701. 多重正荷電イオンの荷電分布とクーロン 爆発模型の理論的検討: $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$

生田 茂*, 佐野 博 敏*

(1980年 2月4日 受理)

Theoretical Study on Distribution of Highly Positive Charges of $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ Ion and Applicability of Coulomb Explosion Model

By Shigeru IKUTA and Hirotoishi SANO

Inner-shell ionization, internal conversion and Auger processes should be expected to leave the molecule with a very high positive charge.

A $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ ion was used as a hydrogen bonding system, and the electronic structure of the $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion produced after the inner-shell vacancy was calculated using an *ab initio* MO method. The distribution of the highly positive charges over all atoms in the ion was obtained. The repulsion energies between Br^{m+} and $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ were evaluated by the Coulomb repulsion among the positive atoms (Coulomb explosion model) and compared with those theoretically obtained by the use of the potential energy curve of the $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion.

With an increase in the positive charge n , Coulomb explosion model was found to be well applicable to the decomposition of the $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion.

The most abundant Br^{n+} ion, which will be produced after the inner-shell vacancy of $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$, was estimated to be Br^{3+} by the use of the experimental data on the charge distribution of Br^{n+} following the X-ray irradiation.

KEYWORDS: highly charged ions, $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$, decomposition, $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$, Coulomb explosion model, inner-shell ionization, *ab initio* MO calculation

1. 序 論

原子番号の比較的大きな原子の内殻電子をイオン化すると、内部転換、オージェ過程によって、その原子は多重正荷電を帯びる⁽¹⁾⁽²⁾。このような原子が分子内に存在すると、その多重正荷電を帯びた原子に向かって分子内の他の原子から電子の流れ込みが起り、多重正荷電が分子全体に拡がる。すると、各原子間の正荷電同士のクーロン反発によって分子はバラバラに壊れてしまう。これら一連の過程は、X線で内殻電子をイオン化した時や、核異性体転移、電子捕獲といった放射壊変によって引き起される⁽¹⁾⁽²⁾。

希ガス原子やヨウ化アルキルに対するX線照射⁽²⁾⁽³⁾、また、 $^{131\text{m}}\text{Xe}^{(4)}$ 、 $^{79}\text{K}^{(5)}$ 、 $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}^{(6)}$ の放射壊変等についてすでに優れた実験が行われ、「本誌」にも Carlson による詳細な資料が掲載されている⁽²⁾。

最近、Halpern や Stöcklin らによって、内殻電子のイオン化とひき続くオージェ過程の化学的・生物学的効果に関する研究が行われており、すでに多くの興味深い報告がなされている⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。

しかしながら、内殻電子のイオン化とひき続くオージェ過程によって生じる多重正荷電イオンの電子状態

* 東京都立大学 理学部化学教室 (Faculty of Sci., Tokyo Metropolitan Univ.)

やその分解機構に関する理論的な研究例は少なく、Carlson と White によって提案されたクーロン爆発模型⁽⁹⁾が成り立つか否かの理論的な検討もほとんどされていない。

著者らは、これまで放射壊変に伴う化学的・生物学的効果に関する理論的な検討を行ってきた^{(11)~(15)}が、その研究の一環として、多重正荷電イオンの電子状態とその分解機構についても検討を続けている⁽¹⁶⁾。これまで、 HCl^{n+} ⁽¹⁵⁾, HBr^{n+} ⁽¹⁶⁾, CH_3X^{n+} ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$)⁽¹⁷⁾において、正荷電数 n が大きくなるにつれてクーロン爆発模型がきわめてよく成り立つことを報告してきた。

本報では、これまで報告してきたような強い化学結合から出来ている分子^{(15)~(17)}に対し、水素結合から成るイオンの多重正荷電イオンの電子状態の計算とその分解機構について報告する。ここで取り上げた系は、液体や固体における原子の内殻電子のイオン化に伴う化学的・生物学的効果を理論的に研究する上での基礎となるものであり、溶媒和された分子やイオンにおける同様の効果の研究の出発点となるものである。

II. 計算方法

原子の内殻電子のイオン化と、ひき続く内部転換やオーグメント過程、そして生成した多重正荷電原子への分子内の他の原子からの電子の流れ込み等は、きわめて短い時間内 (10^{-15} s 以内) に完結することが知られている^(1X2)。したがって、分子全体に多重正荷電が分布してクーロン反発が起るまでは各原子間の配置は出発分子そのままと考えてよく、分子全体に多重正荷電が分布した分子イオンは、それぞれ基底状態のイオンであると考えられる。以上のような仮定が、本報で取り上げる水素結合から成る系においても成り立つものとして計算を行なった。

