

【はじめに】

過去2, 3年にわたって本討論会においてわれわれは O₂⁺イオンおよび 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、それぞれの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]。NO⁺イオンの解離過程についても彦坂らによって実験が行われており、今回はそのしきい光電子分光スペクトルの形を説明するために、これまでと同様に NO⁺イオンの内部原子価状態についての電子状態計算をおこない、理論による光電子分光スペクトルを計算し、実測されたスペクトルの同定を行なう。

【計算方法】

電子状態の計算には、N および O 原子ともスレーター型函数 STF(6s4p) [3]に 2 個の 3d 型 STF(軌道指数 N: 3.100, 2.192, O: 3.600, 2.546)と 1 個の 4f 型 STF(軌道指数 N: 3.030, O: 3.450)を加えて STF(6s4p2d1f)を使用した。1s 電子を除いた 10 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、NO 基底状態の平衡核位置 R₀ の近くで NO⁺イオンの電子状態は大きく変化しなければ、強度は

$$(E_f - E_i) \cdot \left| \langle \Phi_{\text{nuc1}}^f(R) | M_{\text{elec}}(R) | \Phi_{\text{nuc1}}^i(R) \rangle \right|^2 \quad (1)$$

$$\text{ただし, } M_{\text{elec}}(R) = \langle \Phi_{\text{elec}}^f(\{\mathbf{r}\}, R) | \mathbf{r} | \Phi_{\text{elec}}^i(\{\mathbf{r}\}, R) \rangle \quad (2)$$

に比例する。(2)式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。(2)式は、Frank-Condon 因子であり、これを計算するためには核の運動(振動)に対する波動関数が必要であるがこれを求めるために、Discrete Variable Representation (DVR)法を用いた。

【計算結果および議論】

ALCHEMY2 によって得られた 20 状態の ¹Π および ³Π 状態についての 10 電子 8 軌道を活性空間の CASSCF 計算によるポテンシャル曲線を図1および図2に示す。垂直な2本線で Frank-Condon 領域を表している。

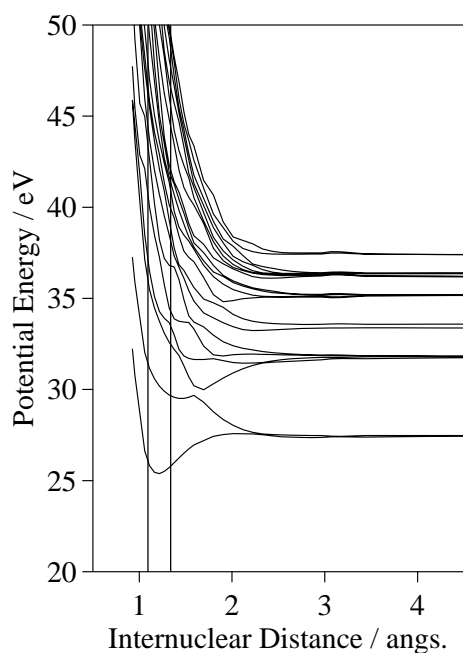


図1. NO⁺ 1Π状態のポテンシャル曲線

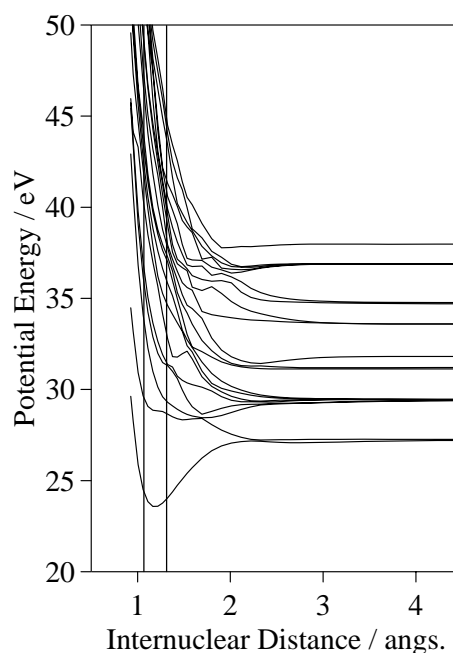


図2. NO⁺ 3Π状態のポテンシャル曲線

NO⁺ イオンの低い状態と NO 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 SOCI 計算結果がほぼ満足するものであることが分かる。本研究で問題にするのは 25~40 eV の領域にある NO⁺イオン内部原子価状態である。この領域へのイオン化の理論強度を現在計算中である。その結果と解析は、当日発表する。

表1. NO および NO⁺の低い状態のスペクトル定数

状態	計算方法	R_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	D_e/T_e (eV)
NO $X^2\Pi$	CASSCF	1.23 (1.09)	2660 (1904)	4.94 (6.61)
	SOCI	1.16 (1.09)	1923 (1904)	6.23 (6.61)
NO ⁺ $X^1\Sigma^+$	CASSCF	1.13 (1.06)	1900 (2376)	10.58 (11.00)
	SOCI	1.07 (1.06)	2261 (2376)	10.54 (11.00)
NO ⁺ $A'^1\Sigma^+$	CASSCF	1.67 (1.29)	768 (1283)	10.04 (8.62)
NO ⁺ $A^1\Pi$	CASSCF	1.21 (1.19)	1662 (1602)	8.48 (9.11)

【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**, 7693-7700 (2003).
- [2] R. Hirayama, N. Yamamoto, and E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.* **120**, 11330-11332 (2004).
- [3] T. Koga, H. Tatewaki, and A. J. Thakkar, *Phys. Rev. A* **47**, 4510-4512 (1993).