

(東北大院理) ○山崎優一、前田理、大野公一

[序] 分子の諸性質を支配する波動関数や分子軌道を実験的に決定することができるかどうかは興味深い課題である。ヘリウムの準安定励起原子 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との衝突に伴う分子のペニングイオン化反応では、各イオン化状態 i への遷移確率 $\Gamma^{(i)}$ は標的分子に対する $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の位置に依存し、標的分子軌道 (MO) の広がりを強く反映した異方性を持つ。この性質を利用して、各イオン化状態への部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) の測定から、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と分子との相互作用ポテンシャルの異方性に関する情報を得ることができる。これまでは N_2 , CO などの簡単な分子について、*ab initio* 計算で得られる MO を用いて CEDPICS の実験結果をよく再現する相互作用ポテンシャル V^* を古典トラジェクトリ計算に基づいて決定してきた[1]。

今回は、逆にペニングイオン化反応から MO の情報を取り出すことを目的とし、最適化された相互作用ポテンシャル V^* を用いて CEDPICS の実験結果をよく再現する MO の空間分布の決定を試みた結果について報告する。

[方法] ペニングイオン化における観測量である部分イオン化断面積 $\sigma^{(i)}$ は古典トラジェクトリ計算により理論的に求めることができる。種々の衝突径数 b について、相互作用ポテンシャル面 V^* 上での $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と標的分子の衝突の結果得られるイオン化状態 i へのイオン化確率 $P^{(i)}$ を計算し、 $\sigma^{(i)} = 2\pi \int b P^{(i)} db$ より部分イオン化断面積が決定される。 $P^{(i)}$ はトラジェクトリの各点におけるイオン化状態 i への遷移確率 $\Gamma^{(i)}$ を用いて計算されるが、 $\Gamma^{(i)}$ は He の 1s 軌道 χ_{1s} と MO $\phi^{(i)}$ との重なり積分の二乗に比例するとした ($\Gamma^{(i)} = k^{(i)} \left| \left\langle \chi_{1s} \left| \phi^{(i)} \right\rangle \right|^2$)。本研究では V^* と $k^{(i)}$ については以前に求めたもの[1]を使用し、 $\phi^{(i)}$ を未知関数とした。よって、初期衝突エネルギーを変えて $\sigma^{(i)}$ を求めて計算 CEDPICS を得、実験との比較から、 $\Gamma^{(i)}$ に含まれる MO $\phi^{(i)}$ を求めることができる。今回は、手始めに、最小基底 $\{\chi_k\}$ による $\text{MO } \phi^{(i)} = \sum_k C_k \chi_k$ の係数 C_k と χ_k (STO-3G) に含まれる軌道指数 ζ を最適化した。

[結果および考察]

図 1 に $\text{He}^*(2^3\text{S})$ による N_2 分子の CEDPICS の実験 [2] (○) および計算結果を示す。STO-3G 基底による SCF-MO をそのまま $\Gamma^{(i)}$ の計算に用いて得られる結果を Calc1 として点線で示し、MO に含まれる C_k と ζ を最適化した結果を Calc2 として実線で示した。 N_2 の場合、生成するイオン化状態は $X(^2\Sigma_g^+)$, $A(^2\Pi_u)$ および $B(^2\Sigma_u^+)$ の三つで、それぞれ N_2 の $3\sigma_g$, $1\pi_u$ および $2\sigma_u$ 軌道からの電子放出に対応する。明らかに、 Π 状態への CEDPICS と Σ 状態への CEDPICS の結果は異なり、 N_2 分子の π 軌道と σ 軌道における電子雲の空間分布の違いが反映されている。STO-3G の MO をそのまま用いた計算 (Calc1) では、実験と比べ全体的に断面積が小さく CEDPICS の傾きも大きくなっていて実験結果と一致していない。一方、MO の広がりを変化させてやると (Calc2)、イオン化断面積が大きくなり CEDPICS の傾きも実験値に近づくことがわかった。

図 2 には CEDPICS の実験に基づいて求められた MO の電子密度等高線図を *ab initio* 計算で得ら

れる MO と比較して示してある。計算の初期推定に用いた STO-3G の MO は空間的に狭い範囲に収縮しており、そのため He 1s 軌道と十分な重なりを持つことができずにイオン化断面積は小さ

