

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：82648

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350019

研究課題名（和文） 内殻電子過程の超精密理論分光

研究課題名（英文） Highly accurate theoretical spectroscopy for inner-shell electronic processes

研究代表者 江原 正博（EHARA MASAHIRO）

大学共同利用機関法人自然科学研究機構（岡崎共通研究施設）・計算科学研究センター・教授

研究者番号：80260149

研究成果の概要（和文）：内殻電子過程の理論分光を展開し、自由電子レーザーや同時計測分光法等によって観測された最新の実験結果を解析することによって、新しい内殻電子過程の状態や複雑な電子状態に関する理論研究を行った。内殻二電子イオン化分光法を提案し、緩和エネルギーや原子間緩和エネルギーの化学概念を構築した。内殻電子過程で重要となる多電子過程を高精度に記述する電子状態理論や共鳴状態の理論を開発した。表面光電子分光を解析する理論を提案し、表面分子吸着系の電子移動の重要性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We performed theoretical inner-shell spectroscopy in which new inner-shell electronic states and complex electronic states were investigated by analyzing the recent experimental observations obtained using free electron laser and multiple coincidence spectroscopy. We proposed the double core-hole spectroscopy and established the chemical concept of the relaxation and inter-atomic relaxation energies in the double core-hole states. We also developed accurate electronic structure theories for describing multi-electron processes and resonance states which are relevant for the inner-shell electronic processes. We proposed the method for analyzing the photoelectron spectroscopy of surface-molecule interacting system and elucidated the importance of electron transfer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：内殻電子過程，電子状態理論，共鳴状態，オージェ過程，表面光化学

## 1. 研究開始当初の背景

シンクロトロン光源や自由電子レーザー等の分光技術の発展によって、内殻電子過程の分光やダイナミクスの実験的研究が格段に進展し、新しい量子状態の観測や高精度なデータの測定が可能となった。そこでは、実験結果の理解に理論的な情報が不可欠である。しかし、研究開始当初、内殻電子過程の研究では、精度の高い実験に対応できる高精度な電子状態理論が必ずしも用いられてい

なかった。これは内殻電子過程がもつ物理化学的な複雑さに加えて、理論では電子相関や軌道緩和を共に精密に記述する必要があることによる。本研究課題ではこの点に着目し、高精度な電子状態理論を開発し、新しい内殻電子過程の状態や複雑な電子状態の精密な理論研究をすることによって、内殻電子過程の超精密理論分光の研究を展開した。本成果報告書では主に研究代表者が実施した研究について報告する。

## 2. 研究の目的

本研究では、内殻電子過程を精密に記述する電子状態理論を開発し、最先端の実験に応用することによって、内殻電子過程の本質を明らかにし、従来の価電子を中心とした研究では得ることが困難である物理現象や化学概念の理解を深めることを目的として、以下のテーマを研究した。研究を進める段階で、自由電子レーザーや同時計測分光法による内殻二電子イオン化状態に関する実験研究が進展したため、内殻二電子イオン化状態に関する研究を重点的に推進した。

- (1) 内殻二電子イオン化状態の理論分光と化学概念の構築
- (2) オーギュメント過程の理論の開発と応用
- (3) 内殻電子過程のバレンス・リドベルグ混合と振動構造の精密理論解析
- (4) 多電子過程の電子状態理論の開発
- (5) 内殻電子過程における相対論効果
- (6) 共鳴状態の理論開発
- (7) 表面-分子系の表面光化学

## 3. 研究の方法

### (1) 内殻二電子イオン化状態の理論分光と化学概念の構築

閉殻および開殻電子系の分子について内殻二電子イオン化状態を CASCI/CASSCF 法によって計算した。二次の摂動論に基づいて緩和エネルギーおよび原子間緩和エネルギーを評価した。最新の実験と協力し、内殻二電子イオン化分光の実証研究を行った。

