

F₂ 分子の $^1\Pi_u^+$ 電子状態について(名古屋市システム自然科学¹、名工大院工²、苫小牧駒澤大学³)○館脇洋¹ 森山浩子¹ 和佐田祐子² 関谷雅弘³

[初めに]

F₂ 分子の励起状態の実験的研究は 1920 年代に始まるが、それらの中心は Colbourn 等による、visible and ultraviolet (VUV) の実験であろう。多くの状態が彼等により議論されているが、ここでは一重項励起状態 $^1\Pi_u^+$ を取り上げる。観測された一重項状態は、C、D、E、G、I の 5 状態であり 0-0 遷移エネルギーは 11.57、12.20、12.47、~12.9、14.13 eV である。C 状態の電子配置は $(2p\pi_g^1 \rightarrow 2p\pi_u^1)$ とされるが、D、E、G のそれは明らかではない。C 状態に帰属する多くの振動状態が観測されているが、各々の振動状態は $n+10$ 状態からの相対番号で弁別されている。 n は未定である。G は C 状態の振動スペクトルの乱れから、~12.9 eV 付近にあると推定されたが、電子線スペクトルを同定する際には、しばしばこの G 状態は無視をされる。I 状態は $(2p\pi_g^1 \rightarrow 4p\pi_u^1) ^1\Pi_u^+$ と同定されている。ここでの問題を整理すると

- 1) C 状態における振動状態の曖昧性：未定常数 n の決定、
- 2) G 状態の存在の有無の決定、あるとするならばその電子配置、
- 3) D、E の電子配置の決定、
- 4) I 状態の電子配置 $(2p\pi_g^1 \rightarrow 4p\pi_u^1)$ の理論的確認、である。

[計算方法]

基底関数はガウス型軌道(GTF)である。Huzinaga らによる 14s9p を 9s6p に general contraction の方法で縮約した。少なくとも 4p、4s を主成分とする Rydberg 状態を記述するために、水素原子の 4p 軌道と同じ広がり $\langle r \rangle$ をもつ GTF を用意した。この GTF と Huzinaga らによる最小の指数因子を持つ GTF との間に 3 個のそれを用意し、GTF に過不足がないようにした。さらに、電子相関用の 3 個の d 型 GTF、3d Rydberg 用の 4 個の広がった 3d GTF、Dunning による電子相関用の 2 個の 4f GTF を用意した。primitive GTF の総数は(18s13p7d2f)であり、縮約化した GTF の総数は[13s10p7d2f]である。従来の励起状態を取り扱った最大規模の基底は田中等による[7s5p2d]である。

参照関数を作るに当たり 2s、2p を主成分とする valence MO 内の電子移動による励起はすべて考慮する。Rydberg 型電子配置も加えた参照関数を作り、先ず 1 電子励起 CI(MRSCI)を行う。次ぎに問題とする解の自然軌道を MO 基底とす

る、多参照関数 2 電子励起 CI(MRSDCI)を行う。たとえば、 $^1\Pi_u^+$ の第 2 状態を扱う場合には MRSCI の第 2 解の自然軌道を使う。 $^1\Pi_u^+$ の参照関数は $(3\sigma_g^2 1\sigma_u^4 1\sigma_g^2 2\sigma_u^2) ^1\Pi_g^+$ からみて、次の 6 類型である。

- 1) $1\sigma_u^1 1\sigma_g^1 3\sigma_u^2$ (ionic) for D or E
- 2) $3\sigma_g^1 3\sigma_u^1$ (ionic) for C
- 3) $1\sigma_g^1 2\sigma_u^1$ (2-3) Π_u^1 (Rydberg) for G and I
- 4) $1\sigma_u^1 2\sigma_g^1$ (2-3) Π_g^1 (Rydberg) for G and I
- 5) $3\sigma_g^1 4\sigma_u^1$ (4-7) Π_u^1 (Rydberg) for G and I
- 6) $1\sigma_g^2 3\sigma_u^1 4\sigma_g^1$ (Rydberg) for D or E

D_h の下では 11 個、ここで使用した D_{2h} の下では 17 個の参照関数となる。基底状態の参照関数は $3\sigma_g^2 1\sigma_u^4 1\sigma_g^4$ 、 $3\sigma_g^2 3\sigma_u^2$ 、 $1\sigma_u^2 3\sigma_u^2$ 、 $1\sigma_g^2 3\sigma_u^2$ の 4 個 (D_h) である。実験による D と E の平衡核間距離は 2.9Å 以上あり基底状態の 2 倍強である。反結合軌道に 2 電子を励起させた 1) と反結合軌道に 1 電子かつ Rydberg 型軌道に 1 電子励起させた 6) は D と E 状態の主成分と期待される。

[結果] 下図に $^1\Pi_u^+$ のポテンシャル曲線を載せる。G 状態と C 状態は最低 $^1\Pi_u^+$ 状態のポテンシャル曲線に属する。実験による C 状態の平衡核間距離は

1.92Å であり、計算値は 1.87Å である。計算による C 状態の振動状態 v_0 、 v_1 、 v_2 ... は、基底状態の上、11.59、11.66、11.73eV... にあり、実験による v_{n+0} 、 v_{n+1} 、 v_{n+2} ... の、11.57、11.63、11.69eV... にきわめて近い。これより C に属する振動状態の未定義常数 n はゼロと求められた。G 状態の平衡核間距離は 1.35Å であり、計算された基底状態の平衡核間距離 1.40Å に近い。またポテンシャル障壁の大きさは 0.26eV であり、ただ

一つの振動状態しか保持し得ない。この振動状態は基底状態の上、13.06eV にあり、C 状態の v_{25} と同じ位置にある。プログラムの都合上 G と C の振動状態は独立に解かれているが、両状態が同時に解かれると、両者は大きく混じりあうと期待される。なお、C 状態の主成分は $(3\sigma_g^1 3\sigma_u^1) ^1\Pi_u^+$ であり、G 状態の主成分は $(1(2p) \sigma_g^1 2(3p) \sigma_u^1) ^1\Pi_u^+$ であった。I 状態は実験によれば、基底状態の上、14.13eV にあり、ここでの理論計算値 14.50eV との対応は良い。平行核間距離での主成分は $(1(2p) \sigma_g^1 3(4p) \sigma_u^1)$ であるが、これより大きな核間距離では、 $(1\sigma_g^1 2\sigma_u^1)$ となる。第 2 最低状態のポテンシャル曲線には、さらに I2 の位置に安定な状態がある。D、E 状態は今回の計算では見つからなかった。Colbourn 等是否定的だが、この 2 つのスペクトルが $^3\Pi_u$ または $^3\Pi_u^-$ へ帰属する可能性も含めて検討する必要がある。