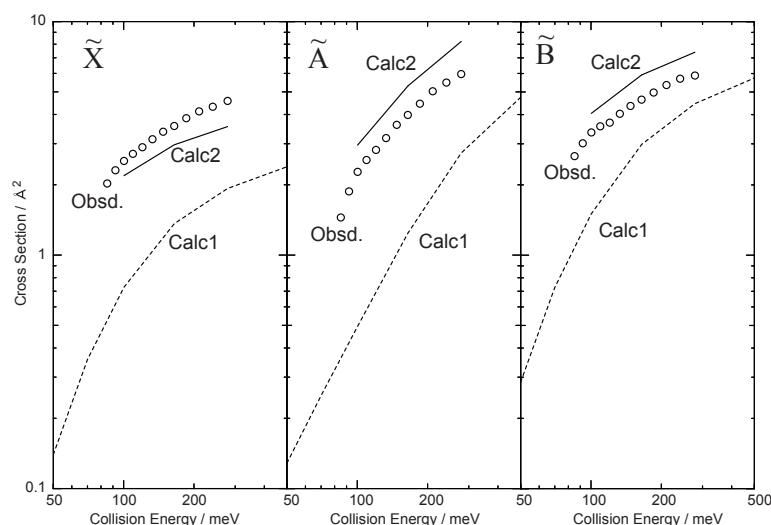


図 1 $N_2+He^*(2^3S)$ における CEDPICS の実験結果 (○) および計算結果 (実線および点線)

くなってしまっていると考えられる。MO の広がりや CEDPICS の実験に合わせていくと MO は分子のより外側に広がっていく様子が分かる。SCF-MO 計算では、電子の運動空間を制限しないよう十分大きな基底関数を用いることで信頼性の高い結果が一般に得られる。そこで基底関数として triple zeta 関数に分極関数と diffuse 関数を加えた大きな基底 (6-311+G*) を用いた SCF 計算による MO も図 2 に示してある。CEDPICS に基づいて得ら

れる MO の空間分布は 6-311+G* による SCF 計算で得られる MO の形によく似た結果が得られた。しかしながら、今回の方法では完全には実験結果を再現できておらず、MO のモデルにまだ改善の余地があると考えられる。

以上の結果は CEDPICS が MO の動径分布と方向依存性を顕著に反映することを示し、CEDPICS の実験結果から分子軌道の空間的な広がりに関する情報が得られる可能性を示唆している。なお、今回は V^* が既知 (原理的には実験による決定が可能) であるとしたが、今後は、CEDPICS が V^* と $\Gamma^{(i)}$ を同時に求めるかについて検討を行うとともに、 V^* と $\Gamma^{(i)}$ を決定するために必要な実験情報についての提案を目指す。

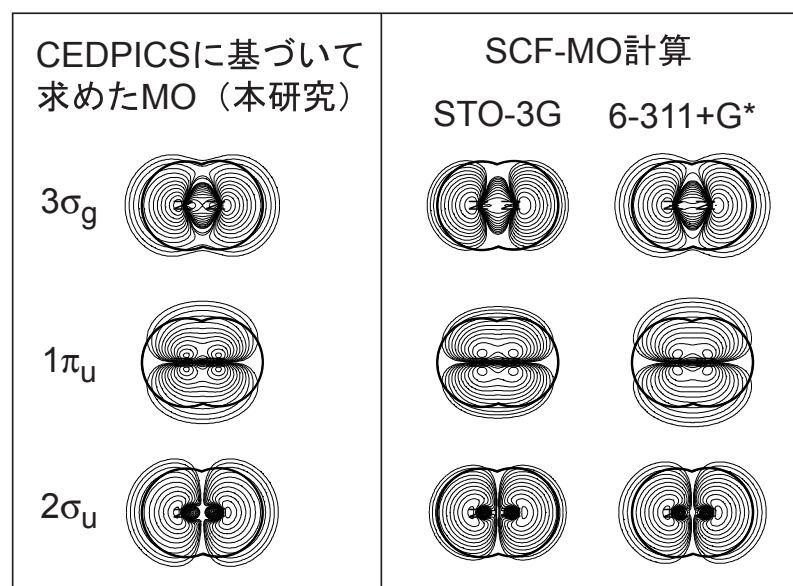


図 2 CEDPICS に基づいて求めた MO と SCF-MO 計算で求められる MO(STO-3G, 6-311+G*)

References

- [1] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **355** (2002) 311.
- [2] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 5707.