### (2) オーギュメント過程の理論の開発と応用

内殻二電子イオン化状態からの連続的なオーギュメント緩和について、オーギュメント強度の計算を行い、実験結果の解析を行った。

### (3) 内殻電子過程のバレンス・リドベルグ混合と振動構造の精密理論解析

$N_2O$  分子の  $N1s$  内殻励起状態が観測される複雑な振動構造について研究した。内殻電子過程を高精度に記述する Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI)法によって、精密なポテンシャル曲面を計算し、フランク・コンドン因子を評価することによって、振動構造の解析を行った。

### (4) 多電子過程の電子状態理論の開発

内殻電子過程は軌道緩和と電子相関を共に正確に記述する必要があり、その為に高次の励起演算子を含めた理論が必要である。多電子過程を高精度かつ高効率に計算する Active space SAC-CI 法を発展させた。この方法では、次式のように高次の励起演算子は活性空間 (active space) の軌道を含む励起演算子に限定する。

$$\Psi_e = (d_i R_i + d_{ij}^a R_{ij}^a + d_{ijk}^{ab} R_{ijk}^{ab} + \dots) \times \exp(S) \Phi_0$$

ここで  $S, R$  は励起演算子を表し、 $i, j, a$  等は全

空間の軌道、 $I, J, A$  等は活性空間内の軌道を示す。 $\Phi_0$  は参照関数である。この理論を複雑な電子状態を持つ三原子分子系や遷移金属錯体に適用した。

### (5) 内殻電子過程における相対論効果

相対論的 SAC-CI 法によって第三周期元素を含む分子の内殻イオン化状態を計算し、内殻電子過程の相対論効果を検討した。

### (6) 共鳴状態の理論開発

共鳴状態を記述するために、複素吸収ポテンシャル法 (Complex Absorbing Potential, CAP) を SAC-CI 法に導入し、CAP/SAC-CI 法を開発した。この方法では、次式で示すとおりハミルトニアンに複素ポテンシャル ( $i\eta W$ ) を導入し、共鳴エネルギーと寿命を求める。

$$\bar{H}(\eta) = H - i\eta W$$

本理論を電子付加の共鳴状態に適用した。

### (7) 表面-分子系の表面光化学

表面吸着系の電子移動を記述することができる Dipped Adcluster Model (DAM) と電子相関を精密に記述できる SAC-CI 法を結合させた理論を開発し、表面光電子分光に応用した。

## 4. 研究成果

### (1) 内殻二電子イオン化状態の理論分光と化学概念の構築

自由電子レーザー (FEL) や同時計測分光法 (MECO) の進展により、新しい内殻電子過程の量子状態が観測された。内殻二電子イオン化 (DCH) 状態には、図 1 に示すように 1 つの原子から二電子イオン化する 1 サイト DCH 状態 (ssDCH) と 2 つの原子から二電子イオン化する 2 サイト DCH 状態 (tsDCH) がある。tsDCH 状態は内殻一電子イオン化 (SCH) 状態よりも分子の化学的環境に敏感であり、ssDCH 状態は SCH 状態と同様な化学シフトの傾向を示す。特に tsDCH 状態は、内殻ホール周辺の化学的環境を反映しており、新しい分子分光として期待される。ごく最近、FEL や MECO により、tsDCH 状態が初めて観測された。内殻電子過程の大きな軌道緩和を記述できる電子状態理論 (CASCI/CASSCF 法) を用いて、これらの DCH 状態について多くの分子系に対して解析を行い、DCH 状態に関する新しい化学概念を提案した。

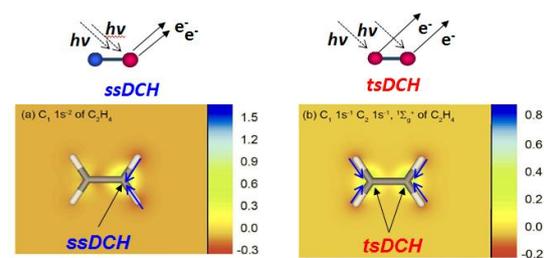


図 1. 内殻二電子イオン化 (DCH) 状態とイオン化による電子緩和

DCH分光を理論的に提案した。即ち、内殻イオン化エネルギー(IE)および内殻二電子イオン化エネルギー(DIE)を観測することによって、DCH状態の緩和エネルギーや原子間緩和エネルギーを実験的に決定できることを二次の摂動論に基づいて示した。図2にこれらの緩和エネルギーを理論的に計算した値を示す。緩和エネルギーは電子数の増加に従って大きくなり、原子間緩和エネルギーは内殻ホールの位置と分子構造に依存することを明らかにした。

