1Pa010

## O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの内部原子価状態と解離ダイナミクス

## (九大院総理工<sup>®</sup>,青森大<sup>b</sup>) 平山 亮<sup>®</sup>、山本 典史<sup>®</sup>、長内 有<sup>b</sup>、三好 永作<sup>®</sup>

【序】

昨年の本討論会において、24~45eV における O2+イオンの高励起状態について報告し、その 領域における主な状態が内部原子価状態であることを示した<sup>II</sup>。今回、引き続き同じ領域におい て振動解析を行い、実験スペクトルの主な特徴を良く再現したスペクトル図を得た。さらに、今 回計算によって得られた情報としきい光電子光イオン同時測定法で実験から得られた解離情報 (物質構造科学研究所の彦坂等による)から、この状態における解離ダイナミクスについて議論 する<sup>I2</sup>。この解離ダイナミックスには、非断熱近似的な遷移及びリドベルグ状態も関与している と思われるので、それらについても計算を行う予定である。

【計算方法】

基底関数としてスレーター型関数(STF)で Clementi&Roetti の(6s4p)に 2 個の 3d 関数(軌道指 数:2.5,1.15)及び 1 個の 4f 関数(軌道指数:2.5)を加え STF(6s4p2d1f)を使用した。分子の対称性と して C<sub>∞v</sub>を使用し、1s 電子を除いた 11 電子、8 軌道を活性空間として 20 状態平均 CASSCF 計 算を行い分子軌道を得た。得られた状態平均の分子軌道を使用して CAS 空間からの 1,2 電子励起 による Second Order CI 計算(SOCI)を  $4\Sigma^{-}g_{&u}$ ,  $2\Sigma^{-}g_{&u}$ ,  $4\Pi_{g_{&u}}$ ,  $2\Pi_{g_{&u}}$ に対して行った。CASSCF 及 び SOCI の計算にはプログラム ALCHEMY2 を使用した。理論的強度の電子部分を 1 電子イオン 化配置の割合とし、核部分の Franck-Condon factor を discrete variable representation(DVR) 法を用いて求めた。また、非断熱遷移確率については、Zhu-Nakamura の公式により計算を行い、

リドベルク状態の計算には、これに数 個のリドベルク状態の軌道を表す関数 を加えた基底関数を使用する予定であ る。

【結果・考察】

右に、24-50eV におけるしきい光電 子分光法によって得られたスペクトル (a)、DVR 法による振動解析によるス ペクトル(b)を示す。計算によって得 られたスペクトル図が実験スペクトル の主な特徴を良く再現していることが わかる。

**27.5eV** 付近のピークは、2<sup>2</sup>Σuが主 な状態であるが、27.5eV 以上の領域で



図 1. しきい光電子分光法(a)・DVR 法(b)によるスペクトル

<sup>[1]</sup> 平山,山本,本城,三好,分子構造総合討論会講演要旨集 P.558 (2002 神戸)

<sup>&</sup>lt;sup>[2]</sup> Y.Hikosaka, T.Aoto, R.I.Hall, K.Ito, R.Hirayama, N.Yamamoto, E.Miyoshi, J.Chem.Phys. in press.

は 2  $4\Sigma_u$ :の寄与も大きい。33eV 付近のピークは、これまで a  $2\Pi_u$  と帰属されていたが、3  $2\Sigma_u$ :が正 しい帰属である。また、5  $2\Sigma_g$ ; 5,72 $\Pi_u$ は小さな寄与を与えている。39.5eV 付近のピークでは、5  $4\Sigma_g$ : が主な状態であり、その右肩には 6  $4\Sigma_g$ : と 8  $2\Sigma_g$ :の重ね合わせと考えられるピークが現れている。

解離過程ダイナミクスについて、ここでは 27.5eV 付近を中心とするブロードなピークのエネル ギー領域について見ていく。上で述べたこの領域における主な状態である 2  $2\Sigma_u$ は、図 2.のポテ ンシャル曲線からわかるように L<sub>5</sub> (表 1.参照) に収束する。また 2  $4\Sigma_u$ は L<sub>3</sub>に収束しているが、 非断熱近似的な遷移も考えれば L<sub>4</sub>にも収束している。図 1.から、ピークの中心では 2  $2\Sigma_u$ の強度 が強く、中心からずれるにつれて 2  $4\Sigma_u$ の割合が増していることがわかる。このことは、図 3.で ピークの中心では L<sub>5</sub>の強度が L<sub>3</sub>の強度と比較して大きく、中心からはずれた領域では L<sub>3</sub>,L<sub>4</sub>の強 度が比較的大きくなっていることを巧く説明している。

その他の領域の解離過程、非断熱遷移確率、リドベルク状態の計算結果は当日発表する。



図 2. 02+ポテンシャルエネルギー曲線

表 1. 低い 10 の解離極限とそれらを生じる O2+の状態

運動エネルギースペクル

Label	Products	Dissociation	Arising molecular states
		energy D(eV)	
$L_1$	$O^{+}(4S) + O(3P)$	18.733	2,4,6 <b>[∑+,∏]</b> g,u
$L_2$	$O^{+}(4S) + O(1D)$	20.700	${}^4[\Sigma^-,\Pi,\Delta]_{ m g,u}$
$L_3$	$O^{+}(^{2}D) + O(^{3}P)$	22.057	$^{2,4}[\Sigma^+(2),\Sigma^-,\Pi(3),\Delta(2),\Phi]_{\mathrm{g,u}}$
$L_4$	$O^+(4S) + O(1S)$	22.923	$4\Sigma^{-}$ g,u
$L_5$	$O^{+}(^{2}P) + O(^{3}P)$	23.750	$^{2,4}[\Sigma^+,\Sigma^-(2),\Pi(2),\Delta]_{g,u}$
$L_6$	$O^{+}(^{2}D) + O(^{1}D)$	24.024	${}^{2}[\Sigma^{+}(2),\Sigma^{-}(3),\Pi(4),\Delta(3),\Phi(2),\Gamma]_{g,u}$
$L_7$	$O^{+}(^{2}P) + O(^{1}D)$	25.717	${}^{2}[\Sigma^{+}(2),\Sigma^{-},\Pi(3),\Delta(2),\Phi]_{g,u}$
$L_8$	$O^{+}(^{2}D) + O(^{1}S)$	26.246	${}^{2}[\Sigma^{-},\Pi,\Delta]_{g,u}$
$L_9$	$O^{+}(4S) + O(5S)$	27.879	2,4,6,8 <b>∑</b> + <sub>g,u</sub>
$L_{10}$	$O^{+}(^{2}P) + O(^{1}S)$	27.940	${}^2[\Sigma^+,\Pi]_{g,u}$