

3C01 SiO⁺ の 2-4² 状態において断熱ポテンシャル曲線が著しく接近する理由の電子構造からみた説明

(大分大) 本城信光

【序】 分子の2つの電子状態が同じ対称性をもつ場合、それらの断熱ポテンシャルエネルギー曲面（以下、ポテンシャル曲面）が近づく原子核座標の領域では、非断熱遷移が高い確率で起きうる。ポテンシャル曲面が接近する理由を明らかにすることは、非断熱遷移過程の理解に有用である。

SiO⁺分子イオンのMRCI計算結果[1]によれば、2² と3² の間、および3² と4² の間では断熱ポテンシャル曲線が著しく接近する。2² - 3² の最小エネルギー差は核間距離 $R = 3.35 a_0$ における0.12 eV、3² - 4² のそれは $R = 3.83 a_0$ における0.04 eVとなる。これらの値は、2² や3² 状態の振動定数値と大きさが同程度という意味で、著しい接近を示す。このことは、2-4² 状態の間で非断熱遷移過程が重要なことを示唆する。

そこで、SiO⁺の2-4² 状態の断熱ポテンシャル曲線が著しく接近する理由を明らかにするため、接近の様子をエネルギーおよび電子波動関数の計算結果に基づいて調べた[1]。

【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、FO(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[2]を用いた。

【結果・考察】 (1) まず、電子状態を記述する主電子配置と、それらの間の関係を調べた。2-4² 状態のMRCI波動関数では、交差回避する電子状態のあいだで、核間距離 R の変化とともに、主電子配置が入れ替わる。それらの電子配置は(a) $5^2 6^2 2^4 3$ と(b) $5^2 6^2 7^2 2^2 3$ である。2つの主電子配置の関係から、断熱ポテンシャル曲線が接近する理由は、つぎのようになる。2² 状態の平衡核間距離 $R_e = 2.997 a_0$ では、2² 状態の主電子配置は(a)、3² と4² 状態の主電子配置は(b)である。 $R = 5.0 a_0$ での電子配置の性格は、(a)が $(0 2s)^2 (Si 3s)^2 (0 2p)^4 (Si 3p)$ 、
(b)が $(0 2s)^2 (Si 3s)^2 (0 2p)^2 (0 2p)^2 (Si 3p)$ である。
(a)は $Si^+(3s^2 3p, ^2P^o) + 0(2s^2 2p^4, ^1S)$ の解離極限に相関し、(b)は $Si^+(3s^2 3p, ^2P^o) + 0(2s^2 2p^4, ^3P)$ および $Si^+(3s^2 3p, ^2P^o) + 0(2s^2 2p^4, ^1D)$ に相関する。このことは、2-4² 状態の断熱ポテンシャル曲線の接近と交差回避が、断熱ポテンシャル曲線を適切な解離極限へ導く擬縮退効果から生じていることを示す。主電子配置の関係は断熱ポテンシャル曲線が接近する理由を説明するが、しかし、著しい接近の理由を説明しない。

(2) 次に、これら2つの電子配置に対応する配置状態関数(CSF)の間の関係を調べた。電子配置(a)にはCSFとして Φ_1 、(b)には Φ_2 、 Φ_3 、 Φ_4 がそれぞれ対応する。以下の $\Phi_1 \sim \Phi_4$ は、CSFの共通部分 $1^2 2^2 3^2 4^2 2^1 4^5 2^6 2^2$ を除く5個の価電子のスピ角運動量と軌道角運動量のcoupling schemeを表示している。

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= [(2^4)^1 + (3^2)^2]^2 \\ \Phi_2 &= [(7^2)^1 + \{(2^2)^3 + (3^2)^2\}^2]^2 \\ \Phi_3 &= [(7^2)^1 + \{(2^2)^1 + (3^2)^2\}^2]^2 \\ \Phi_4 &= [(7^2)^1 + \{(2^2)^1 + (3^2)^2\}^2]^2 \end{aligned}$$

図1に、MRCI波動関数における、それぞれのCSFの重みの核間距離 (R) 変化を示す。図1から、 $R = 3.25 - 3.45 a_0$ では Φ_1 と Φ_2 が 2^2 と 3^2 状態を主に記述するCSFであり、 $R = 3.75 - 4.05 a_0$ では Φ_1 と Φ_3 が 3^2 と 4^2 状態を主に記述するCSFであることがわかる。全電子ハミルトニアン(ただし、1電子と2電子演算子のみを含む)の行列要素は Φ_1 と Φ_2 の間、および Φ_1 と Φ_3 の間では恒等的にゼロとなる。つまり、全電子波動関数の主成分のあいだでは直接相互作用がない。このことが断熱ポテンシャル曲線の著しい接近を主に説明する。直接相互作用を表す行列要素が恒等的にゼロになる理由は、電子波動関数を調べることで、明らかになる。

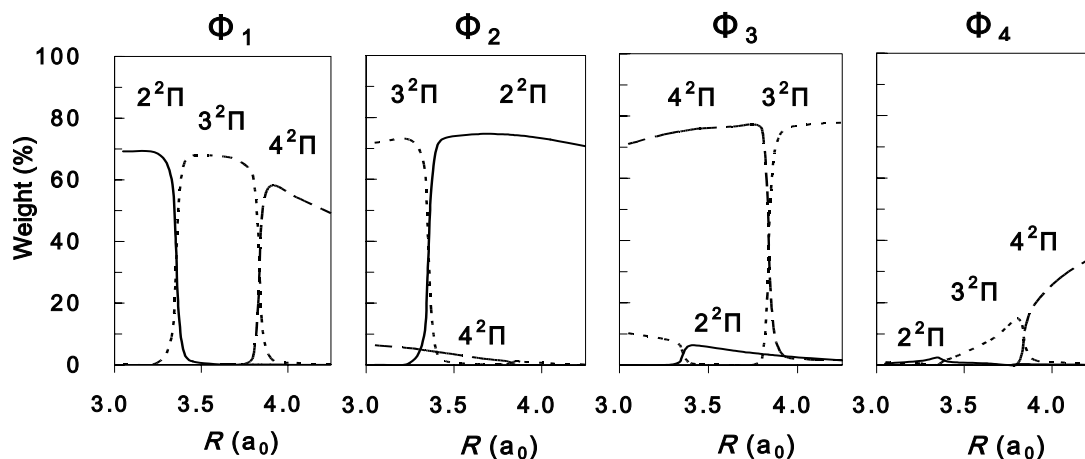


図1 . $2-4^2$ 状態のMRCI波動関数におけるCSFの重み(%)の核間距離 (R) 変化

【参考文献】 [1] N.Honjou, Mol. Phys., 101 (2003) 3063.

[2] 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.