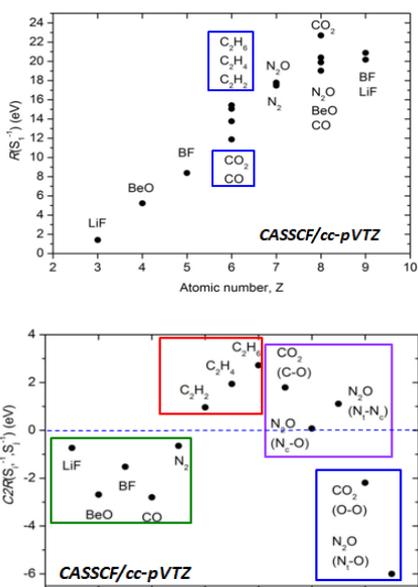


図 2. DCH 状態の緩和エネルギー(上図)と原子間緩和エネルギー(下図)

また、内殻二電子イオン化状態が、内殻ホール周辺の化学的環境を如何に反映するかについて電子密度の変化を解析し、明らかにした(図 1)。これらの解析を様々な電子構造(閉殻系・開殻系)をもつ系や核酸塩基分子等の共役分子系に適用し、内殻二電子イオン化状態に関する化学概念の一般性を示した。

## (2) オージェ過程の理論の開発と応用

内殻二電子イオン化(DCH)状態からの連続的なオージェ緩和によって三電子イオン化(CVV)状態や四電子イオン化(VVVV)状態が生成する(図 3)。ここで C は内殻ホール、V は価電子ホールである。最新の実験によって、これらのオージェ過程が観測された。そこで、この連続的なオージェ緩和に関する理論解析を行った。四電子イオン化状態が生成される緩和過程はこれまでに理論の研究例がなく、本研究によって初めて解析を行った。同時計測分光法によって観測された NH<sub>3</sub> 分子の DCH 状態のオージェ・スペクトルと理論の比較を図 4 に示す。CVV および VVVV 状態への緩和について理論は実験を精密に再現し、正確な帰属を行うことに成功した。

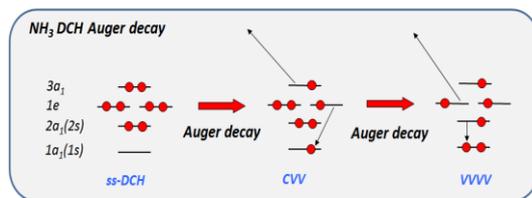


図 3. DCH 状態の連続的オージェ緩和過程

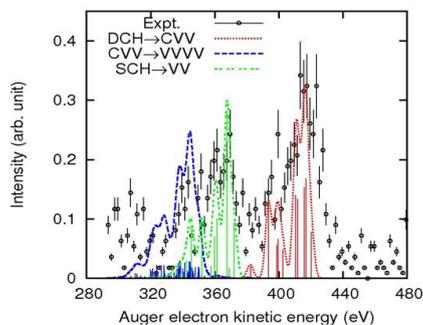


図 4. NH<sub>3</sub> の DCH 状態の連続的オージェ緩和過程: 理論と実験の比較

## (3) 内殻電子過程のバレンス・リドベルグ混合と振動構造の精密理論解析

シンクロトロン光源の発展によって、内殻電子分光は分解能が格段に向上した。また角度分解分光法によって状態の空間対称性を分離した情報を得ることが可能となった。しかし、これらの実験結果を解析するためには、精密な理論の情報が必須である。SPRING8 の最先端の実験と協力し、N<sub>2</sub>O 分子の内殻電子過程の研究を行った。N<sub>2</sub>O の N<sub>1s</sub> 励起スペクトルでは、末端(N<sub>t</sub>)と中央(N<sub>c</sub>)の異なる N 原子の 1s 軌道から励起する状態が複雑に混合しており、多数の状態が複雑なバレンス・リドベルグ相互作用をすることから解析は容易ではない。