多重正荷電イオン $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ の電子状態の計算に用いた $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ イオンの構造は、すでに著者らが Br^- イオンの水和エネルギーの計算の際に詳細に検討し、報告済みのものをそのまま用いた⁽¹⁸⁾。

多重正荷電イオンの電子状態は、非経験的分子軌道法プログラム HONDO⁽¹⁹⁾を用いて、level shifting 法⁽²⁰⁾⁽²¹⁾により収束の加速を行なった。用いた基底は Br 原子については、Dunning の primitive ガウス型関数⁽²²⁾を Conde らが縮約(contract)したもの⁽²³⁾、O 原子と H 原子については、Huzinaga の primitive ガウス型関数⁽²⁴⁾を Dunning が縮約したもの⁽²⁵⁾であり、通常用いられている記号によれば、次のように表わすことがで

きる。

() は primitive 関数, [] は縮約関数を示してある。これらの基底は、多重正荷電イオンの電子状態を記述するのに充分であることは既に報告済みである^{(16) (17)}。

各原子上の正荷電分布は Mulliken の population analysis を用いて計算した。この population analysis による方法は、用いる基底によってわずかつ異なった net charge を与えたりするが、拡がった基底(extended basis set)を用いれば、本研究の目的には充分である^{(15)~(17)}。

計算は理化学研究所の FACOM 230-75, 分子科学研究所の HITAC M-180 を用いて行なった。

III. 結果と考察

出発イオンである $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ (Fig. 1 に示すように C_{2v} の対称性をもっている) の全エネルギー、各被占軌道のエネルギー、それぞれの被占軌道の性格を Table 1 に示す。 Br^- イオンと H_2O 分子は、約 $12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の水素結合エネルギーで結び付いている^{(18) (26)}。このイオンに対する非経験的分子軌道法計算の詳細は、すでに報告済みである⁽¹⁸⁾。

(i) Coulomb repulsion method

$$\text{CR} = \frac{d_1 \cdot d_2}{R(\text{Br}-\text{O})} + 2 \cdot \cos \theta \cdot \frac{d_1 \cdot d_3}{R(\text{Br}-\text{H})} \quad (1)$$

(ii) Total energy difference method

$$\Delta E = E_T(\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}) - \{E_T(\text{Br}^{m+}) + E_T(\text{H}_2\text{O})^{(n-m)+}\} \quad (2)$$

Fig. 1 Calculation methods for repulsion energy between Br^{m+} and $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ ions

Table 2 に、Br 原子の内殻電子のイオン化に伴うオーグメント過程と、ひき続く分子内電荷移動によって生ずる多重正荷電イオン $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ($n=5, 7, 9, 10$) のそれぞれの基底状態の全エネルギー、各原子 (Br, O, H) 上の電子数 (gross atomic charge) と正荷電数 (net charge) を示す。Br 原子上の正荷電数は全荷電数の 60% 前後

Table 1 Orbital energy and orbital character in $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{-\dagger}$

Orbital	Orbital character	Orbital energy(a.u.)
1. $1a_1$	$\text{Br}(1s)$	-489.6614
2. $2a_1$	$\text{Br}(2s)$	-64.8017
3. $3a_1$	$\text{Br}(2p)$	-58.1594
4. $1b_2$		-58.1593
5. $1b_1$		-58.1593
6. $4a_1$	$\text{O}(1s)$	-20.3837
7. $5a_1$	$\text{Br}(3s)$	-9.4861
8. $6a_1$	$\text{Br}(3p)$	-7.0959
9. $2b_2$		-7.0953
10. $2b_1$		-7.0953
11. $7a_1$	$\text{Br}(3d)$	-2.8332
12. $3b_2$		-2.8331
13. $3b_1$		-2.8328
14. $1a_2$		-2.8324
15. $8a_1$	$\text{O}(2s)$	-2.8324
16. $9a_1$		-1.1824
17. $10a_1$	$\text{Br}(4s)$	-0.6716
18. $4b_2$	$\text{O}-\text{H}$	-0.5418
19. $11a_1$	$\text{O}-\text{H}$	-0.4032
20. $4b_1$	$n(\text{O})$	-0.3358
21. $12a_1$	$\text{Br}(4p)$	-0.1303
22. $5b_2$		-0.1291
23. $5b_1$		-0.1282

[†] Total energy of $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ is -2,648.4100 a.u..

