内殻二重正孔状態に対する理論的研究

高橋 修^{a*}, 上田 潔^b

^a 広島大学 ISSD, 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1

^b 東北大学多元研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

*e-mail: shu@hiroshima-u.ac.jp

(Received: November 25, 2014; Accepted for publication: December 26, 2014; Online publication: December 31, 2014)

The double ionization energies of two-site double core-hole (tsDCH) states were calculated for dicyano molecules and disilyl compounds. For dicyano molecules, the interatomic relaxation energy increases monotonically from negative value toward zero with an increase in the length of the carbon chain. For disilyl compounds, the energy first decreases from positive to negative and then approaches zero with an increase in the length of the carbon chain. The results based on density functional theory agree with those based on Hartree-Fock theory for these systems. Furthermore, the double ionization energies of single-site DCH and tsDCH states were calculated for XH_m-YH_n (X, Y : C, N, O, F; $m, n = 0-3$) systems and their fluorine substituted compounds. Using Wagner plots, initial bonding and final relaxation effects were clearly visualized.

キーワード: 軟X線分光, 二重内殻正孔状態, X線自由電子レーザ, DFT, HF

1 はじめに

軟X線分光技術の向上により, 従来は散乱断面積が非常に小さく観測不可能であった原子分子の二重内殻正孔状態の観測が放射光, X線自由電子レーザを用いて現実化してきた. X線光電子分光法による一電子内殻正孔状態(SCH)と比べ, 二重内殻励起状態(DCH)は正孔間の反発, 相関緩和エネルギーの違いなどにより, より豊かな化学的情報を提供できる [1-3]. 今までに我々は巨大分子へのDCH理論計算適用性及び化学分析を目的とし, 密度汎関数法(DFT)を用いて以下の研究を行った [4-7]. 本速報ではジシリル化合物の緩和エネルギーの正孔間距離依存性 [8], XH_m-YH_n (X, Y : C, N, O, F; $m, n = 0, 3$) のF置換体のWagner図について報告する.

2 計算方法

各分子の構造は Gaussian09 [9] を用い MP2/cc-pVTZ レベルで構造最適化した. DFT 法において内殻一正孔状態の算出にすでに広く使われている Δ KS 法を二重正孔状態の算出に適用した [4-7]. 基底関数は内殻部分を強化した IGLO-III [10] を用い, Perdew-Wang の交換相関汎関数 (PW86/PW91) を用いた. 計算には StoBe-DeMon [11] を用いた.

3 解析方法

すでに詳しい解析方法は文献 [4-7] に与えてあるので, ここでは簡単に示すこととする. ある内殻分子軌道 a の電子がイオン化する時のイオン化エネルギー IP は HF の軌道エネルギー ε_a と相関交換エネルギー RC によって与えられる.

$$IP = -\varepsilon_a - RC(a^{-1}) \quad (1)$$

同様に二重イオン化エネルギー DIP に対しては

$$DIP = -\varepsilon_a - \varepsilon_b - RC(a^{-1}b^{-1}) + RE(a^{-1}b^{-1}) \quad (2)$$

と記述することができる. ここで $RE(a^{-1}b^{-1})$ は二正孔間の反発エネルギー, $RC(a^{-1}b^{-1})$ は二正孔による相関交換エネルギーである. $RC(a^{-1}b^{-1})$ を一正孔相関交換エネルギーの和と残りの項 $ERC(a^{-1}b^{-1})$ に分けると

$$RC(a^{-1}b^{-1}) = RC(a^{-1}) + RC(b^{-1}) + ERC(a^{-1}b^{-1}) \quad (3)$$

もし二正孔が同じ軌道から生じる場合 (ssDCH) ERC は $ERC(a^{-2})$ となり, 内殻イオン化された原子種特有の性質を反映する. また異なる原子の内殻電子がイオン化される場合 (tsDCH), 特に $IRC(a^{-1}b^{-1})$ と表記し, 二正孔間の距離及び結合の性質を反映する物理量となる.

実験における観測可能量は SCH, DCH のイオン化エネ

Figure1. IRC as a function of distance between two Si atoms with a core-hole for a series of disilyl molecules. Solid and dashed lines indicate *IRC* values by the Δ KS (DFT) and *IR* values by the Δ SCF (HF), respectively.

ルギーであり，それらのイオン化エネルギーの差 ΔE も観測可能である．

$$\Delta E(a^{-1}b^{-1}) = DIP(a^{-1}b^{-1}) - IP(a^{-1}) - IP(b^{-1}) \quad (4)$$

(1)-(4) を用いて *ERC* を書き直すと，ssDCH の場合

$$ERC(a^{-2}) = RE(a^{-2}) - \Delta E1(a^{-2}) \quad (5)$$

また tsDCH の場合

$$IRC(a^{-1}b^{-1}) = RE(a^{-1}b^{-1}) - \Delta E2(a^{-1}b^{-1}) \quad (6)$$

1s 内殻正孔の場合，*RE* の解析的な表現が得られるため，*ERC*, *IRC* は実験，理論の比較が可能となる．

4 結果

Figure 1 にジシル化合物 $\text{SiX}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$; $n = 0-10$) *IRC* の正孔間距離依存性を示す．以前は $n = 4$ までしか示しておらず，*IRC* はゼロに収束していなかったが，さらに大きな n の系では *IRC* の収束性が確認できた．Kryzhevoi らによって DFT の不当性が指摘されたが [12]，十分適用可能であることが確認された．

次に ssDCH 状態の例として， C_2H_6 とその F 置換体の Wagner 図を Figure 2 に示す．これらの系では，F の置換基の数が増えるにつれて，プロットの位置が傾き 1 の直線上を右下の方向に移動する．このことは F の置換基の数が増えるにつれて始状態結合エネルギーは増加するが，緩和エネルギーは変化しないことを示唆している [13]．

本研究は文部科学省科研費，旭硝子財団の研究助成金の支援を受けておこなわれた．

Figure2. Wagner plot of ssDCH states for fluorine substituted C_2H_6 .

参考文献

- [1] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, J. Schirmer, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6513 (1986). [[CrossRef](#)]
- [2] L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A*, **35**, 622 (1987). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [3] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, J. Schirmer, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2168 (1987). [[CrossRef](#)]
- [4] O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, K. Ueda, *Chem. Phys.*, **384**, 28 (2011). [[CrossRef](#)]
- [5] O. Takahashi, K. Yamasaki, S. Nagaoka, K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.*, **518**, 44 (2011). [[CrossRef](#)]
- [6] O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, K. Ueda, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 12070 (2011). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [7] K. Ueda, O. Takahashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **185**, 301 (2012). [[CrossRef](#)]
- [8] O. Takahashi, K. Ueda, *Chem. Phys.*, **440**, 64 (2014). [[CrossRef](#)]
- [9] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision B.01 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010).
- [10] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
- [11] K. Hermann et al., StoBe-deMon Ver. 2013.1 (2013).
- [12] N. V. Kryzhevoi, M. Tashiro, M. Ehara, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, **137**, 154316 (2012). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [13] T. D. Thomas, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 3856 (2012). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]