

【序】我々は、SAC-CI 法に基づく理論精密分光の確立を目指している。これまで、垂直遷移スペクトルに関して、広範な種類のスペクトロスコピーに精密な理論分光を展開してきた[1,2]。また、エネルギー・グラジエントにより、励起状態の構造論や励起ダイナミクスにも成果を示してきた[3]。SAC-CI 法は、様々な分子構造において電子状態を高精度で記述することから、精密なポテンシャル曲面を得ることができる。本研究では、分子のイオン化状態における重要な振動モードについてポテンシャル曲面を求め、振動解析により、それらのスペクトルの精密な帰属を行った。また、イオン化状態における解離ダイナミクスについても研究し、報告する。

### (1) ハロゲン化シアン $XCN(X=F, Cl, Br, I)$ の価電子イオン化状態

ハロゲン化シアンは多重結合をもつハロゲン化物であり、特徴的な電子励起状態やイオン化状態をもつ。 $X=Br, I$  の系では、スピン軌道(SO)相互作用の効果も興味深い。近年、これらの分子の精密な実験スペクトルが報告されているが、理論的な解析は不十分である。そこで、SAC-CI 法により、これらのイオン化状態の振動スペクトルの系統的な研究を行い、定量的な帰属を行った。 $X=Br, I$  の系では SO 相互作用を計算した。イオン化状態の構造最適化を行い、ポテンシャル曲面から振動状態を計算し、振動スペクトルの帰属を行った。

【イオン化状態】ICNのイオン化スペクトルを図1に比較する。SO相互作用によって状態は分裂するが、分裂幅は $X^2\Pi$ 状態の方が $B^2\Pi$ 状態よりも大きい。これはX状態がハロゲンに局在化した軌道からのイオン化であり、B状態は分子全体に非局在化した軌道からのイオン化であることによる。この領域では強度の強い多電子過程の状態は存在しない結果も得られた。

【構造最適化および振動解析】FCN分子の $X^2\Pi$ 状態と $A^2\Sigma^+$ 状態の2次元ポテンシャル曲面( $r_{FC}$ ,  $r_{CN}$ 方向)を図2に示す。平衡構造は、基底状態に対して、X状態では $r_{CN}$ が長くなり、逆にA状態では $r_{CN}$ が短くなる。このポテンシャル面に基づく理論振動スペクトルを図3に示す。理論は、実験をよく再現しており、X状態では反対称伸縮振動( $\nu_2$ )の強度が大きく、A状態では対称伸縮振動( $\nu_1$ )が励起されることが示された。これは、イオン化状態の構造緩和と振動モードを反映している。BrCN分子のX状態は、SO相互作用による分裂と、振動スペクトルが