であり、残りの正荷電は他の原子に分布している（これらの正荷電の分布は、強い化学結合から成る CH_3Br 分子から生ずる $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ イオンの各原子上の正荷電の分布とはほとんど変わらない⁽¹⁷⁾）。表の下部には各多重正荷電イオンの基底状態の電子配置(electron configuration)を示す。これらのイオンのうち、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{5+}$ イオンは、励起状態のイオンとのエネルギー差が少なく計算が容易ではないが、低い励起エネルギーをもった状態においても、正荷電の分布は表中の基底状態の値と大差ない⁽²⁷⁾。

すでに報告したように、 $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ イオンは、 CH_3^{m+} と $\text{Br}^{(n-m)+}$ に分解するとして、両イオン(CH_3^{m+} と $\text{Br}^{(n-m)+}$)の間に働くクーロン反発のエネルギーを求めることができた⁽¹⁷⁾。したがって、弱い結合から成る $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ イオンの多重正荷電イオン($\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$)においても、 Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ の間に働く反発エネルギーを同様の方法で求めることができると考えられる。

Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ の間に働く反発エネルギーは、Fig. 1 に示すように、次の2つの方法によって求めることができる⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。第1の方法は、多重正荷電イオンの電子状態の計算から求めた正荷電の分布をもとに、Fig. 1 の(1)式に従ってクーロン反発エネルギーを求める。 Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ の間に働く反発エネルギー

Table 2 Total energy, gross atomic charge, net charge, CR , ΔE , and electronic configuration in $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion

Ion	E_T^a	Gross atomic charge (Net charge)			CR^b	ΔE^c
		Br	O	H		
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$	-2,648.4100	35.938 (-0.938)	8.720 -0.720	0.671 +0.329		
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{5+}$	-2,643.3250	32.008 (+2.992)	7.096 +0.904	0.448 +0.552	1.01	1.14
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{7+}$	-2,639.0037	30.538 (+4.462)	6.694 +1.306	0.384 +0.616	1.89	2.22
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{9+}$	-2,633.4408	30.001 (+4.999)	5.611 +2.389	0.194 +0.806	3.30	3.29
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$	-2,629.6884	29.002 (+5.998)	5.592 +2.408	0.203 +0.797	3.96	3.96

Electronic configuration in ground state

 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$: $(9a_1)^2(10a_1)^2(4b_2)^2(11a_1)^2(4b_1)^2(12a_1)^2(5b_2)^2(5b_1)^2$ $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{5+}$: $(9a_1)^2(10a_1)^2(4b_2)^2(11a_1)^2(5b_1)^2$ $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{7+}$: $(9a_1)^2(10a_1)^2(4b_2)^2(11a_1)^2$ $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{9+}$: $(9a_1)^2(4b_2)^2(10a_1)^2$ $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$: $(9a_1)^2(4b_2)^2(10a_1)^1$ ^a Total energy in a.u..^b Coulomb repulsion energy between Br^{m+} and $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ ions calculated by Eq. (1) in Fig. 1.^c Repulsion energy calculated by the total energy difference method ((2) in Fig. 1).^d The electronic configuration of this ion may not be the ground state.

Table 3 Fragmentation schemes of $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$ (2A_1) ion

Scheme	$E_T^\dagger$	Symmetry allow or forbidden
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+} \rightarrow \text{Br}^{4+} + \text{H}_2\text{O}^{6+} (^1A_1)$	-2,631.7889	allow
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+} \rightarrow \text{Br}^{5+} + \text{H}_2\text{O}^{5+} (^2B_2)$	-2,633.6628	forbidden
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+} \rightarrow \text{Br}^{6+} + \text{H}_2\text{O}^{4+} (^1A_1)$	-2,633.6463	allow

† Total energy of $\text{Br}^{m+} + \text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ in a.u..

