

AlOの X、B、D、F²Σ⁺電子状態における分子振動の理論解析

(大分大) 本城信光

【序】 AlO分子の²Σ⁺電子状態はX、B、D、Fの4状態が分光実験により確認されている[1]。このうちF²Σ⁺状態はF²Σ⁺←A²Π遷移の始状態として確認された。この遷移で観測されたF状態の振動準位は一つだけであり、実験はF状態の振動定数を報告していない[2]。

一方、以前の理論計算[3]は、D²Σ⁺とF²Σ⁺状態のポテンシャルエネルギー曲線の交差回避を見出した。我々の配置間相互作用(CI)計算の結果によれば、DとF状態の交差回避はF状態のポテンシャル極小点より約0.3Å長い核間距離付近で起きる。このことは、この交差回避のもたらす結果がF状態のあまり高くない振動準位に現れることを示唆する。D²Σ⁺の振動準位についても、F状態との交差回避の結果が現れるはずである。しかしDとF状態とも、交差回避とそれぞれの電子状態の振動準位との関係は明らかでない。

そこで、X、B、D、F²Σ⁺状態における分子振動を解析し、X、B、D²Σ⁺状態に対する計算結果の正確さの検証、F状態の振動定数の予測、さらにD²Σ⁺とF²Σ⁺状態の交差回避と振動準位との関係の考察をおこなった。

【方法】 分子振動計算と振動定数計算は以前と同じ方法[4,5]を用いた。分子振動計算には、AlOの1-4²Σ⁺状態に対するCI計算により得たポテンシャルエネルギー関数を用いた。各電子状態に対して分子振動計算を行い、振動量子数νの振動項値G(ν)と振動波動関数を得た。振動定数値は、振動項値をDunham展開する表式をもとに、振動項値の差 $\Delta G_{\nu+1/2}=G(\nu+1)-G(\nu)$ の計算値を用いて算出した。

【結果・考察】 (1) 図1にX、B、D、F²Σ⁺状態の、ν=0-17に対応する $\Delta G_{\nu+1/2}$ の計算値を示す。X²Σ⁺とB²Σ⁺状態の $\Delta G_{\nu+1/2}$ はν=0からνの増大とともに直線的に減少する。この振る舞いはMorseポテンシャル関数の場合の $\Delta G_{\nu+1/2}$ と同じである。

(2) X、B、D²Σ⁺状態では、振動定数の実験値と今回の理論値はω_eが25 cm⁻¹以内、ω_ex_eが0.7 cm⁻¹以内で一致する。分子振動計算の結果は正確である。

(3) F²Σ⁺の場合、ΔG_{v+1/2}は、v=1で極小値、v=9で極大値をとる(図1)。v≧2におけるΔG_{v+1/2}は、Morseポテンシャル関数の場合のΔG_{v+1/2}とは異なる振る舞いをする。これはD状態との交差回避がF状態の振動準位にもたらす結果である。

F²Σ⁺の振動定数値を決めるうえで、振動項値をDunham展開によりG(v)=ω_e(v+1/2)-ω_ex_e(v+1/2)²と表わし、Morseポテンシャル関数の場合と同じ振る舞いをするv=0とv=1のΔG_{v+1/2}値を用いた。その結果ω_e=451 cm⁻¹とω_ex_e=8.7 cm⁻¹を得た。

(4) ポテンシャル関数が二重井戸をもつD²Σ⁺の場合、二つの井戸の間の障壁頂点はF状態との交差回避で生じる。障壁頂点より高いv=12-18振動準位の間は内側井戸のv=0-9振動準位の間よりも顕著に小さく、v=12から漸増する。これはF状態との交差回避がD状態の振動準位にもたらす結果である。

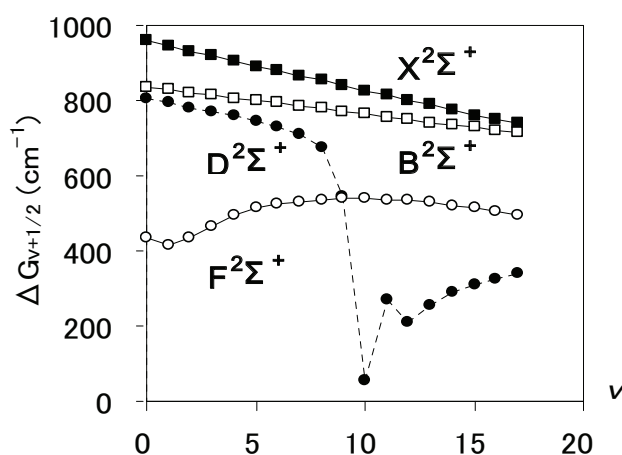


図1. X, B, D, F²Σ⁺状態のΔG_{v+1/2}関数

【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. Singh, J. Phys. B 6 (1973) 521.

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

[4] H. Tatewaki, N. Honjou, and H. Moriyama, Chem. Phys. Lett. 404 (2005) 318.

[5] N. Honjou, Chem. Phys. 344 (2008) 128.