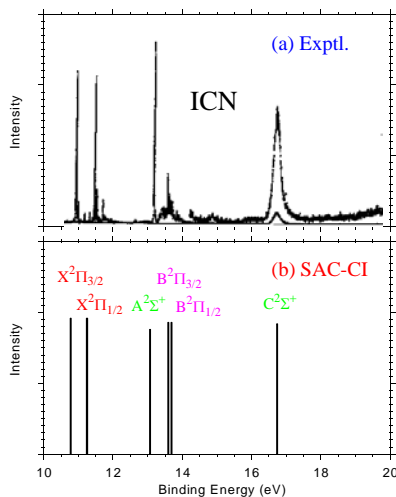


図 1. ICN のイオン化スペクトル

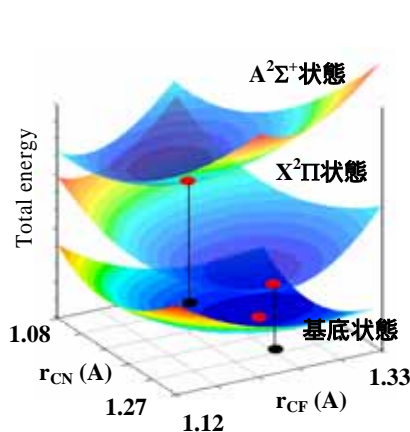


図 2. FCN の基底状態、イオン化状態(X, A 状態)のポテンシャル曲面

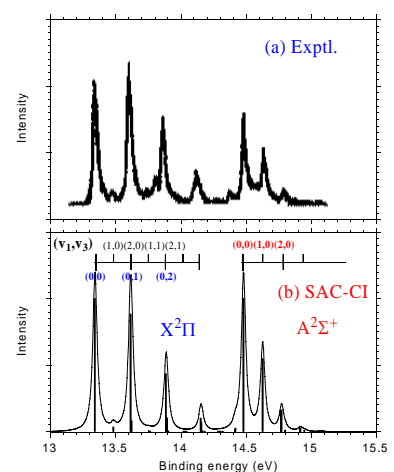


図 3. FCN の X 状態、A 状態の振動スペクトル

混在し、イオン化スペクトルは複雑になる。図 4 に、SAC-CI 法と実験の振動スペクトルを比較する。BrCN の X 状態では、反対称・対称伸縮振動ともに励起されていることがわかる。さらに、高いイオン化状態(B, C 状態)では、表 1 に示すように構造緩和が極めて大きく、bound-free の遷移も存在する。これらの状態における、イオン化による振動励起および解離ダイナミクスについて、総合的に研究した結果を報告する。

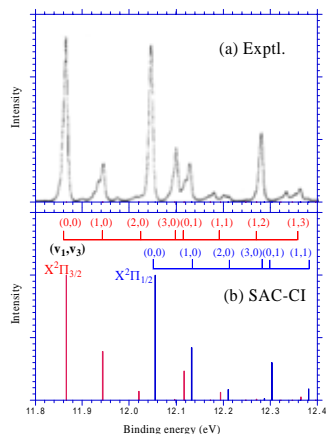


図 4. BrCN の X 状態の振動スペクトル

表 1. CICN 分子の基底状態・イオン化状態の構造と振動数

State	Method	$r_{CCI}$ (Å)	$r_{CN}$ (Å)	$\omega_1$	$\omega_3$
$X^1\Sigma^+$	SAC-CI	1.6555	1.1714	738	2261
	Exptl.	1.6310	1.1590	741	2228
$X^2\Pi$	SAC-CI	1.5899	1.2043	809	2000
	Exptl.	1.5560	1.2140	800	1960
$A^2\Sigma^+$	SAC-CI	1.6106	1.1603	789	2332
	Exptl.	1.5890	1.1480	761	2320
$B^2\Pi$	SAC-CI	1.7650	1.1926	-	-
$C^2\Sigma^+$	SAC-CI	1.8064	1.1619	-	-

## (2) COおよびN<sub>2</sub>のサテライト状態

多重結合をもつ分子の低いサテライト状態には、振動スペクトルが観測される。COおよびN<sub>2</sub>分子では、22eV付近からサテライト状態が存在するが、これらの状態のいくつかは、理論的な解析がなされていない。SAC-CI法により、精密なポテンシャル曲線を求め、振動解析を行った。図 5,6 に理論と実験のスペクトルを比較する。SAC-CI法は、二電子過程の状態のポテンシャル曲線についても精密に記述していることがわかる。

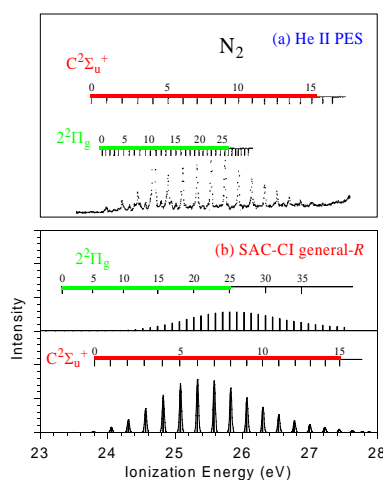
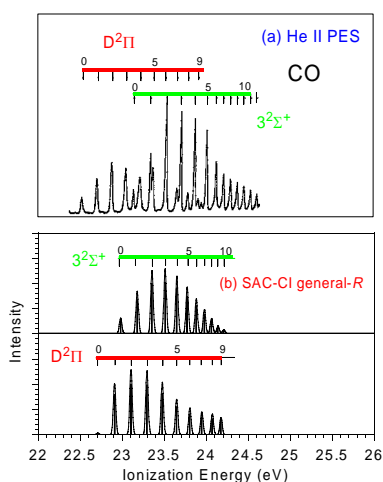


図 5. CO のサテライト状態の振動スペクトル 図 6. N<sub>2</sub> のサテライト状態の振動スペクトル

このように、SAC-CI 法により、様々な状態の構造緩和や振動スペクトルを精密に研究することが可能である。発表では、いくつかの分子の振動スペクトルやイオン化状態のダイナミクスに応用した成果を報告する。

[1] H. Nakatsuji, Acta Chim. Hungarica, Models in Chemistry 129, 719 (1992).

[2] H. Nakatsuji, Computational Chemistry-Review of Current Trends, World Scientific, Singapore, 1997.

[3] M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, H. Nakatsuji, Reviews in Modern Quantum Chemistry, World Scientific, Singapore, 2002.