

SiO⁺ 2-4²Π 状態のポテンシャル曲線の理論計算

(大分大) 本城信光

【序】 SiO⁺分子イオンの電子状態は、X²Σ⁺、A²Π、B²Σ⁺が実験的に確認されている[1, 2]。実験的に未知の励起電子状態である2-4²Πの性格を知るうえでは、理論的な断熱ポテンシャル曲線が有用である。現在までに、SiO⁺の電子状態に関する理論計算は、いくつか報告がある[3, 4]。1999年にCaiとFrançois[3]が発表した理論計算結果によれば、2²Πの断熱ポテンシャル曲線は、その平衡核間距離の近くで3²Πのそれと交差回避する。交差回避領域の知見を得るには、これまでに報告のある分光学的定数値[3]などポテンシャル極小とその近傍に関するデータのほかに、ポテンシャル極大とその近傍に関するデータが必要である。そこで2-4²Π状態に対する非経験的配置間相互作用(CI)計算をおこない、ポテンシャルの極小だけでなく極大に関するデータを得たうえで、ポテンシャル曲線の交差回避を含む領域の特徴づけを行った。あわせて、このような領域における相関エネルギー補正の効果も調べた。

【方法】 基底関数系としてSi原子に(8s6p4d1f)、O原子に(6s4p2d1f)のSlater型関数を置き、SA(state-averaged)-CASSCF、F0(first-order)CI、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。複数点の核間距離で計算を実行してポテンシャル曲線を得た。計算にはALCHEMY II プログラムシステム[5]を用いた。

【結果・考察】 (1) MRCI計算結果では、2²Πと3²Πのポテンシャル曲線は、それぞれ2つの極小をもつ。表1に、MRCIエネルギーへの3次多項式あてはめにより得た3-4²Π状態の分光学的定数値を示す。CaiとFrançois[3]によるinternally contracted multi-reference CI (CMRCI)の計算結果もあわせて示す。今回とCaiらの結果の相違は、項値 T_e が1555~2734 cm⁻¹、振動定数値 ω_e が1332~1595 cm⁻¹、平衡核間距離 R_e が0.033~0.284 Åである。これらの相違は、X²Σ⁺、A²Π、B²Σ⁺、2²Πにおける相違(T_e が356 cm⁻¹以内、 ω_e が65 cm⁻¹以内、 R_e が0.009 Å以内)と比べて、かなり大きい。後者4状態のそれぞれは、その状態の平衡核間距離付近で、主に1つのSlater行列式により記述できる。3²Πと4²Π状態における相違は、それぞれの状態の平衡核間距離付近での電子構造が、後者4状態と比べて、より複雑なことを示唆している。

表1. MRCIエネルギーから得た3-4²Π状態の分光学的定数値

状態	T_e / cm ⁻¹		ω_e / cm ⁻¹		R_e / Å	
	This work	CMRCI [3]	This work	CMRCI [3]	This work	CMRCI [3]
3 ² Π inner well	48205	49760	2629	1034.1	1.780	1.8126
outer well	50534		266		2.448	
4 ² Π	53801	51067	1677	345.4	2.032	2.3163

(2) 表2に、 $\text{SiO } X^1\Sigma^+$ の R_e 実測値(=1.5097 Å [5])における、 $X^2\Sigma^+$ からの垂直励起エネルギー値(eV)を示す。 $3^2\Pi$ 状態では、MRCI 値と SA-CASSCF 値の違いは 0.1eV しかなく、相関エネルギーの補正の効果はわずかにみえる。しかし、MRCI 値は FOCI 値に比べて 0.7eV 大きく、高精度な値を得るうえで、相関エネルギーの補正は必要である。実際、 $4^2\Pi$ 状態ではMRCI 値と SA-CASSCF 値の違いが 1.07eV あり、補正の効果は大きい。

(3) 表3に、 $2-3^2\Pi$ の inner well の深さの値(eV)を示す。 $2^2\Pi$ の inner well が収容する振動準位は、SA-CASSCF 結果と FOCI 結果では 1 つ、MRCI 結果では 3 つである。FOCI 結果と比べて MRCI 結果で収容する振動準位が多い。これは、FOCI レベルからさらに second-order 配置状態関数を考慮することによる、相関エネルギー補正の効果である。

(4) 表4に、 $2-3^2\Pi$ のポテンシャル曲線の hump 極大値を与える核間距離(Å)を示す。MRCI 結果では、 $2^2\Pi$ は $R=1.771$ Å にポテンシャル極大をもつ。この核間距離は $3^2\Pi$ のポテンシャル極小の位置 $R=1.780$ Å に近い。 $3^2\Pi$ のポテンシャル極大の位置 $R=2.027$ Å は、 $4^2\Pi$ のポテンシャル極小の位置 $R=2.032$ Å に近い。ポテンシャル極大を与える核間距離の計算値は相関エネルギー補正の効果大きい。すなわち、MRCI 値は SA-CASSCF 値および FOCI 値に比べて、 $2^2\Pi$ では 0.09 Å、 $3^2\Pi$ では 0.06 Å 大きい。これらの極大の位置変化は second-order 配置状態関数を考慮したことによる補正の効果である。

表2. $X^2\Sigma^+$ からの垂直励起エネルギー(eV). $\text{SiO } X^1\Sigma^+$ の R_e (実測値[5])における値

状態	SA-CASSCF	FOCI	MRCI
$3^2\Pi$	8.88	8.08	8.78
$4^2\Pi$	10.86	9.65	9.79

表3. $2-3^2\Pi$ の inner well の深さ(eV)

状態	SA-CASSCF	FOCI	MRCI
$2^2\Pi$	0.14	0.15	0.34
$3^2\Pi$	0.52	0.77	0.54

表4. ポテンシャル曲線の極大の位置(Å)

状態	SA-CASSCF	FOCI	MRCI
$2^2\Pi$	1.686	1.684	1.771
$3^2\Pi$	1.961	1.966	2.027

【参考文献】

- [1] K.P.Huber and G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV (Van Nostrand Reinhold, 1979).
- [2] R.Cameron, T.J.Scholl, L.Zhang, R.A.Holt, and S.D.Rosner, J. Mol. Spectrosc., 169 (1995) 364.
- [3] Z.-L. Cai and J.P. François, J. molec. Spectrosc., 197 (1999) 12.
- [4] N.Honjou, Mol. Phys., 101 (2003) 131. さらに、この文献の references のなかの[3]および[9-11]。
- [5] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfeld, P.S.Bagus, B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.