図 5(左)に SAC-CI 法による N<sub>2</sub>O 分子の N<sub>t</sub>1s, N<sub>c</sub>1s の励起状態のポテンシャル曲面を示す。

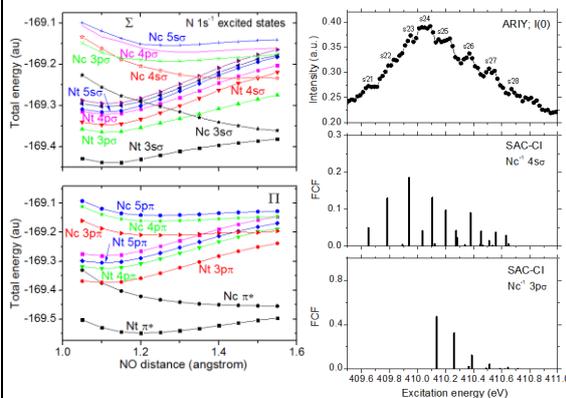


図 5. N<sub>2</sub>O N<sub>1s</sub> 励起状態のポテンシャル曲面(左)と N<sub>2</sub>O N<sub>c</sub>1s 励起状態の振動構造(右)

同じ  $N_{1s}^{-1}3s\sigma$  状態であっても  $N_{1s}$  と  $N_{c1s}$  でバレンス・リドベルグ相互作用が大きく異なることが分かる。SAC-CI 法による精密な 2 次元のポテンシャル曲面を計算し、多くの状態の構造変化および振動構造を解析した。特に複雑である  $N_{c1s}^{-1}4s\sigma$ ,  $N_{c1s}^{-1}3p\sigma$  状態の重なった領域の結果を図 5(右)に示す。本研究によって  $N_2O$  の  $N_{1s}$  励起スペクトルの振動構造を明らかにすることができた。

#### (4) 多電子過程の電子状態理論の開発

内殻電子過程は軌道緩和と電子相関を共に正確に記述する必要があり、その為に高次の励起演算子を含めた理論が必要である。多電子過程を高精度かつ高効率に計算する Active space SAC-CI 法を開発し、発展させた。この方法では、高次の励起演算子は活性空間 (active space) の軌道を含む励起演算子に限定する。この理論を複雑な電子状態を持つ三原子分子系や遷移金属錯体に適用した。

表 1 に Active space SAC-CI 法を  $C_2N$  に適用した結果を示す。3 電子演算子まで含めた Active space 法の結果を  $SDT-R\{N_o, N_v\}$  で表す。ここで  $N_o, N_v$  は活性空間の軌道数を示す。構造最適化は各々の方法の解析的エネルギー微分により行った。 $C_2N$  分子は  $C_2N^+$  の電子付加により記述し、二電子過程で表現される状態である。SD-R 法では実験値と比べて不十分であるが、Active space 法によって、特に断熱励起エネルギーが良好に記述される。 $B^2\Sigma^-$  状態では 3 電子過程の寄与が重要であり、4 電子演算子まで含めた方法が必要である。その他多くの分子についても同様の結果が得られた。

表 1.  $C_2N$  の基底・励起状態の分子構造と断熱励起エネルギー (Active space SAC-CI 法)

状態	方法	励起レベル	$R_{CC}$ (Å)	$R_{CN}$ (Å)	$T_e$ (eV)
$X^2\Pi$	SD-R	1	1.405	1.191	---
	SDT-R{4,4}	1	1.400	1.185	---
	実験	---	---	---	---
$A^2\Delta$	SD-R	2	1.352	1.185	6.004
	SDT-R{4,4}	2	1.315	1.207	2.837
	実験	---	---	---	2.636
$B^2\Sigma^-$	SD-R	2	1.354	1.188	7.632
	SDT-R{4,4}	2	1.302	1.223	3.640
	実験	---	---	---	2.779
$C^2\Sigma^+$	SD-R	2	1.341	1.192	6.578
	SDT-R{4,4}	2	1.311	1.214	3.594
	実験	---	---	---	3.306

