

# N<sub>2</sub>O O 1s, N 1s 内殻励起状態に関する理論分光

堀川武則<sup>1</sup>, 江原正博<sup>1,2,\*</sup>, 福田良一<sup>2</sup>, 中辻博<sup>3</sup>, 田中隆宏<sup>4</sup>, 星野正光<sup>4</sup>, 田中大<sup>4</sup>, 上田 潔<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 総合研究大学院大学

<sup>2</sup> 分子科学研究所

<sup>3</sup> 量子化学研究協会

<sup>4</sup> 上智大学

<sup>5</sup> 東北大学多元物質科学研究所

\* e-mail: ehara@ims.ac.jp

N<sub>2</sub>O 分子の O 1s と N 1s 内殻励起状態を SAC-CI ECM 法[1]によって研究した。角度分解分光法により得られたスペクトルについて理論的に帰属を行った[2-4]。バレンスーリドベルグ混合の強さとその熱的な効果を詳細に検討した。

角度分解吸収スペクトルを N<sub>2</sub>O の O 1s 励起の領域で観測した。Σ 対称性を持ったスペクトルにおいて、リドベルグ状態に特徴的な振動励起が観測された。SAC-CI 法による二次元のポテンシャルエネルギー面に基づくフランク-コンドン解析を行った。その結果、観測された状態に特徴的な振動励起をよく再現した。特に O 1s ns リドベルグ状態の変則的な振動励起は、バレンスーリドベルグ混合に帰属した[2]。

振動励起による曲がった構造を持つ基底状態からの励起に関して、O 1s ns リドベルグ状態のスペクトル強度が低下しているのを観測した。SAC-CI 法によるセカンドモーメントの解析を行った。その結果、強度の低下は、結合角の減少に伴い、ns リドベルグ状態を持つバレンス性が減少したためであることが分かった[3]。

Nt 1s と Nc 1s 内殻励起状態についても研究を行った。Σ 対称性を持つ Nt 1s 励起状態ポテンシャル曲線を図 1 に示す。3sσ 状態は準安定状態であり、その振動構造は実験でも観測されている[4]。3pσ 状態と 4pπ 状態でポテンシャルエネルギー曲面の交差があることが分かった。Π 対称性を持つリドベルグ励起状態のポテンシャルエネルギー曲面は結合的であった。二次元のポテンシャル

エネルギー曲面から得られた振動スペクトルは実験スペクトルをよく再現し、信頼性の高い帰属を行った[4]。

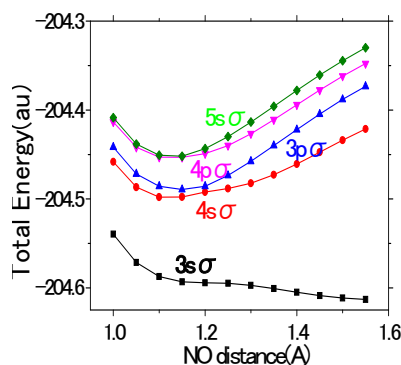


図 1.  $R_{\text{NN}} = 1.10 \text{ \AA}$  での N<sub>2</sub>O の Σ 対称性をもつ Nt 1s 内殻励起状態のポテンシャルエネルギー曲面

## 参考文献

- [1] M. Ehara, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *SAC-CI Method Applied to Molecular Spectroscopy, in Theory and Applications of Computational Chemistry*, pp. 1099-1141, edited by C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria, (Elsevier, Oxford, 2005).
- [2] T. Tanaka, R. Feifel, H. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, L. Karlsson, K. Ueda, M. Ehara, R. Fukuda, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, **435**, 182-187 (2007).
- [3] T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J.R. Harries, G. Pruemper, H. Tanaka, K. Ueda, *Phys. Rev. A*, **77**, 012709-1-4 (2008).
- [4] M. Ehara et al., *to be submitted*.