

(新潟大理¹, 計算科学研究センター²) ○徳江郁雄¹, 山崎勝義¹, 南野智², 南部伸孝²

【序】 $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A-X})$ 遷移の振動回転分布を解析して、イオン化のダイナミクスを調べるためには、各種の分光学的データを必要とする。しかし、フランク・コンドン因子(FCF)や遷移確率(Einstein's A係数)についての情報は極めて乏しい。そこで本研究では、量子化学計算により、 $\text{H}_2\text{O}(\text{X})$, $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}, \text{A}, \text{B})$ 状態の3次元ポテンシャル曲面(3DPES)を正確に求めて、それぞれの曲面について振動波動関数を求め、それらの重なりから、 $\text{H}_2\text{O}(\text{X}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(\text{X}, \text{A})$ イオン化と $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 発光のFCFを得た。さらに、3次元的な遷移モーメントを求めて、それを取り入れた計算を行い、 $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 遷移のEinstein's A係数を求めた。

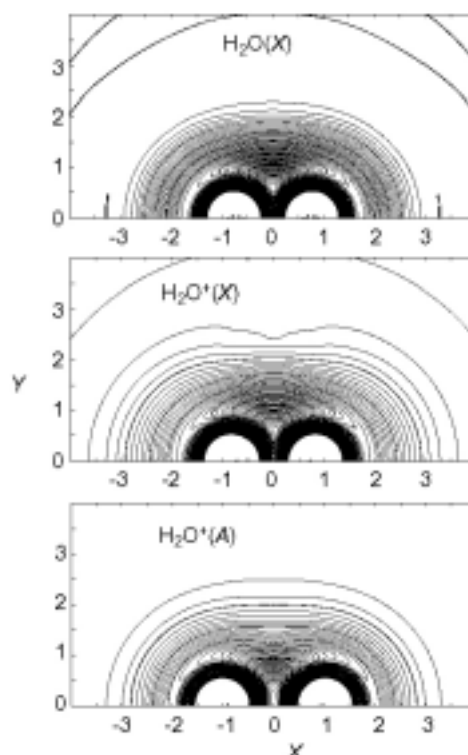
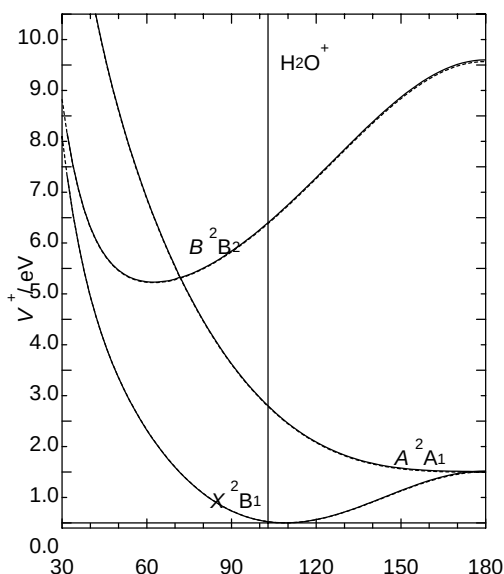
【計算方法】 量子化学計算はmolproプログラムを用い、aug-cc-pVTZ(avtz)基底関数によりCASSCF/MRCIのエネルギーを求め、Davidsonの補正を加えた。 $\text{H}_2\text{O}(\text{X}^1\text{A}_1)$, $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1, \text{A}^2\text{A}_1, \text{B}^2\text{B}_2)$ 状態についてそれぞれ約12,000点の配置について求めた計算値をIMLS/Shepard法により内挿して、3DPESを得た。量子振動状態の計算はDVR法により、 $\text{H}_2\text{O}(\text{X})$, $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}, \text{A})$ 状態についてそれぞれ150個の固有値を求めて帰属を行い、FCFとA係数を得た。

【結果と考察】 得られた平衡構造(OH距離 r とHOH角 α)と断熱イオン化ポテンシャルを右表に示す。また、それぞれの平衡位置付近での3DPESの2Dマップ(水素原子をX軸上に置き、H...H距離を上から1.5, 1.6, 2.0 Åに固定し酸素原子を移動したとき)を右下図に示す。さらに $r =$

