

N₂O と CO₂ の内殻イオン化状態の理論的研究(京大院工¹、東北大多元研²) 玉置亮太¹、江原正博¹、上田 潔²、中辻 博¹

【序】最近、Spring8 において、N₂O と CO₂ の内殻イオン化状態の高分解能の光電子スペクトルが観測された。イオン化スペクトルには振動構造が存在するが、N₂O では振動スペクトルの詳細な理論研究はこれまでに報告されていない。我々はこれまで、CO や N₂ の内殻イオン化状態の主ピーク、サテライトにおける振動スペクトルの精密な帰属を行ってきた[1,2]。本研究では、N₂O と CO₂ の内殻イオン化状態の構造変化を理論的に研究し、実験スペクトルの精密な帰属を行った。

【方法】まず、内殻電子過程の研究で利用されている Equivalent core model を適用し、N₂O と CO₂ の内殻イオン化状態を、SAC 法を用いて計算した。N₂O では、terminal の N1s からのイオン化状態である Nt と center の N1s からのイオン化状態である Nc の二つのイオン化状態について検討した。基底関数は cc-pVTZ を用いた。内殻イオン化状態の平衡構造は解析的エネルギー微分法で求めた。核座標は R_{NN} と R_{NO} の binding coordinate を採用し、直線構造について 2 次元のポテンシャル曲面を求めた。R_{NN}=1.0 ~ 1.3 Å, R_{NO}=1.0 ~ 1.3Å の 49 の構造における計算を行い、得られたポテンシャル曲面を(1)式の関数でフィットした。

$$V(r_1, r_2) = \sum_{i,j=0}^5 B_{ij} (1 - e^{-a_1(r_1-r_{1e})})^i (1 - e^{-a_2(r_2-r_{2e})})^j \quad (1)$$

振動波動関数はグリッド法に基づいて計算した。各振動モードには 32 × 32 の Hermite DVR, (2) 式を用いた。振動の波動関数からフランク・コンドン因子を計算した。

$$x_j(x) = (2^j j!)^{-1/2} (m\omega/\pi)^{1/4} H_j(\sqrt{m\omega}(x-\tilde{x})) e^{-m\omega(x-\tilde{x})^2/2} \quad (2)$$

2次元の binding coordinate のハミルトニアンは(3)式で与えられる。

$$H = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial r_2} + V(r_1, r_2) \quad (3)$$

CO₂ 分子についても、内殻イオン化状態の計算を行い、2次元の振動解析を行った。

【結果と考察】

(1) N₂O の内殻イオン化状態

理論計算で得られた平衡構造を図 1 に示す。Nt イオン化状態では、R_{NN}=1.113Å, R_{NO}=1.113Å となり、基底状態と比べて結合長は短くなる。この平衡構造を用いて計算した振動解析の結果を表 1、表 2 に示す。振動エネルギーに関しては、実験値をほぼ再現したが、理論計算で得られたポテンシャル曲面で計算した振動スペクトルは、実験との誤差が大きい。そこでポテンシャル曲面の形状は変化させず、平衡構造のみ変化させ、フランク・コンドン因子をよく再現するようにフィットした。その結果を表 2 および図 2 に示す。このことから振動スペクトルの強度は、平衡構造に大きく依存しており、理論値の誤差は 0.005Å 以内であるにもかかわらず、スペクトルの形状は大きく異なることがわかる。また、Nc イオン化状態では、準安定のポテンシャル井戸の外に解離状態を確認した。従って、Nc の振動スペクトルでは、(002) の振動状態までが観測されると考えられ、それ以上の振動レベルは、観測されないことがわかった。

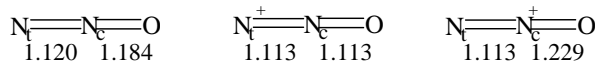


図.1 N₂Oの基底状態、内殻イオン化状態の平衡構造

表.1 N₂Oの内殻イオン化状態の振動エネルギー (meV)

	Theory	Exptl.
N _t ⁻¹		
Sym.	186	186
Anti.	304	304
N _c ⁻¹		
Sym.	114	115
Anti.	249	250

表.2 N₂Oの内殻イオン化スペクトルのFCF

Level	Theory	Fit	Exptl.
N _t ⁻¹			
(000)	0.95	1.00	1.00
(001)	1.00	0.84	0.84
(002)	0.47	0.31	0.31
(100)	0.35	0.31	0.31
N _c ⁻¹			
(000)	1.00	1.00	1.00
(001)	0.37	0.61	0.62
(002)	0.04	0.19	0.18
(100)	0.06	0.04	0.05

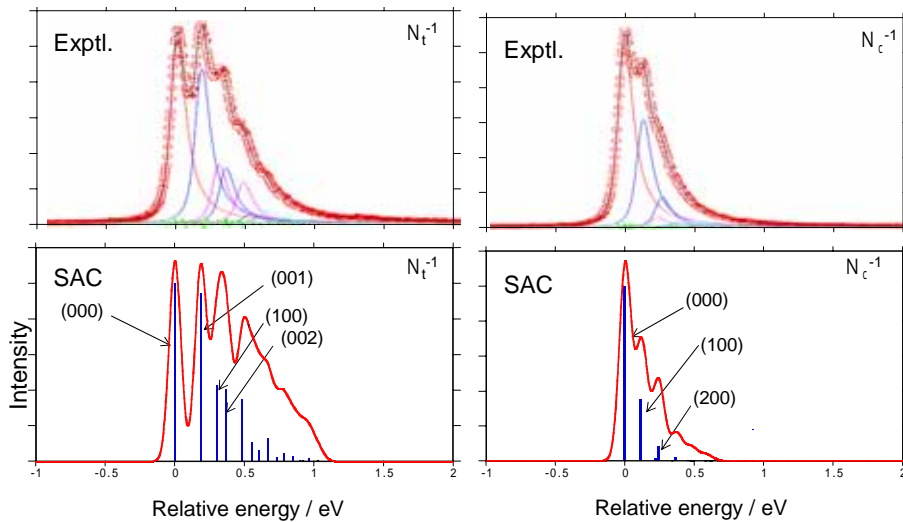


図.2 N₂Oの内殻イオン化状態の振動スペクトル

(2) CO₂のC1s, O1s イオン化状態

図3にCO₂の内殻イオン化状態の平衡構造を示す。この構造から、C1sイオン化状態では非対称伸縮モードはほとんど関与せず、対称伸縮振動モードが主に励起され、O1s状態では逆に非対称伸縮振動モードが主に励起される。

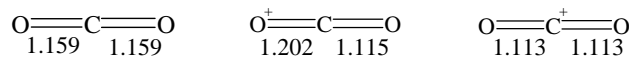


図.3 CO₂の基底状態、内殻イオン化状態の平衡構造

今後、SAC-CI法により、Core-hole状態を直接求め、より精密なポテンシャル曲面に基づく振動解析を行い、その結果について報告する。

[1] 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 1-4 (2005).

[2] M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Matsumoto, T. Hatamoto, X.-J. Liu, T. Lischke, G. Pruemper, T. Tanaka, C. Makochekanwa, M. Hoshino, H. Tanaka, J. R. Harries, Y. Tamenori, K. Ueda, J. Chem. Phys. 124, 124311-1-8 (2006).