

## 【はじめに】

過去数年にわたって本討論会においてわれわれはO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンおよびN<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した[1-3]。また、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[2]。今回、NO<sup>+</sup>イオンの解離過程についても実験を行い、得られたしきい光電子分光スペクトル(図1)の形を説明するために、これまでと同様に NO<sup>+</sup>イオンの内部原子価状態についての電子状態計算を行った。さらに、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とともに解離過程のダイナミクスを論ずる。

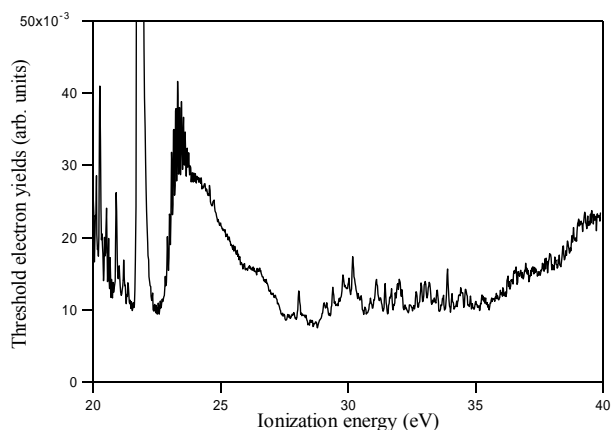


図1. しきい光電子分光スペクトル(20-40eV)

## 【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) [4]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 MRSDCI 計算を行った。C<sub>∞v</sub> 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 R<sub>e</sub>の近くで NO<sup>+</sup>イオンの電子状態は大きく変化しなければ、強度は

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

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

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 $^1\Sigma^+$ 状態についてのMRSDCI計算によるポテンシャル曲線を図2に示す。垂直な2本線で Frank-Condon 領域を表している。

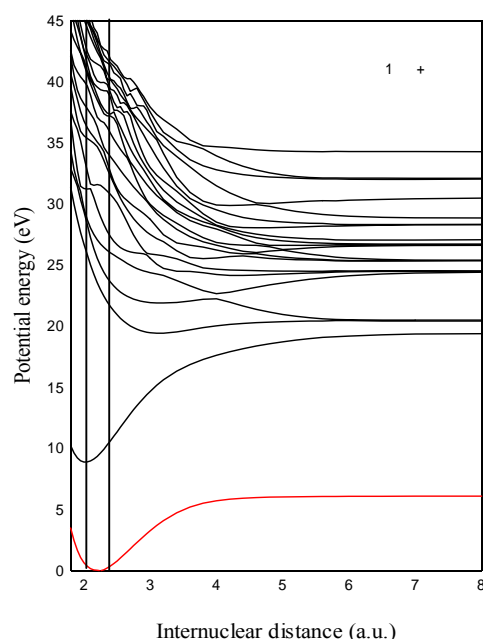


図2.  $\text{NO}^+$   $^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャル曲線  
一番下の曲線は中性基底状態NOを表す

表1.  $\text{NO}^+$ イオンのスペクトル定数

state	method	Re ( )	$\omega_e (\text{cm}^{-1})$	De/Te (eV)
$X^1+$	MRSDCI	1.07	2261	10.54
	exp	1.06	2376	11.00
$a^3\Sigma^+$	MRS DCI	1.30	1284	6.25
	exp	1.28	1293	6.47
$b^3\Pi$	MRSDCI	1.18	1710	7.20
	exp	1.18	1710	7.34
$A^1\Pi$	MRSDCI	1.20	1594	8.99
	exp	1.19	1602	9.11

図2から明らかなように多くの偽交差が起こっており、解離において非断熱遷移が重要な役割を果たすことが予想される。電子状態計算の精度を見るために各状態の核間距離・振動定数・項エネルギー・解離エネルギーを計算した。実測値と共に表1に示す。表を見ると精度よく計算できたこと

が分かる。さらに、得られたポテンシャル曲線( $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Sigma^+$ ,  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$ )を使ってイオン化強度を計算した。20~45 eV 領域への理論イオン化強度を図3に示す。図を見ると実験結果の主なピークを再現できていることがわかる。さらに、

電子状態を同定した。この領域では  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$ 状態が支配的であることが分かった。

現在、各解離極限での解離生成物の運動エネルギー分布を求めるために Zhu-Nakamura 理論を用いて非断熱遷移確率を計算中である。その結果と解析は 当日発表する。

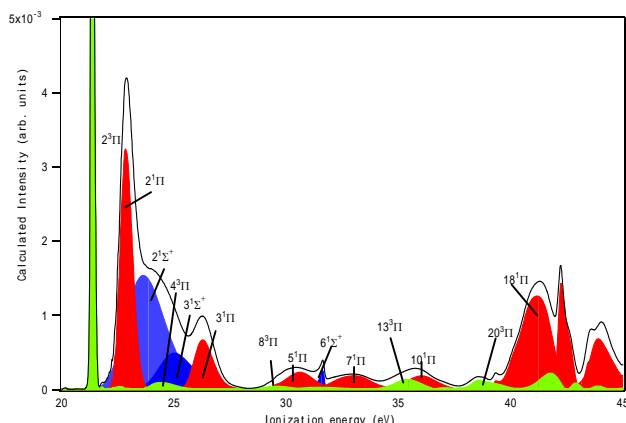


図3. 理論イオン化強度

## 【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. Aoto, K. Ito, Y. Hikosaka, A. Shibasaki, R. Hirayama, N. Yamamoto, and E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.*, **124**, 234306-1-6 (2006).
- [4] T. Koga, H. Tatewaki, and A. J. Thakkar, *Phys. Rev.* **A47**, 4510-4512 (1993).