また Active space SAC-CI 法を遷移金属錯体  $CuCl_4^{2-}$  に応用した結果を図 6 に示す。 $CuCl_4^{2-}$  は内殻電子系の金属錯体であり、その励起状態は二電子過程で記述される。Active space SAC-CI 法は実験の UV/Vis スペクトルを極めて良く再現していることが分かる。また強度についても精密に記述することを示した。

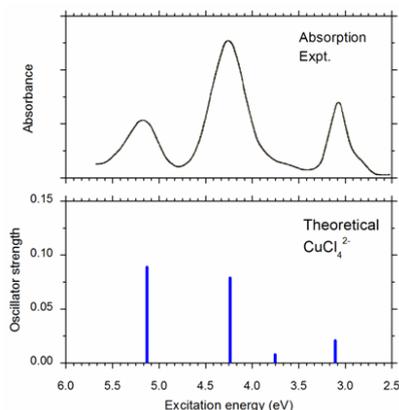


図 6.  $CuCl_4^{2-}$  の励起スペクトル: 理論と実験の比較

#### (5) 内殻電子過程の相対論効果

重元素を含む分子の内殻電子過程では相対論効果が顕著に現れる。本研究では、相対論的 SAC-CI 法を第三周期の元素を含む分子の K 殻イオン化エネルギーに応用し、相対論的效果について検討した。

$SiH_4$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $OCS$ ,  $CH_3Cl$  の K 殻イオン化エネルギーについて検討した (表 2)。相対論効果はこれらの K 殻イオン化エネルギーで 4~9 eV 程度あり、相対論的 SAC-CI 法は実験値からの誤差を改善するが、若干過大評価する。Si, P, S を含む分子の相対論効果は、軌道近似と電子相関を考慮した場合で 0.15~0.4 eV 程度の違いがあり、相対論効果と電子相関の効果が相殺することが分かる。

表 2.  $SiH_4$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $OCS$ ,  $CH_3Cl$  の K 殻イオン化エネルギー (eV)

分子	実験	相対論的 SAC-CI	非相対論的 SAC-CI	相対論効果
$SiH_4$	1847.1	1848.24	1843.96	4.28
$PH_3$	2150.5	2151.25	2146.32	4.93
$H_2S$	2478.5	2479.51	2472.98	6.53
$OCS$	2480.3	2481.84	2475.06	6.78
$CH_3Cl$	2829.4	2832.15	2823.35	8.80

#### (6) 非束縛状態 (共鳴状態) の理論の開発

電子束縛状態の電子状態理論は様々な方法が開発されてきた。しかしながら、非束縛状態 (共鳴状態) を記述する理論は未だに発展段階にある。内殻イオン化連続関では共鳴状態が存在し、これらを記述する理論の開発が期待される。本課題では、その一つの方法である複素吸収ポテンシャル法 (Complex Absorbing Potential, CAP) を SAC-CI 法に導入し、CAP/SAC-CI 法を開発した。この方法によって大規模共役系の共鳴状態への応用が可能となった。

CAP/SAC-CI 法ではハミルトニアンに複素

ポテンシャル( $i\eta W$ )を導入し、その強さ( $\eta$ )を変化させることにより共鳴状態を求める。図7に $\eta$ を変化させた $\eta$ トラジェクトリを示す。トラジェクトリの kink が共鳴エネルギーと寿命を与える。このようにして求めた共鳴状態の複素ポテンシャル曲面を図8に示す。通常SAC-CI法によって計算された離散化した連続状態(discretized continuum state)に埋もれた共鳴状態が計算されていることが分かる。この複素ポテンシャル曲面に基づいて、振動構造を評価した。理論と実験の電子透過スペクトルとの比較を図9に示す。理論は実験で観測されたスペクトルを良く再現し、振動構造の詳細を明らかにした。

