

分子は励起状態やイオン化状態において特異な構造を示す。近年、実験分光法の進展によりこれらの構造や励起ダイナミクスの観測が可能となりつつある。しかしながら観測されるスペクトルは複雑であり、その詳細を明らかにするためには、理論と実験の協力が重要である。本研究では、分子の価電子および内殻電子の電子遷移における構造変化やダイナミクスについて、SAC-CI法に基づく理論精密分光を行う。

1. 励起分子の構造と分光定数

対称性の異なるいくつかの分子に SAC-CI 解析的エネルギー微分法を系統的に応用し、励起状態の構造や調和振動数について研究した。一例として、表 1 および表 2 に HSiX, HCX (X=F, Cl) および NH₂, PH₂ の結果を示す。実験値からの誤差は、HSiX, HCX 型の分子では、結合角で 0.7 度、断熱励起エネルギーで 0.06 eV であり良い一致が得られた。NH₂, PH₂ の励起状態はこれまでよく研究されているが、第 2 励起状態の ²B₂ 状態では、結合角が小さく T 型構造である。CO₂ や NO₂ において、より高い励起状態の構造について研究した結果についても報告する。

2. CO の内殻イオン化状態の振動スペクトル

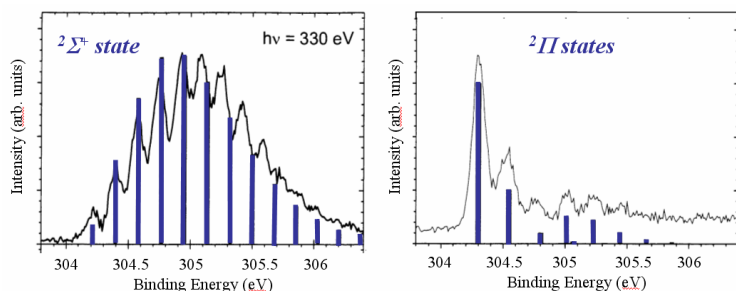
SAC-CI 法は内殻電子過程についても有効である[1]。最近、東北大・上田教授のグループで、CO の C1s イオン化サテライト状態の振動スペクトルが観測された。π-π* および σ-π* 励起を伴うサテライト状態について、振動スペクトルを計算し、この実験結果を再現する結果を得た(図 1)[2]。一方、CO の O1s イオン化では、対応するサテライト状態のポテンシャルは解離型であった。また、主ピークでは、C1s および O1s で特徴的な振動スペクトルが観測されている。これらの振動スペクトルについて検討し、Franck-Condon 因子を計算した(表 3)。実験では高エネルギー領域まで Franck-Condon 因子が変化する結果が得られているが、Sudden limit である値に SAC-CI 法の結果は極めてよい一致を得た。

表 1. HSiX, HCX (X=F, Cl)の構造と断熱励起エネルギー

Molecule	State	Method	r _{HA}	r _{AX}	∠HAX	T _e (eV)
HCF	X ² A'	SAC	1.119	1.309	102.2	
		Exptl.	1.130	1.305	103.0	
	A ² A''	SAC-CI	1.094	1.304	124.1	2.16
		Exptl.	1.063	1.308	123.8	2.14
HCCI	X ² A'	SAC	1.106	1.725	101.7	
		Exptl.	1.119	1.696	101.4	
	A ² A''	SAC-CI	1.081	1.665	131.3	1.49
		Exptl.	-	-	134.0	1.52
HSiF	X ² A'	SAC	1.530	1.624	96.7	
		Exptl.	1.528	1.603	96.9	
	A ² A''	SAC-CI	1.517	1.618	114.9	2.96
		Exptl.	1.526	1.597	115.0	2.88
HSiCl	X ² A'	SAC	1.523	2.113	95.2	
		Exptl.	1.528	2.075	95.0	
	A ² A''	SAC-CI	1.520	2.089	116.4	2.66
		Exptl.	1.532	2.040	118.1	2.56
Av. discrepancy			0.013	0.021	0.7	0.06

