

密度汎関数計算によるC₂H_{2x}の共鳴XESの理論的解析

(金沢大院・自然) ○高木裕介、瀬弘之、井田朋智、遠藤一央

【序】

X線を用いた内殻電子の分光学は物性の多様な側面を明らかにし、物質の電子状態を探る有用な方法である。その手法の一つである共鳴X線発光分光（共鳴XES）は、近年固体及び分子の物性研究において特に発展している手法である。共鳴XESは内殻励起を扱うものであり、入射X線のエネルギーに対してスペクトルが鋭敏に反応する。共鳴XESスペクトルには、内殻電子が励起する際の分子の構造変化（構造緩和）や内殻軌道で構成される分子軌道の変化（軌道緩和）、電子遷移の許容と禁制に関する情報が含まれている。これまで実験によって様々な分子に対する共鳴XESスペクトルは得られており、また簡単な二原子分子についての理論的研究は報告されているが、多原子分子についての理論的解析はほとんど行われていない。これまで我々はab-initio MO法によるシミュレーションは行ったが[1]、密度汎関数法を用いたシミュレーションは行っていない。そこで今回はC₂H_{2x}型の炭化水素であるエタン、エチレン、アセチレンに注目し、密度汎関数計算による共鳴及び非共鳴XESスペクトルシミュレーションによりスペクトルの理論的解析を行う。

【理論】

非弾性散乱である共鳴 XES の散乱断面積 σ は、Kramers – Heisenberg の式に従い以下のように書くことができる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | m \rangle \langle m | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega_1 - i\Gamma_m/2} \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 + E_f - E_i)$$

ここで、 $|i\rangle$, $|m\rangle$, $|f\rangle$ は始状態、中間状態、終状態であり、対応する分子の全エネルギーはそれぞれ E_i , E_m , E_f である。また、 $\hbar\omega_1$ と $\hbar\omega_2$ はそれぞれ入射光と散乱光のエネルギーである。 Γ_m は中間状態の緩和時間であり、今回はパラメータとして扱うこととした。この式から、スペクトルシミュレーションには各状態のエネルギーと、状態間の遷移双極子モーメントを計算することとなる。

【計算方法】

非共鳴XESスペクトルについての計算方法を示す。非共鳴発光過程は、内殻イオン化状態を中間状態とするので、各分子についてC1sのCEBE（Core-electron binding energy）計算を行いイオン化エネルギーを求め、このエネルギーを中間状態のエネルギーとした。次に、価電子帯の各軌道のエネルギーを求め、CEBE計算によるエネルギーとの差をその軌道の発光エネルギーとした。また、内殻一価電子の各軌道間の遷移モーメントを計算し、スペクトル強度を見積もった。なお、計算にはすべてADF（Amsterdam Density Functional）プロ

グラムを用いた。CEBE計算には、基底関数としてTZP、交換相関ポテンシャルとしてGGA、PW86x、PW91cを用い、 ΔE_{KS} 法を用いて計算した。

$$\Delta E_{KS} : E(\text{CEBE}) = E(\text{CH}) - E(\text{GS})$$

CH : Excited Core Hole State GS : Ground State

価電子帯のエネルギー及び遷移モーメントの計算には、交換相関ポテンシャル SAOP 法を用いた。また、シミュレーションスペクトルは、各輝線スペクトルに対してガウス型分布関数（線幅は 1.0 eV）の重ね合わせとした。

【結果と考察】

Fig. 1 にエタン、エチレン、アセチレンそれぞれの非共鳴XESスペクトルの実験スペクトルおよびシミュレーションスペクトルを示す。この結果から、いずれの分子についてもシミュレーションスペクトルは実験スペクトルをよく再現していることがわかる。また、Fig. 2

にはアセチレンの二つの中間状態、つまり $1\sigma_g^{-1}$ と $1\sigma_u^{-1}$ それぞれの状態からのX線発光のシミュレーションスペクトルを示す。この結果から、各ピークがそれぞれどの状態からの遷移によるものであるかの帰属を行うことができた。帰属結果を、遷移に寄与する軌道の対称性として図中に示す。

