

**NO₂⁻の光電子スペクトル：
振動回転構造のSAC-CI gradient研究**

¹量子化学研究協会研究所

○宮原 友夫¹, 中辻 博¹

**Photoelectron spectrum of NO₂⁻：
SAC-CI gradient study of vibrational-rotational structures**

○Tomoo Miyahara¹, Hiroshi Nakatsuji¹

¹Quantum Chemistry Research Institute, Japan

【Abstract】 Three-dimensional potential energy surfaces around the local minima of NO₂⁻ and NO₂ were calculated with the SAC/SAC-CI analytical energy gradient method to generally include the anharmonicity effects. Therefrom, the equilibrium geometries, the adiabatic electron affinity of NO₂, the vibrational frequencies of NO₂⁻ and NO₂ and further the ionization photoelectron spectra of NO₂⁻ were obtained. The calculated electron affinity was in reasonable agreement with the experimental value. The SAC-CI photoelectron spectra with the Franck-Condon approximation including the rotational effects reproduced the fine experimental photoelectron spectra of NO₂⁻ at both 350 and 750 K observed by Ervin, Ho, and Lineberger. The results showed that the ionizations from many vibrational excited states as well as the vibrational ground state are included in the experimental photoelectron spectra especially at 750K and that the rotational effects are important to reproduce the experimental photoelectron spectra. The SAC/SAC-CI theoretical results support the analyses of the spectra by Ervin, Ho, and Lineberger, except that we could show some small contributions from the anti-symmetric stretching mode of NO₂⁻.

【序】 NO₂⁻ の実験の光電子スペクトルは、低温(350K, Figure 1)と高温(700K, Figure 2)で大きく異なり、700K のスペクトルでは 350K で観測されるピークと異なる新しいピークが現れることが知られている[1]。SAC/SAC-CI 法は基底・励起状態を高精度で計算できる方法であり、振動状態が観測される fine な実験スペクトルの帰属に成功してきた[2]。本研究の目的は、SAC/SAC-CI 理論により NO₂⁻ の光電子スペクトルが温度により変化する理由を明らかにすることである。

【結果・考察】 SAC/SAC-CI 法を用いて、350K と 700K での光電子スペクトルを計算したところ、両方のスペクトルの特徴をよく再現することに成功した。振動状態だけでなく回転状態を考慮することで、ピークの帰属だけでなくスペクトルの形も再現することができた(Figure 1,2, [3])。350K の SAC-CI スペクトルでは、振動基底状態(1₀2₀3₀, Fig.1(a))からのイオン化が主であるが、振動励起状態(1₀2₁3₀, 1₀2₀3₁, 1₁2₀3₀, Fig.1(b,c,d))からの強度の小さいピークが実験スペクトルに現れていることが明らかになった。一方、700K の SAC-CI スペクトルでは、振動励起状態(1₀2₁3₀, 1₀2₀3₁, 1₁2₀3₀, 1₀2₂3₀, 1₀2₁3₁, 1₁2₁3₀, Fig.2(b,c,d,e,f,g))からのイオン化が、振動基底状態と比較して相対的に強くなるため、350K では現れない新しいピークとして観測されていることが明らかになった。また、electron kinetic energy の高い領域(1.45~1.55 eV)で実験スペクトルがフラットにならないのは、Figure 2(b-g)に示した振動励起状態よりもさらに高い状態からのイオ

ン化が、実験スペクトルで観測されているためであることを明らかにした。

Ervin, Ho, Lineberger の解析では、350K と 700K の両方のスペクトルの全てのピークを 2 個の全対称振動モードによって説明していた[1]。一方、SAC-CI 法による解析では、350K のスペクトルは bending と symmetric-stretching の 2 個の振動モードによる振動状態からのイオン化によって説明することができ Lineberger らの解析と同様であったが、700K のスペクトルにはより高い振動状態からのイオン化が含まれ 3 個全ての振動モードが重要であることが明らかになった。