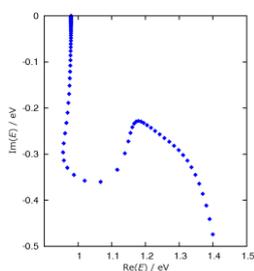


図7. CAP/SAC-CI法の $\eta$ トラジェクトリによる共鳴エネルギーと寿命の計算

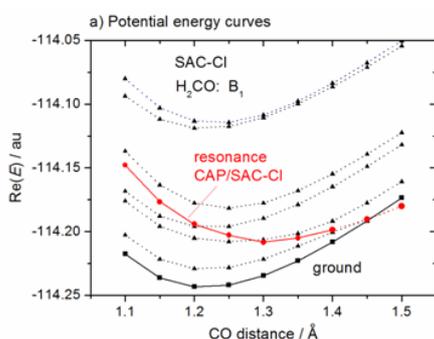


図8. CAP/SAC-CI法による共鳴状態のポテンシャル曲面

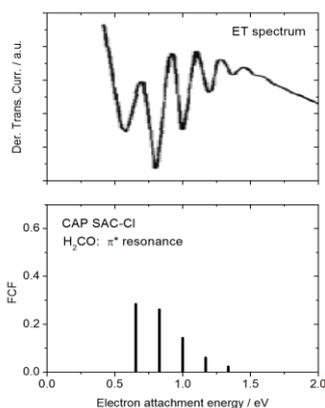


図9. CAP/SAC-CI法による共鳴状態の振動構造と電子透過スペクトルの比較

## (7) 表面-分子系の表面光化学

金属表面に吸着した分子の光電子スペクトルは気相のスペクトルに対して変化する。この現象は金属表面から吸着分子への電子移動に起因しており、この電子移動は表面触媒反応の鍵を握ることから、興味深い。しかし、半無限系の表面吸着分子系を理論的に記述するのは必ずしも容易ではない。本課題では、表面吸着系の電子移動を記述することができる Dipped Adcluster Model(DAM)と系の電子相関を精密に記述できる SAC-CI 法を結合し、この表面分光に応用した。

図10にCu(100)表面にCO分子が吸着した系の光電子スペクトルと理論スペクトルを比較する。電子移動を考慮しないクラスターモデル(CM+SAC-CI)では、イオン化エネルギーを過大評価しているが、電子移動を考慮したモデル(DAM+SAC-CI)では、実験スペクトルを良く再現していることが分かる。表面光電子分光は、表面からの電子移動を直接観測できる分光であり、表面吸着系の電子状態を解明する上で重要な方法と期待できる。

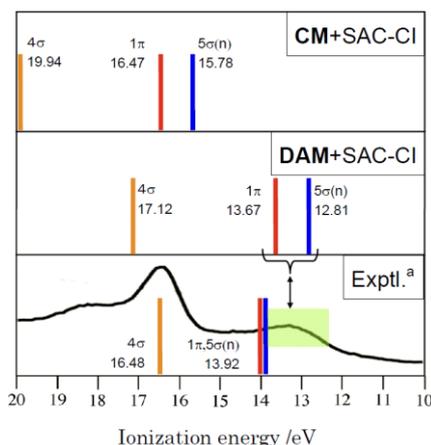


図10. Cu(100)/CO系の光電子スペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計19件)(全て査読あり)

- ① M. Ehara, T. Sommerfeld, CAP/SAC-CI Method for Calculating Resonance States of Metastable Anions, *Chem. Phys. Lett.* 537, 107-112 (2012). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.104
- ② N. Berrah, K. Ueda, K. C. Prince, M. Tashiro, M. Ehara et al., Double Core-Hole Spectroscopy for Chemical Analysis with an Intense X-Ray Femtosecond Laser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108, 16912-16915 (2011). DOI: 10.1073/pnas.1111380108
- ③ M. Tashiro, K. Ueda, M. Ehara, Auger Decay

of Molecular Double Core Hole States, *J. Chem. Phys.* 135, 022139-1-14 (2011). DOI: 10.1063/1.3651082