—は、Br と 2 個の H、Br と O の間のクーロン反発から求めた。本計算では、H と H、2H と O の間のクーロン反発は、 $\text{Br} \cdots \text{H}_2\text{O}$ の立体位置 (C_{2v}) から判断して、 Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ のクーロン反発にはほとんど影響しないものと仮定した。(後述するように、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{9+}$ や $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$ イオンの Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ 間のクーロン反発エネルギーが、ポテンシャル曲線から求めた値と一致することからも、この仮定は第 1 近似として正しいものと思われる)。

第 2 の方法は、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ イオンの平衡核間距離における $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ イオンの全エネルギーと、分解後の Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ の全エネルギーの差から、 Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ の間に働く反発エネルギー ΔE を求める。この第 2 の方法は、同じ正荷電数 n のイオンでも分解スキームの違い、すなわち、 m の値によって ΔE が変化することになるが、 m の値は対称性の保存則 (分解中に軌道の対称性は変化しない) とエネルギー関係から決定することができる。

例えば、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$ イオンの ΔE は、Table 3 と Fig. 2 に示すようにして求めることができる。すなわち、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$ の基底状態の電子配置は $\cdots(8a_1)^2(9a_1)^2(4b_2)^2(10a_1)^1$ であり、 2A_1 状態である。この 2A_1 状態のイオンは Table 3 に示すように、 m の値によっていろいろに分解する。しかしながら、分解の前と後で軌道の対称性が保存されなければならない点を考慮すると、Fig. 2 に示した correlation 図のように、エネルギー的に最も有利な $\text{Br}^{3+} + \text{H}_2\text{O}^{7+}$ へは分解できず $\text{Br}^{6+} + \text{H}_2\text{O}^{4+}$ へと分解する ($\text{Br}^{5+} + \text{H}_2\text{O}^{5+}$ へは励起状態の $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$ イオンから壊れていく)。したがって、 ΔE は、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$ と $\text{Br}^{6+} + \text{H}_2\text{O}^{4+}$ のそれぞれの全エネルギーの差から 3.96 a.u. と求めることができる。このように、 ΔE の計算には、 Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ イオンの各正荷電数 (n や $n-m$) に対する全エネルギーの値が必要であるが、それらを Fig. 3 に示す**。

Fig. 3 のエネルギー値と軌道の対称性を考慮すると、Table 4 のように基底状態の各多重正荷電イオンの分解スキームを決定することができ、 Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$

Fig. 2 Correlation diagram for decomposition of $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$

イオンの間に働く反発エネルギーを求めることができる。このようにして求めた ΔE の値を Table 2 に併わせて示す。

Fig. 3 Total energy of Br^{n+} and H_2O^{n+} ions as function of positive charge n

方法 1 と方法 2 で求めた両者 (CR と ΔE) の値を比較すると、正荷電数 n の大きなイオン ($n=9, 10$) においては驚くほど一致が良いのに対し、正荷電数 n が小さくなると一致が悪くなる。この傾向は、これまで報告してきた系においても見られるものである^{(15)~(17)}。正荷電数が小さくなると両者の一致が悪くなるのは、 CR を求めるのに必要な正荷電数の分布が、Mulliken の population analysis では正確に求めきれないか、ま

* H_2O^{5+} : このような多重正荷電イオンはさらに分解する

** 詳細な値は、問合せに応ずる。

Table 4 Probable fragmentation schemes of ground-state $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion

Ion	Scheme
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{2+} + \text{H}_2\text{O}^+$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{2+} + \text{H}_2\text{O}^{2+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{5+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{3+} + \text{H}_2\text{O}^{2+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{6+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{3+} + \text{H}_2\text{O}^{3+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{7+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{4+} + \text{H}_2\text{O}^{3+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{8+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{5+} + \text{H}_2\text{O}^{3+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{9+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{5+} + \text{H}_2\text{O}^{4+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$	$\longrightarrow \text{Br}^{6+} + \text{H}_2\text{O}^{4+}$

たは、クーロン爆発そのものが完全には成立しなくなるためと考えられる(もちろん、本計算を行う上で用いた種々の仮定に問題があるのかも知れない)。いずれにしても、これらの水素結合から成るイオンの多重正荷電イオンにおいても、Carlson と White のクーロン爆発模型⁽³⁾が比較的良好に成り立っているといえよう。 ΔE の値を分配すると、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{7+}$ イオンのクーロン爆発によって生ずる Br^{4+} イオンの運動エネルギーは約 6 eV, $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{9+}$ イオンの分解による Br^{6+} イオンの運動エネルギーは約 10 eV と見積ることができる。