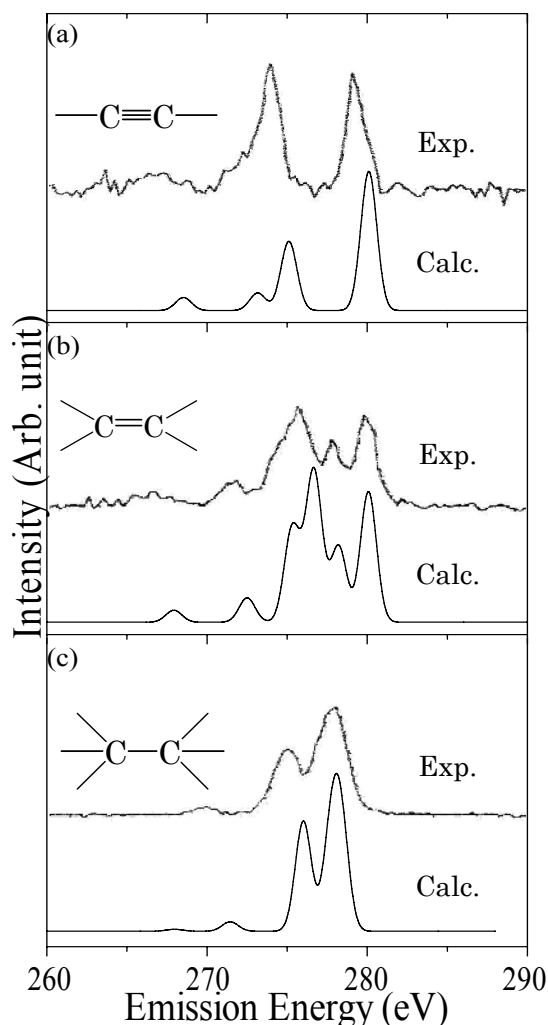


Fig. 1 Simulated non-resonant X-ray emission spectra in comparison with an experimental ones. (a)acetylene (b)ethylene (c)ethane

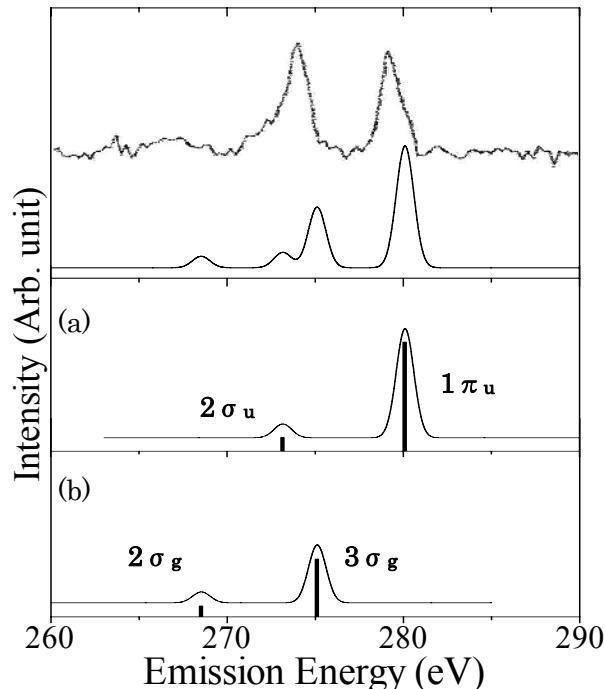


Fig. 2 (a) and (b) are corresponding to simulated spectra of de-excitations from $1\sigma_g^{-1}$ and $1\sigma_u^{-1}$ core ionization states of acetylene, respectively.

- [1] T. Ida, N. Kato, D. Matsumoto, M. Mizuno, K. Endo, Chem. Phys. Lett. 426 (2006) 53.