

AlO D<sup>2+</sup>とF<sup>2+</sup>状態の電子構造

(大分大) 本城信光

【序】 AlO分子の<sup>2+</sup>電子状態はX<sup>2+</sup>、B<sup>2+</sup>、D<sup>2+</sup>、F<sup>2+</sup>が実験的に確認されている[1]。X<sup>2+</sup>基底電子状態の性格は、その平衡核間距離付近で核間距離の減少とともにAl<sup>+</sup>O<sup>-</sup>からAl<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>へ変化する[2]。励起電子状態でも、イオン結合的構造と共有結合的構造の混合により、電子構造は核間距離の変化とともに単純ではない変化を示しうる。以前の理論計算[3]によればD<sup>2+</sup>とF<sup>2+</sup>状態のポテンシャルエネルギー曲線は交差回避する。しかしF状態の電子構造や、この交差回避がおきる核間距離付近のD状態の電子構造は詳らかではない。

今回、AlOの1-4<sup>2+</sup>電子状態の配置間相互作用(CI)計算を行い、実験値との比較による理論値の正確さの検証、用いた理論計算手法の適切さの検証、実験値がない分光定数値の予測、D<sup>2+</sup>とF<sup>2+</sup>状態の電子構造の詳細の記述を試みた。

【方法】 基底関数系としてAl原子に(9s7p4d1f)、O原子に(7s5p2d1f)のSlater型関数を置き、SA(state-averaged)-CAS(complete-active-space)SCF、MR (multi-reference) CI計算を実行。CI計算に用いる分子軌道としてSA-CASSCF自然軌道を採用。参照電子配置(CAS電子配置すべてで構成)からみてexternal軌道空間への1,2電子励起を考慮。AlO 1-4<sup>2+</sup>電子状態のポテンシャルエネルギー曲線(MRCI-PEC)を得た。計算にはALCHEMY II プログラムシステム[4]を用いた。

【結果・考察】 (1) 表1にX<sup>12+</sup>、B<sup>22+</sup>、D<sup>32+</sup>、F<sup>42+</sup>状態の分光定数(項値 $T_e$ 、振動数 $\nu_e$ 、平衡核間距離 $R_e$ )のMRCI値と実験値([1]にあるもののみ)を示す。MRCI値はMRCI-PECを3次多項式の曲線で近似して得た。今回のMRCI計算結果によると<sup>32+</sup>状態のポテンシャルエネルギー関数は2重井戸をもつ。1-<sup>32+</sup>状態の分光定数のMRCI値を実験値と比較すると、 $T_e$ が182cm<sup>-1</sup>以内、 $\nu_e$ が18cm<sup>-1</sup>以内、 $R_e$ が0.011 Å以内で一致する。今回用いたCI計算方法は1-<sup>32+</sup>状態のポテンシャルエネルギー曲線のそれぞれの $R_e$ 付近を正確に記述する。<sup>42+</sup>状態の $T_e$ と $R_e$ に対するMRCI値と実験値は、両者の差がそれぞれ160cm<sup>-1</sup>と0.015 Å

であり、一致はよい。実験値のない  $F^2 \Sigma^+$  状態の  $r_e$  値、 $D^2 \Sigma^+$  状態の outer-well の分光定数値を予測した (表 1)。

(2)  $D^2 \Sigma^+$  と  $F^2 \Sigma^+$  状態のポテンシャルエネルギー曲線は 2.1 Å 付近で交差回避する。この核間距離は以前の理論計算結果 [3] よりも約 0.3 Å 長い。

(3)  $D^2 \Sigma^+$  状態を記述する dominant 電子配置は、両井戸の二極小点を結ぶ  $R$  領域で  $6^2 7^2 2^3 3$  である。 $F^2 \Sigma^+$  状態の重み最大と第2の電子配置は、 $R_e$  から 2.1 Å 付近まではそれぞれ  $6^2 7^2 2^3 3$  と  $6^2 8^2 2^4$  である。8 自然軌道の主成分は  $F$  状態の  $R_e$  付近では Al の 3p と 3d、 $R$  が増加すると 3p が支配的になる。 $D$  と  $F$  状態が交差回避する 2.1 Å 付近で 6 と 7 自然軌道間の性格交換がおきる。 $R$  が長くなるとともに、6 自然軌道の主成分が O の 2p から Al の 3s へ移り、7 自然軌道は 6 とは逆に変化する。この性格交換による  $6^2 7^2 2^3 3$  と  $6^2 8^2 2^4$  の性格変化は、 $D$  と  $F$  状態の交差回避にともなう Al と O の間の電荷移動を表す。

表 1.  $AlO X^1 \Sigma^+$ 、 $B^2 \Sigma^+$ 、 $D^3 \Sigma^+$ 、 $F^4 \Sigma^+$  状態の分光定数

State	$T_e / \text{cm}^{-1}$		$\omega_e / \text{cm}^{-1}$		$R_e / \text{Å}$	
	MRCI	Exptl.[1]	MRCI	Exptl.[1]	MRCI	Exptl.[1]
$X^1 \Sigma^+$	0	0	978	979.23	1.628	1.6179
$B^2 \Sigma^+$	20629	20688.95	853	870.05	1.677	1.6670
$D^3 \Sigma^+$						
inner-well	40085	40266.7	820	819.6	1.728	1.723
outer-well	47595	-	495	-	2.484	-
$F^4 \Sigma^+$	47517	47677	474	-	1.831	1.8164

【参考文献】 [1] K.P. Huber and G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, Vol. 4, Van Nostrand, New York, 1979.

[2] M.Yoshimine, A.D.McLean and B.Liu, J. Chem. Phys., 58 (1973) 4412.

B.H.Lengsfeld and B.Liu, J. Chem. Phys., 77 (1982) 6083.

[3] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud and P. Rosmus, J. Mol. Struct. (Theochem) 458 (1999) 61.

[4] 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.