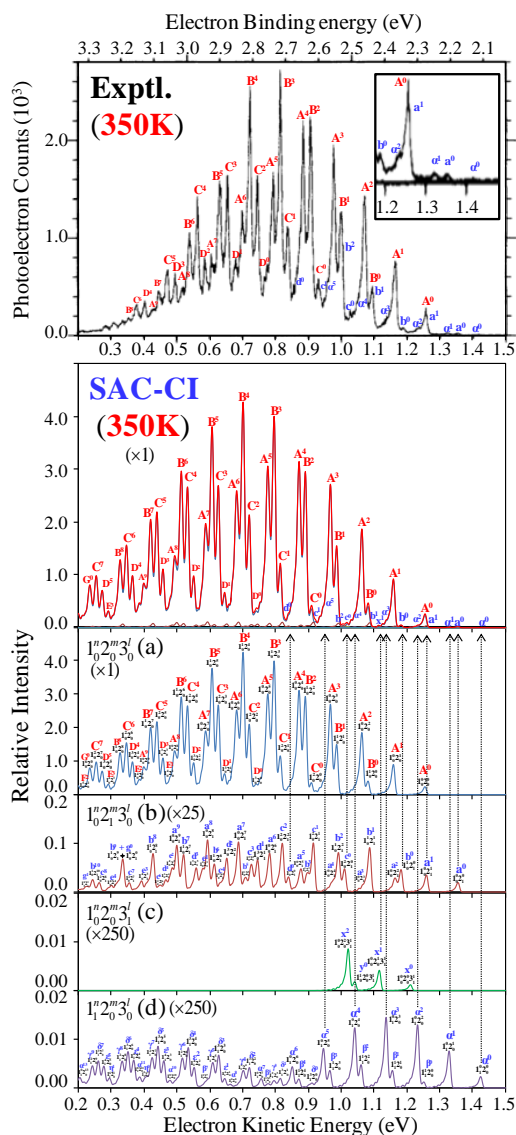


Figure 1. Experimental and SAC-CI photoelectron spectra at 350K including rotational effects of NO_2^- . The SAC-CI theoretical spectrum is the sum of the contributions from the vibrational ground state (a) and from the vibrational excited states (b,c,d).

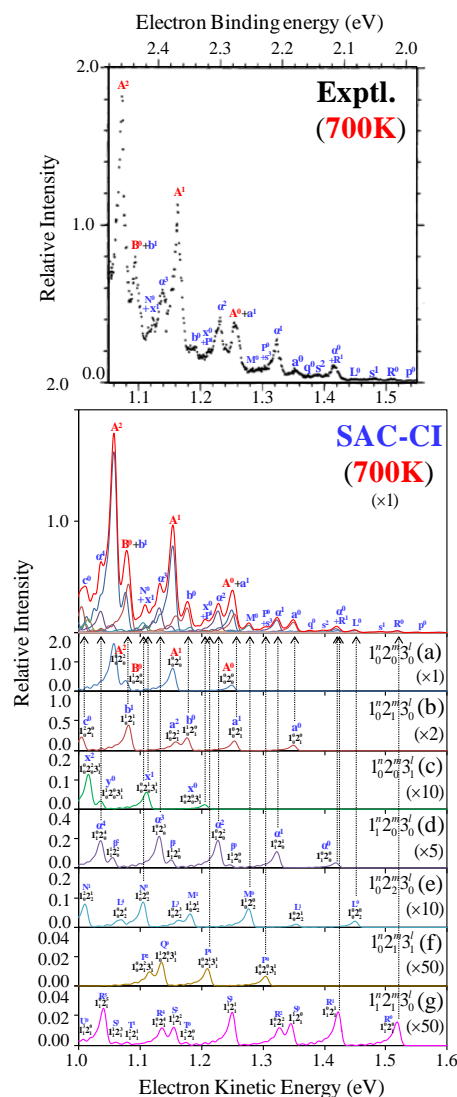


Figure 2. Experimental and SAC-CI photoelectron spectra at 700K including rotational effects of NO_2^- . The SAC-CI theoretical spectrum is the sum of the contributions from the vibrational ground state (a) and from the vibrational excited states (b,c,d,e,f,g).

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

【参考文献】[1] K.M. Ervin, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* 92, 5405 (1988). [2] M. Ehara, F. Oyagi, Y. Abe, R. Fukuda, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 135, 044316 (2011). [3] T. Miyahara, H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* 2018 (in press).