

4P098 N₂⁺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¹, 青森大²) ○平山亮¹, 柴崎昭宏¹, 長内有²,
三好永作¹

【はじめに】

一昨年および昨年の本討論会においてわれわれは O₂⁺イオンの内部原子価状態と解離ダイナミクスについての理論計算について報告してきた。イオン化状態のポテンシャルエネルギーに対する振動解析を行い理論イオン化強度を計算した結果は、彦坂らによるしきい光電子分光スペクトルの形をよく説明するとともに、これらのイオン化状態からの非断熱遷移確率を Zhu-Nakamura の式をもちいて計算し、解離ダイナミクスを議論した[1,2]。今回は、N₂⁺イオンの内部原子価状態と解離ダイナミクスについての理論計算を報告する。N₂⁺イオンの解離過程については、これも彦坂らによって実験が行われている。[3]

【計算方法】

電子状態の計算には、スレーター型関数 STF(5s4p)[4]に 2 個の 3d 型 STF (軌道指数: 3.2, 2.0) と 1 個の 4f 型 STF (軌道指数: 2.5) を加えて STF(5s4p2d1f)を使用した。1s 電子を除いた 9 電子 8 軌道を活性空間として状態平均による CASSCF 計算を行い、分子軌道を得た。得られた分子軌道により活性空間からの 1, 2 電子励起による Second Order CI 計算を行った。C_{∞v} 対称性を利用し、プログラム ALCHEMY2 を使った。イオン化強度を計算するために、N₂ 基底状態の平衡核位置 R₀ の近くで N₂⁺イオンの電子状態は大きく変化しないすれば、強度は

$$\left\langle \Phi_{\text{elec}}^i(\{r\}, R_0) \middle| r \middle| \Phi_{\text{elec}}^f(\{r\}, R_0) \right\rangle^2 \cdot \left\langle \Phi_{\text{nucl}}^i \middle| \Phi_{\text{nucl}}^f \right\rangle^2$$

に比例する。第一因子は電子部分であるが、これを一電子イオン化状態の重みで近似する。第二因子は、Frank-Condon 因子である。これを計算するために Discrete Variable Representation (DVR)法を用いた。次にそれぞれのイオン化状態からの n 番目の解離状態への非断熱遷移確率を Zhu-Nakamura 理論を使って次の式で計算した。

$$I_n(E) = \frac{I'_n(E)}{\sum_i I'_i(E)}, \quad I'_i(E) = \sum_j i_j(E) \sum_{k=1} P_{jk}(E)$$

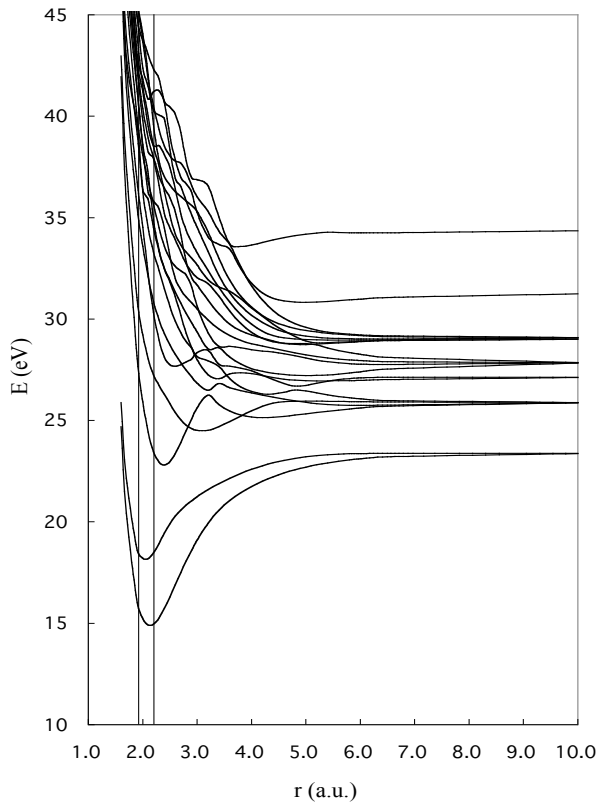
$i_j(E)$ はイオン化強度であり、 $P_{jk}(E)$ は $j \rightarrow k$ 遷移に関する遷移確率であり、非断熱マルチチャンネル問題に対する I マトリックス法を使って次式のように、縮約散乱マトリックスの jk 要素で表される。[5]

$$P_{jk}(E) = \left| \left[\left(I_{R_N}(E) I_{R_{N-1}}(E) \cdots I_{R_2}(E) I_{R_1}(E) \right)^t \left(I_{R_N}(E) I_{R_{N-1}}(E) \cdots I_{R_2}(E) I_{R_1}(E) \right) \right]_{jk} \right|^2$$

【計算結果および議論】

ALCHEMY2 によって得られた 20 状態の ${}^2\Sigma_g^+$ および ${}^2\Sigma_u^+$ 状態についてのポテンシャル曲線を示す。垂直な 2 本線で Frank-Condon 領域を表している。

図 1. $N_2^+ {}^2\Sigma$ 状態のポテンシャル曲線



下から順に, $X {}^2\Sigma_g^+$, $B {}^2\Sigma_g^+$, $C {}^2\Sigma_g^+$ 状態である. N_2^+ イオンの低い状態と N_2 分子の基底状態について, 今回のポテンシャルに基づいて計算したスペクトル定数を表 1 に示す. カッコ内に対応する実測値を示している. 今回の計算結果がほぼ満足するものであることが分かる. しかし, 本研究で問題にするのは 30~45 eV の領域のイオン化状態である. この領域へのイオン化の理論強度およびそれらそれぞれの状態からの解離過程における非断熱遷移確率を現在計算中である. その結果は, 当日発表する.

表 1. N_2 および N_2^+ の低い状態のスペクトル定数

状態	R_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	D_e/T_e (eV)
N_2 $X {}^1\Sigma_g^+$	1.105 (1.098)	2366.7 (2358.6)	9.337 (9.759)
N_2^+ $X {}^2\Sigma_u^+$	1.130 (1.116)	2110.5 (2207.0)	8.483 (8.713)
N_2^+ $B {}^2\Sigma_u^+$	1.085 (1.074)	2163.6 (2419.8)	3.367 (3.157)
N_2^+ $C {}^2\Sigma_u^+$	1.266 (1.263)	2065.6 (2071.5)	9.130 (8.010)

【参考文献】

- [1] Y. Hikosaka, T. Aoto, R. I. Hall, K. Ito, R. Hirayama, N. Yamamoto, and E. Miyoshi, J. Chem. Phys. 119, 7693 (2003).
- [2] R. Hirayama, N. Yamamoto, and E. Miyoshi, Chem. Phys. 120, 11330 (2004).
- [3] 青戸, 彦坂, 森岡, 伊藤, 第 59 回日本物理学会, 九州大学 (2004 年 3 月)
- [4] W.C. Ermler, A.D. McLean and R.S. Mulliken, J. Phys. Chem., 86 (1982) 1305.
- [5] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition. Concepts, Basic Theories, and Application.* (World Scientific, Singapore, 2002).