表 2. NH₂, PH₂ の構造と断熱励起エネルギー

Molecule	State	Method	r _{HB}	∠HXH	T ₀ (eV)
NH ₂	X ² B ₁	CCSD(T)	1.024	103.0	-
		CASSCF/MRDCI	1.032	103.2	-
		SAC-CI	1.028	102.9	-
		Exptl.	1.024	103.3	-
	A ² A ₁	CCSD(T)	0.996	145.1	1.37
		CASSCF/MRDCI	1.003	142.1	1.40
		SAC-CI	1.002	142.9	1.44
		Exptl.	1.004	144.0	1.38
B ² B ₂	CCSD(T)	1.151	49.4	4.47	
	CASSCF/MRDCI	1.168	48.3	4.57	
	SAC-CI	1.165	47.4	4.63	
PH ₂	X ² B ₁	MRCI	1.420	91.1	-
		CCSD(T)	1.420	91.9	-
		SAC-CI	1.424	92.3	-
		Exptl.1	1.428	91.5	-
	A ² A ₁	MRCI	1.399	122.1	2.33
		CCSD(T)	1.395	121.9	2.26
		SAC-CI	1.397	122.3	2.32
		Exptl.	1.399	123.1	2.27
B ² B ₂	CCSD(T)	1.656	29.1	3.11	
	SAC-CI	1.821	24.6	3.23	



Vertical lines; SAC-CI

図 1. CO の内殻イオン化サテライト状態の振動スペクトル

表 3. CO の C1s イオン化の振動レベルのフランク・コンドン因子

Transition	Exptl.	SAC-CI	Theory ^a
0-0	1.000	1.000	1.000
0-1	0.637	0.628	0.521
0-2	0.154	0.134	0.101
0-3	0.019	0.012	0.009

^a Thiel et al., *J. Chem. Phys.* (2003).

3. N₂O の内殻電子過程における構造変化

N₂O の内殻励起状態および内殻イオン化状態の平衡構造を図 2 に示す。内殻励起状態は bent 構造をとるが、N*NO および NN*O の結合角は、各々 133.9° および 126.2° と計算された。内殻励起状態の構造はしばしば Equivalent-core モデルで取り扱われるが、これらの状態はそれぞれ ONO (134°) と NOO (117°) に対応し、N*NO は同程度であり、NN*O については若干相違があった。一方、内殻イオン化状態では直線構造となり、3σ からのイオン化では結合距離 R_{NN}, R_{NO} ともに収縮し、2σ からのイオン化状態では R_{NN} は短く、R_{NO} は長くなる。これらの構造変化を反映して、振動スペクトルには顕著な違いが見られる。2次元のポテンシャル曲面に基づいてこれらの振動スペクトルについて議論する。

4. H₂O の内殻イオン化サテライト状態

H₂O の内殻イオン化のサテライトスペクトルには、振動構造が観測されている。対称伸縮および変角の 2次元のポテンシャル曲面を計算し、この振動スペクトルについて検討した。対称伸縮のポテンシャル面を図 3 に示す。低いサテライト状態(1,2)では解離型ポテンシャルであるが、リドベルグ励起を伴うサテライト状態(3)は結合型になっており、これが振動構造の要因であることがわかる。また、変角方向のポテンシャル曲面はフラットであり、線型構造が安定である結果が得られた。

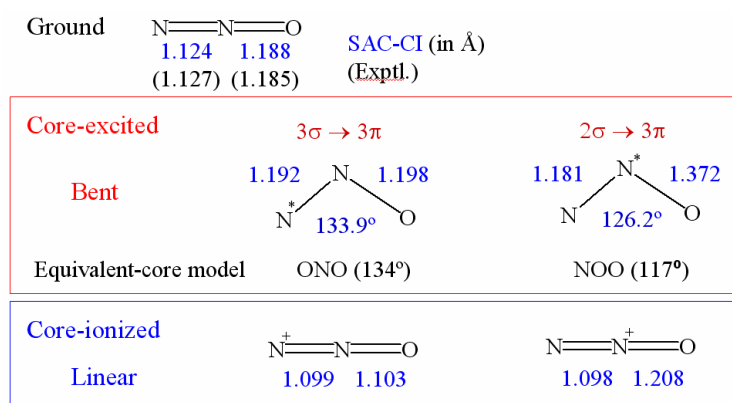


図 2. N₂O の内殻励起および内殻イオン化状態の構造

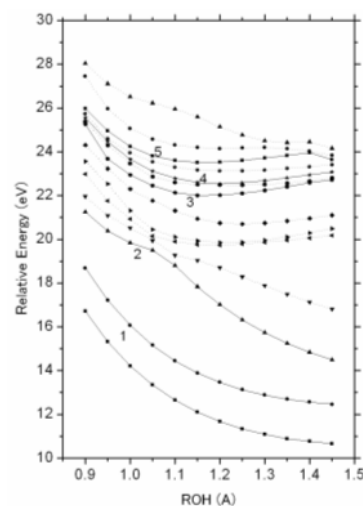


図 3. H₂O の内殻イオン化サテライト状態のポテンシャル曲面: 対称伸縮方向

[1] K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **122**, 014304 (2005).

[2] K. Ueda, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Ehara, F. Oyagi, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 243004 (2005).