

NO 分子の励起状態の理論的研究

(東京農大 生物産業学部) ○阪井健男

【序】NO 分子は、生体内から大気中にいたるまで幅広い環境で多彩な化学反応に重要な役割を果たすことが知られており、その反応機序や物性の研究が注目されている[1]。しかし、15 電子という小規模系ではあるものの NO の電子構造は非常に複雑で、反応研究の基礎となるべき電子構造についての理解はまだ十分であるとは言えない。特に、励起状態に関する理論計算は実験的研究と比べると貧弱で、最近の信頼できる報告は de Vivie and Peyerimhoff(V&P)[2]や Langhoff ら[3]に限られる。'90 年代以降も新しい分光学データの集積が進んでいることを考えると、励起状態に対する理論研究の充実が強く望まれる。そこで、本研究では、大規模な基底関数系と MCSCF/MRCI 法を用いた高精度の *ab initio* 理論計算によって、Rydberg 状態を含む、可能なかぎり広いエネルギー領域における NO 分子の電子状態の性質を記述・解明する。

【方法】過去の研究から、NO 分子の電子構造は低い励起状態から原子価および Rydberg 的電子構造の交錯による複雑なポテンシャルによって特徴づけられることが明らかになっている。このため、本研究では原子価および Rydberg 状態の双方を柔軟に記述可能な基底関数系として、Dunning らによる aug-cc-pVQZ 基底関数[4]に、さらに表 1 に示す diffuse な基底関数(3s,3p,3d,1f)を加えた[9s8p7d4f2g]/(16s10p7d4f2g)基底系を用いる。この基底系をもとに、まず N,O の 2p 電子のみを相関させた State Averaged (SA) CASSCF 計算を行い、各状態のエネルギー配置の概略を得た。計算は C_{2v} 対称性で実行したが、MO には $C_{\infty v}$ 対称性を保持するよう *equivalent restriction* を課している。この段階の CAS は、active な軌道数の組み合わせ(a_1, b_1, b_2)で表示すると (444)である。次に、SA-CASSCF 波動関数/MO を初期入力として、 Π, Φ に対応する B_1 対称性に対しては(455)、 Σ^+, Δ に対応する A_1 に対しては(644)を active にした CASSCF 計算を各状態毎に実施した。これらの CASSCF 波動関数で CI 係数が 0.05 以上の CSF を参照配置として MRSDCI 計算を行い、最終的なポテンシャル曲線を決定する。CI の次元数は、およそ 200 万から 700 万となった。計算は全て MOLCAS5.4[5]によって行われている。

表1 Rydberg Exponents		
	N	O
s	0.021000	0.036779
	0.012540	0.012187
	0.004950	0.004038
p	0.018750	0.024000
	0.009690	0.012540
	0.003825	0.004950
d	0.036779	0.053414
	0.012187	0.018527
	0.004038	0.006426
f	0.087628	0.122207

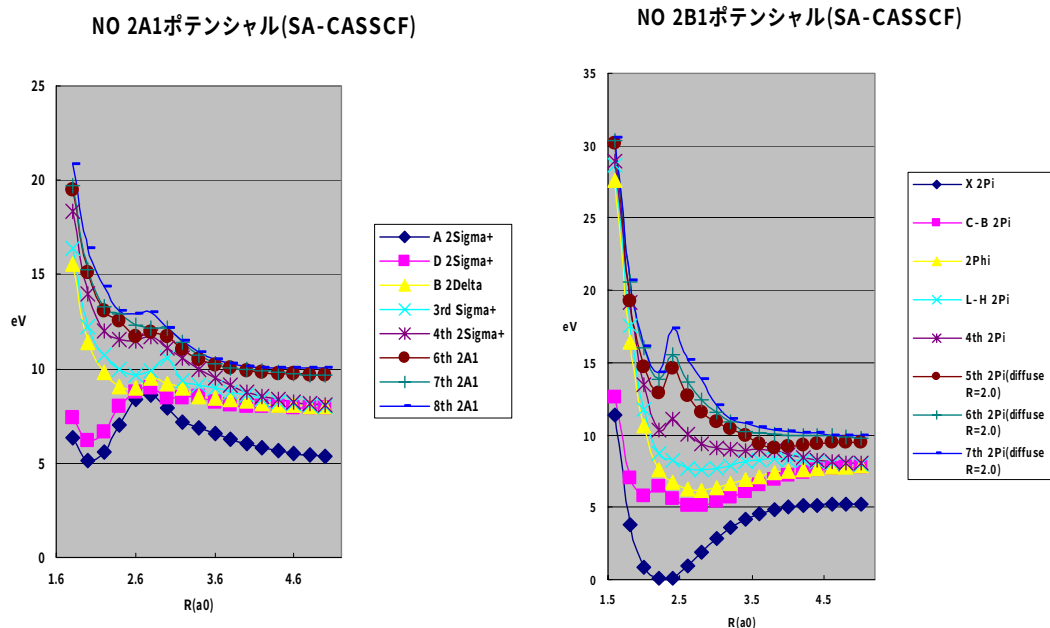
【結果】上記の基底関数系と CASSCF/MRCI 計算スキームによって決定した $X^2\Pi$ ($1 B_1$) の分光学定数を表 2 に示す。全体として満足すべき実験との一致が見られる。

SA-CASSCF によって得られた A_1 および B_1 対称性のポテンシャル曲線を図 1,2 に示す。この結果については、特に *state averaging* の効果に配慮して注意して扱うべきものだが、すでに電子構

造が確立された、1) B_1 の第 1 励起状態 ($C^2\Pi-B^2\Pi$) ポテンシャルの double minimum 構造と $C^2\Pi$ の Rydberg 性、2) A_1 の第 1,2 状態 ($A,D^2\Sigma^+$) のポテンシャル配置と Rydberg 性が定性的には再現されている。この段階で、改めて各状態の電子構造の原子価/Rydberg 性を判定するために基底状態 $X^2\Pi$ ($1B_1$) 平衡核配置付近における $\langle r^2 \rangle$ を 1 として波動関数の拡がりを見ると、 $R=2.0a.u.$ 付近では B_1 では第 6~8 励起状態で 3 前後、 A_1 では全ての状態で 2.5~3 となり、これらの状態の記述には Rydberg 型電子構造の寄与を考慮すべきであることが示唆される。現在、この結果をもとに各励起状態のポテンシャル曲線の CASSCF/MRSDCI 計算と振動解析を実施中である。結果と分析の詳細は、討論会当日に議論する。

表2 $X^2\Pi$ ($1B_1$) 分光定数

定数	$R_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	e
本研究	1.147	1954	14.50	1.72
V&P[2]	1.159	1836	n.a.	1.68
Langhoff ら[3]	1.155	1910	n.a.	n.a.
	1.151	1904	14.08	1.67



文献 [1] Richter-Addo G., Legzdins P. and Burstyn J., Chemical Reviews, **102**(4), 857(2002).
 [2] de Vivie R. and Peyerimhoff S. D., J.Chem.Phys., **89**(5), 3028(1988). [3] Langhoff S.R., Partridge H. and Bauschlicher Jr. C. W., J.Chem.Phys.,**94**(10),6638(1991) [4] Kendall R. A., Dunning Jr. T.H. and Harrison R.J., J.Chem.Phys.,**96**(9), 6796(1992). [5] *MOLCAS* Version 5.4, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R .A. Blomberg, D. L. Cooper, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (2002).