State	$r / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	IP / eV
$\text{H}_2\text{O}(\text{X})$	0.967	102.9	--
$\text{H}_2\text{O}^+(\text{X})$	1.002	109.1	12.463
$\text{H}_2\text{O}^+(\text{A})$	0.990	180.0	13.467
$\text{H}_2\text{O}^+(\text{B})$	1.129	57.3	16.758

0.967 Åに固定したときの変角方向のポテンシャルカーブを下図に示す。実線はavtz基底関数、破線はavqz基底関数の結果で両者は殆ど差が無いことが解かったので、以後の計算は全

てavtzの結果である。量子振動状態を解析して、110–120番目まで帰属した。変角振動について得られた結果($K=0$)を実測値を基に計算[1]された振



動エネルギー (cm^{-1}) と比較して表に示す。 $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X})$ については $v_2 = 7$ でも差は7.5%程度で十分良いポテンシャルが得られていると判断されるが、A状態は差がやや大きく、スピン-軌道相互作用が大きいことによるものかどうか現在検討中である。これらの量子振動波動関数の重なりからFCFを求めた。まず、 $\text{H}_2\text{O}(\text{X}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(\text{X}, \text{A})$ イオン化過程では、 $(v_1''=0, v_2''=0, v_3''=0) \rightarrow (v_1', v_2', v_3')$ だけを計算した。 $\text{H}_2\text{O}(\text{X}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(\text{X})$ については、 $q(v_1'=0, v_2'=0, v_3'=0)=0.72$, $q(0,1,0)=0.12$, $q(0,2,0)=0.01$, $q(1,0,0)=0.11$, $q(1,1,0)=0.02$ が大きい値を持っている。また、 $\text{H}_2\text{O}(\text{X}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+(\text{A})$ についての結果を右のグラフに示す。FCFは $(0, v_2'=2-10, 0)$ が最も大きくそれらの和は0.86で、次いで $(1, v_2'=4-8, 0)$ が目立つ程度 (FCFの和が0.09) で他は殆どない。FCFは $v_2' = 6$ にピークを持つのにに対し、 H_2O の光電子分光[2]の振動構造は $v_2' = 8-9$ にピークを持つ。実験データとの比較はEinstein's B係数によるべきだが、この計算は現時点ではできない。しかし、遷移確率ではFCFより高い変角振動状態への寄与が増大すると期待できる。FCFの結果から、イオン化によって生成したA状態は主に変角振動励起の状態に分布していると考えられるので、 $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 遷移は、A状態の $(0, v_2' = 2-10, 0)$, $(1, v_2' = 4-8, 0)$ からのFCFのみを計算した。計算データが大量なので詳細は省略するが、A状態の $(0, v_2' = 2-10, 0)$ からの遷移はX状態の $(0, v_2'' = 0-10, 0)$ へのプログレッションのFCFが70%であり、以下に述べるように、この割合は遷移確率ではもっと多くなると予想される。

最後に、 $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 遷移のEinstein's A係数はまだ予備的な計算の段階である。遷移モーメントの変角方向の変化を右図に示す。遷移モーメントは α に反比例して大きくなるが、60度以下では振動波動関数が分布しないのでその寄与は無視できる。また、結合距離 r による変化は大きくない。これらの依存性から、A状態の変角振動の高励起状態からの遷移確率が相対的に大きくなることが予想される。今後は、Einstein's A係数を用いて、実測された $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A} \rightarrow \text{X})$ 発光スペクトルを解析して振動回転分布を求める予定である。

[文献] [1] Ch. Jungen et al., Mol. Phys. 40, 25 (1980).

[2] L. Karlsson et al., J. Chem. Phys. 62, 4745 (1975).

v_2	$\text{H}_2\text{O}^+(\text{X})$		$\text{H}_2\text{O}^+(\text{A})$	
	This	Ref.	This	Ref.
1	1408	1408	1342	1682
2	2776	2771	2924	3491
3	4097	4103	4661	5387
4	5352	5422	6501	7349
5	6499	6733	8417	9361
6	7523	8027	10391	11412
7	8578	9298	12413	13494