- ④ O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, K. Ueda, Molecular Double Core Hole Electron Spectroscopy of Nucleobases, *J. Phys. Chem. A* 115, 12070-12082 (2011). DOI: 10.1021/jp205923m
- ⑤ M. Ehara, H. Nakatsuji, K. Ueda, et al. Symmetry and Vibrationally Resolved Absorption Spectra Near the N K Edge of N<sub>2</sub>O: Experiment and Theory, *Phys. Rev. A* 83, 062506-1-12 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevA.83.062506
- ⑥ M. Tashiro, M. Ehara, K. Ueda, Double Core-Hole Electron Spectroscopy for Open-Shell Molecules: Theoretical Perspective, *Chem. Phys. Lett.* 496, 217-222 (2010). DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.062
- ⑦ J.H.D. Eland, M. Tashiro, P. Linusson, M. Ehara, K. Ueda, R. Feifel, Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> Molecules, *Phys. Rev. Lett.* 105, 213005-1-4 (2010). DOI:10.1103/PhysRevLett.105.213005
- ⑧ M. Tashiro, M. Ehara, H. Fukuzawa, K. Ueda, C. Buth, N. Kryzhevoi, L.S. Cederbaum, Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis, *J. Chem. Phys.* 132, 184302 -1-11 (2010). DOI:10.1063/1.3408251
- ⑨ M. Ehara, J.R. Gour, P. Piecuch, Low-lying Valence Excited States of Open-shell Triatomic Molecules Studied Using the Electron-attached and Ionized SAC-CI and EOM-CC Methodologies, *Mol. Phys.* 107, 871-880 (2009). DOI: 10.1080/00268970802672668
- ⑩ M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, Relativistic Effect in the K-shell Ionizations: SAC-CI general-R Study Based on DK2 Hamiltonian, *Chem. Phys.* 356, 195-198 (2009). DOI:10.1016/j.chemphys.2008.10.029

[学会発表] (計 20 件) (招待講演)

- ① M. Ehara, Recent Progress and Applications of SAC-CI, The 5<sup>th</sup> Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Rotorua, New Zealand,

December 9-13, 2011.

- ② M. Ehara, Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry by SAC-CI, Recent Advances in Many-Electron Theory II - 2011, India, December 1-4, 2011.
- ③ M. Ehara, Theoretical Fine Spectroscopy and Photo-Physical Chemistry Studied by the SAC-CI Method, Pacificchem 2010, Symposium #10: Computational Quantum Chemistry: Theory and Interactions with Experiment, Hawaii, USA, December 17-19, 2010.
- ④ M. Ehara, Theoretical Fine Spectroscopy for Valence to Core-electron Chemistry and Dynamics, The 4<sup>th</sup> Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Port Dickson, Malaysia, December 21-23, 2009.
- ⑤ M. Ehara, High-precision Theoretical Spectroscopy for Biological Chemosensor, Organic Light - Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes, The 14<sup>th</sup> International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Madrid, Spain, September 13-19, 2009.

[図書] (計 2 件)

- ① 江原 正博, 福田 良一, 高精度電子状態理論による光機能分子の物性化学, 未来材料, 2月号, pp. 15-22 (エヌ・ティー・エス, 2012)
- ② M. Ehara, H. Nakatsuji, Development of SAC-CI general-R Method for Theoretical Fine Spectroscopy, in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, pp.79-112, edited by P. Carsky, J. Pittner, J. Paldus (Springer, 2010).

[その他]

ホームページ

研究室 HP: <http://tc.ims.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江原 正博 (EHARA MASAHIRO)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構(共通施設), 計算科学研究センター・教授

研究者番号: 80260149

(2) 研究分担者

小杉 信博 (KOSUGI NOBUHIRO)

分子科学研究所, 光分子科学研究領域・教授  
研究者番号: 20153546