

○玉置亮太¹、江原正博^{1,2}、福田良一^{1,3}、中辻 博^{1,3}
 (京大院工¹、京大福井セ²、量子化学研究協会³)
 tamaki@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

序 分子は内殻電子過程において特徴的な構造変化を示すが、これらは振動スペクトルとして観測される。近年、高分解能の分光技術により、内殻電子過程による構造変化や励起ダイナミクスの直接観測が可能になりつつある。とりわけ角度分解イオン収量分光法は、空間対称性を分離した振動スペクトルの観測を可能にした。しかし、その詳細を明らかにするためには、やはり理論の情報は必要不可欠である。本研究では、実験グループとの共同研究により、内殻電子過程に伴う構造変化について精密な研究を行った。

方法 N₂O の内殻励起状態・内殻イオン化状態、CO₂ の内殻イオン化状態について計算を行った。SAC-CI法[1]では最近開発されたDirect法のアルゴリズム[2]を用いて計算を行った。N₂Oの内殻励起状態と内殻イオン化状態の計算には Equivalent Core 近似を用いた。CO₂の内殻イオン化状態では、直接内殻イオン化状態を計算した。

N₂O 内殻励起状態の特異的な構造変化と振動スペクトル[3]

N₂O 分子の O1s 内殻励起スペクトルに特徴的な振動スペクトルを観測した(図1)。図2にΣ対称性の励起状態のポテンシャル曲線を示す。3sσ状態は解離型であり、振動構造が観測されないことを説明する。3pσ状態、3dσ状態のポテンシャル曲線はRydberg状態の形状であり、振動構造は通常のRydberg状態の形を示す。しかし、4sσ状態は構造変化が格段に大きく、高振動励起状態が励起される。これはValence-Rydberg couplingが4sσ状態で大きいことによる。図3に示す励起状態のsecond momentから3sσ、4sσ状態においてValence-Rydberg couplingが大きいことが分かる。理論は実験スペクトルを良く再現し(図4)、特徴的な高振動励起を説明した。Π状態の振動スペクトルは通常のRydberg励起状態に順ずる。

CO₂[4]、N₂O[5]の内殻イオン化状態の構造変化

内殻イオン化スペクトルにおける振動励起の強度比を理論のFranck-Condon因子は極めて精度良く再現し、精密な振動スペクトルの帰属を与えた。C1sではECA近似は問題があり、SAC-CI法により直接内殻電子過程を計算することが重要であった。

[1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362 (1978); *ibid.* 67, 329, 334 (1979).

[2] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* 126, 084104 (2007).

[3] T. Tanaka, K. Ueda, R. Feifel, L. Karlsson, H. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, M. Ehara, R. Fukuda, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 435, 182 (2007).

[4] T. Hatamoto, M. Matsumoto, X.-J. Liu, K. Ueda, M. Hoshino, K. Nakagawa, T. Tanaka, H. Tanaka, M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 155, 54 (2007).

[5] M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, R.R. Lucchese, J. Söderström, T. Tanaka,

M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.*

438, 14 (2007).

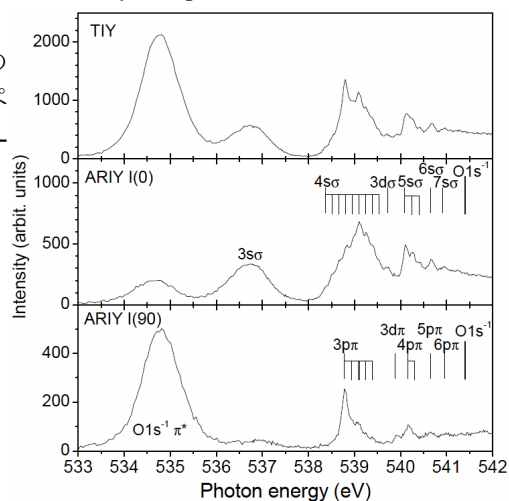


図1. N₂Oの内殻励起スペクトル

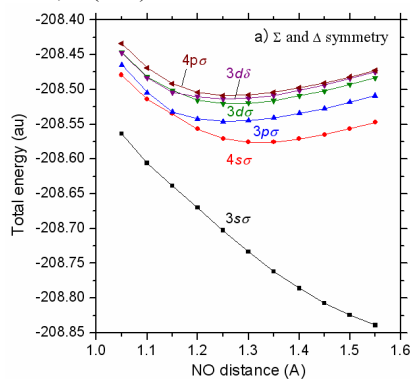


図2. N₂OのO1s内殻励起状態(Σ対称性)のポテンシャル曲線

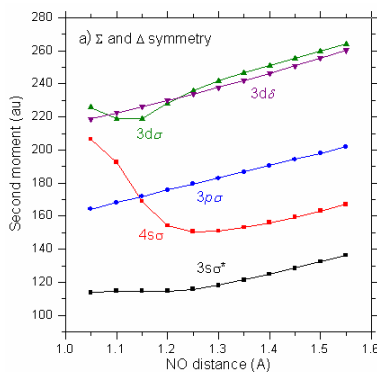


図3. N₂OのO1s内殻励起状態(Σ対称性)のsecond moment

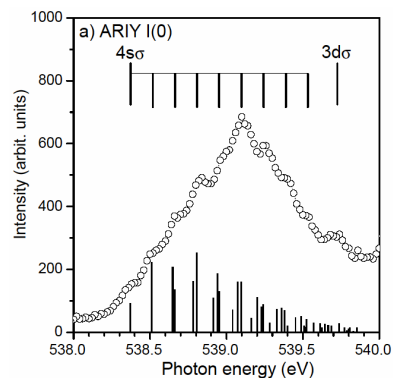


図4. N₂OのO1s 4sσ励起状態の振動スペクトル