

1P084

CS⁺ C²⁺ 状態の振動定数： 実験値と理論値の不一致の原因

(大分大) 本城信光

【序】 CS分子(X¹⁺ 状態)の光電子スペクトルに4つのバンドが観測され、CS⁺分子イオンのX²⁺、A²⁺、B²⁺、C²⁺状態への遷移に帰属された[1]。C²⁺状態の振動定数 ω_e の実験値は、この光電子スペクトルから1055 cm⁻¹と報告された[1]。一方、理論値は1119 cm⁻¹[2]の報告がある。これはC²⁺状態の配置間相互作用(CI)計算から得られたポテンシャルエネルギー曲線の極小点における曲率から求めた値である。実験値と理論値とのくいちがい64 cm⁻¹は、CS⁺のX²⁺、A²⁺、B²⁺状態に対する発光スペクトルまたは吸収スペクトルからの ω_e 実験値とCI計算[2]からの理論値との最大差27 cm⁻¹と比べて甚だ大きい。このくいちがいの原因を明らかにすることは、理論計算結果の正確さの検証や、実験データの分析のしかたの検討に役立つ。そこで、ポテンシャル関数と分子振動の計算結果をもとに、C²⁺における ω_e の実験値と理論値の不一致の原因を調べた。

【方法】 分子振動計算に使うポテンシャル関数はCI計算によるエネルギー値をもとに構成した。CS⁺の1-3²⁺状態は核間距離(*R*)範囲2.2a₀ - 6.0a₀でのCI計算結果のエネルギー値を用いた。1²⁺状態は*R*=2.5a₀ - 4.0a₀におけるCI計算結果、CSの1¹⁺状態は*R*=2.2a₀ - 4.0a₀におけるCI計算結果を用いた。CI計算にはALCHEMY II [3]を用いた。

各電子状態について、ポテンシャル関数を3次スプライン曲線で表現し、回転量子数=0での分子振動のSchrödinger方程式を数値的に解き、振動量子数*v*の振動項値*G*(*v*)と振動波動関数を得た[4]。CSとCS⁺の振動波動関数を用いて、CS(X¹⁺)始状態からCS⁺終状態への遷移のフランク・コンドン因子を計算した。

【結果・考察】 (1) CI計算の結果では、C²⁺状態のポテンシャル関数に2つ井戸がある。分子振動計算の結果から、この2重井戸を隔てる障壁の頂点より下に4つの振動準位があることがわかる。それらのうち*v*=0と*v*=1は内側の井戸を占有し、

$\nu=2$ と $\nu=3$ は外側の井戸を占有する。

(2) 振動状態のエネルギーとフランク・コンドン因子の計算結果から、CSの光電子スペクトル実験で観測された第4バンドの第1ピークと第2ピークは、それぞれ振動準位 $\nu=0$ と $\nu=1$ への遷移に帰属できる。第4バンドの第3ピークは、2重井戸の障壁の頂点より上に位置する振動準位 $\nu=4$ と $\nu=5$ への遷移に帰属できる。

(3) C^2+ 状態の振動定数を求めるため、この状態の振動項値をDunham展開により $G(\nu) = \omega_e(\nu+1/2) - \omega_e x_e(\nu+1/2)^2$ と表す。分子振動計算で求めた C^2+ の $G(0)$ と $G(1)$ の値をこの式で表すことにより、内側の井戸に対する $\omega_e=1101\text{ cm}^{-1}$ と $\omega_e x_e=46.7\text{ cm}^{-1}$ が得られる。この結果から、 ω_e の実験値と理論値のくいちがいは 46 cm^{-1} あり、依然大きいことがわかる。 $\omega_e x_e$ の理論値は、正確な ω_e を決めるうえで振動の非調和性は無視できないほど大きいことを示している。

(4) 振動の非調和性を取り入れて正確な ω_e 値を光電子スペクトルだけから決めるには、内側の井戸を占有する振動準位の数は2つでは足りない。実験値と理論値のあいだの大きな不一致の原因のひとつは、内側の井戸の実験的な ω_e 値を、観測された光電子スペクトルだけから決めたことにあるかもしれない。

【参考文献】

- [1] D.C.Frost, S.T. Lee and C.A.McDowell, Chem. Phys.Lett. 17 (1972) 153.
- [2] N.Honjou, Chem. Phys. 324 (2006) 413.
- [3] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfeld, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.
- [4] H. Tatewaki, N. Honjou, and H. Moriyama, Chem. Phys. Lett. 404 (2005) 318.