ところで、Carlson は X 線照射による内殻電子のイオン化によって生ずる多重正荷電イオンの荷電数 n の分布は、HI, CH_3I , Xe いずれにおいてもほとんど変化しないことを示した⁽²⁾⁽³⁾。したがって、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ の Br 原子の内殻電子のイオン化によって生ずる $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ イオンの正荷電分布は Kr のそれと大差ないものと考えられる。Kr の内殻電子のイオン化によって生ずるイオンは、正荷電数 4, 5, 6, 7 のイオンが多く、 $n=5$ に極大を示す*。したがって、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ の X 線による内殻電子のイオン化によって生ずる多重正荷電イオンのうち、最も生成量の多いイオンは $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ であり、このイオンから生ずる多重正荷電 Br 原子イオンは、(Table 4 から) Br^{3+} であると予想することができる。この $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ イオンの分解過程は、Table 3 からわかるように、クーロン爆発模型⁽³⁾では説明可能である。

以上述べたように、出発の系が水素結合から成るイオンにおいても、正荷電数が大きくなるにつれて、クーロン爆発模型がきわめて良く成り立つことがわかった。また、Carlson らが測定した希ガスの内殻電子の

イオン化による生成イオンの正荷電数 n に対する分布を用いれば、種々の系の内殻電子のイオン化によって生ずる最終生成イオンの分布を予測できることが明らかとなった。

— 参考文献 —

- (1) WEXLER, S.: "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", Vol. 8, (1965), Masson, Paris.
- (2) CARLSON, T.A.: 原子力誌, 9(5), 259 (1967).
- (3) CARLSON, T.A., WHITE, R.M.: *J. Chem. Phys.*, **44**, 4510 (1966).
- (4) PLEASANTON, F., SNELL, A.H.: *Proc. Roy. Soc.*, **A241**, 141 (1957).
- (5) SNELL, A.H., et al.: *Phys. Rev.*, **116**, 1548 (1959).
- (6) WEXLER, S., ANDERSON, G.R.: *J. Chem. Phys.*, **33**, 850 (1960).
- (7) HALPERN, A., STÖCKLIN, G.: *Radiat. Res.*, **58**, 329 (1974).
- (8) DIEHN, B., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1077 (1976).
- (9) HALPERN, A., MUTZE, B.: *J. Radiat. Biol.*, **34**, 67 (1978).
- (10) STÖCKLIN, G.: *Proc. 6th Int. Congress of Radiat. Res.*, p. 382 (1979), Maruzen.
- (11) IKUTA, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **14**(2), 131 (1977).
- (12) IKUTA, S., et al.: *J. Chem. Phys.*, **66**, 4671 (1977).
- (13) 生田 茂: "現代化学", No. 9, p. 50 (1978).
- (14) IKUTA, S., et al.: *Chem. Phys.*, **42**, 269 (1979).
- (15) IKUTA, S., SANO, H.: *Radiochim. Acta*, **26**, 25 (1979).
- (16) IKUTA, S., et al.: *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 525 (1979).
- (17) IKUTA, S., SANO, H.: *Radiochim. Acta*, **27**, 79 (1980).
- (18) IKUTA, S.: *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 179 (1979).
- (19) DUPUIS, M., et al.: *HONDO 76, Program No. 336 distributed by QCPE*, (1977), Indiana Univ., Bloomington, Indiana.
- (20) SAUNDERS, V.R., HILLIER, I.H.: *Int. J. Quant. Chem.*, **7**, 699 (1973).
- (21) MEHROTRA, P.K.: *Theor. Chim. Acta*, **46**, 325 (1977).
- (22) DUNNING, Jr., T.H.: *J. Chem. Phys.*, **66**, 1382 (1977).
- (23) CONDE, P., et al.: *Theor. Chim. Acta*, **45**, 121 (1977).
- (24) HUZINAGA, S.: *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- (25) DUNNING, Jr., T.H.: *ibid.*, **53**, 2823 (1970).
- (26) ARSHADI, M., et al.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 1475 (1970).
- (27) IKUTA, S.: unpublished results.
- (28) WEXLER, S.: *Phys. Rev.*, **93**, 182 (1954).

* ^{83}Kr の核異性体転移に伴う平均荷電は +7.7 と求められている⁽²⁸⁾が、この壊変過程は 2 段階カスケードと考えられ、X 線による内殻電子のイオン化(1 回だけ内殻にホールを作る)と直接比較できない。