロードなピークは $\sigma^*$ 励起に対応すると予想されている[7]。NOと $O_2$ の内殻励起スペクトルの大きな違いは、 $\sigma^*$ 励起状態の付近に多電子励起状態がないことである。このため、CCPC解とCCPC解への遷移双極子を注意深く調べ、K行列から量子欠損のエネルギー依存性を計算することにより、比較的容易に $\sigma^*$ 励起に対応するポテンシャルを決定することができる。実際に、4種類のイオン状態( ${}^4\Sigma_u^-$ ,  ${}^4\Sigma_g^-$ ,  ${}^2\Sigma_u^-$ ,  ${}^2\Sigma_g^-$ )を考慮した計算を行い、二つの $\sigma^*$ 励起状態に対応するポテンシャル曲線を得た。NOの場合と同じように、基底状態とそれぞれのポテンシャル曲線間のフランクコンドン因子と遷移双極子から、二つの幅の広いスペクトルを予測した。したがって、実験のスペクトルは、幅の広い $\sigma^*$ 励起に対応する二つのピークとRydberg状態のピークからなっていると解釈できる。

## 参考文献

- [1] Hiyama and Child, J.Phys.B35 (2002) 1337, B36(2003)4547
- [2] Hiyama and Kosugi, J.Theor.Comput.Chem. 4 (2005) 35
- [3] Burke and Berrington, Atomic and Molecular Processes: An R-matrix Approach (1993 Bristol: Institute of Physics Publishing)
- [4] Lin and Lucchese, J.Synchrotron Radiat. 8 (2001) 150
- [5] Kosugi, Chem. Phys. 299 (2003) 117
- [6] Hosaka, Adachi, Takahashi, and Yagishita, J.Phys.B36 (2003) 4617
- [7] Yagishita, Shigemasa, and Kosugi, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3961