

4P099 スピン軌道相互作用を考慮した CI 計算による BiH 分子のポテンシャル曲線とその解離ダイナミクス

(九大院総理工¹・北大院理²) 柴崎昭宏¹, 山本典史¹, 野呂武司², 三好永作¹

【序論】

Bi 原子 (原子番号 83) が大きなスピン軌道効果を持ち、かつ、開殻電子構造 $6s^2 6p^3$ をしていることから、BiH 分子は水素化物の中で最も複雑な励起状態を持つ分子となっている。BiH 分子の $B \rightarrow X$, $B \rightarrow A$, $E \rightarrow X$ などの遷移についての分光実験は古くから行われており、その中で $E0^+$ 状態が前期解離を起こしていることが Khan&Khan の実験により明らかとなっている[1]。BiH 分子の基底状態については、これまで、相対論的有效内殻ポテンシャル(RECP)法とスピン軌道相互作用の取り扱いのテスト計算として多くの計算がなされてきている。また、BiH 分子の低い励起状態については、Balasubramanian[2]と Alekseyev ら[3]によって Chrischansen らの RECP[4,5]を使った計算がある。BiH 分子の基底状態および低い励起状態に対して、最近開発したモデル内殻ポテンシャル(MCP)[6]および電子相関用の基底函数[7]の有用性をテストするためにそれらを使って、スピン軌道相互作用を考慮した CI 計算を行ったので、その計算の結果と $E0^+$ 状態の解離ダイナミクスを報告する。

【計算方法】

Bi 原子については最近開発した $5d$, $6s$, $6p$ 電子をあらわに考慮した MCP[6]および電子相関用の軌道[7]を使い、また、H 原子の s 軌道は cc-pVTZ (311)に電子相関用の軌道[8]を加えた。使用した基底函数は次のようなものである。

$$\text{Bi: } (9s8p7d)/[4s4p1d] + (3d3f)/[2d1f]$$

$$\text{H: } (5s)/[3s] + (3p2d)/[2p1d]$$

スピン軌道相互作用の扱いは Seijo によって求められた Wood-Boring タイプの次のスピン軌道項[9]を使って計算する。MCP では原子価軌道に節を持っているが、原子核付近の振舞いが必ずしも正確ではないので、スケール因子 λ_{nl} を導入して MCP で得られるスピン軌道項が Wood-Boring による数値解と一致するようにスケール因子を決めた。

$$\lambda_{5d} = 1.1748, \lambda_{6p} = 3.3187$$

6 電子 5 軌道の完全活性空間からの 1,2 電子励起を考慮した Second Order CI (SOC)計算を行った。計算は MOLCAS および COLUMBUS を使って行った。さらに、 $E0^+$ 状態に対して、DVR(Discrete Variable Representation)法による振動解析を行った。

【結果と議論】

計算で得られた BiH 分子の $X0^+$ 状態 (基底状態) と $E0^+$ 状態のポテンシャル曲線、さらに、Franck-Condon 領域に比較的大きな強度を持つエネルギー固有値を図 1 に示す。また、図 2 は $X0^+$ 状態から遷移する $E0^+$ 状態の振電スペクトルである。表のスペクトル定数から、今回の MCP による計算は、RECP による計算よりも、比較的に実験に近い値を示していることが分かった。さらに、図 2 で、 $E0^+$ 状態の量子数が上がるにつれて、束縛成分のスペクトルが広がっていることが分かる。この結果は、不確定性原理によって、束縛状態にとどまる寿命が縮んでいくことを示していて、実験で得られた $E0^+$ 状態での前期解離の描像[10]を再現するものとなっている。当日は、時間依存の Schrödinger 方程式を解いて、波束の時間発展を調べた結

果を報告し、 $E0^+$ 状態での前期解離の描像をより詳しく捉える。

表 1. スピン軌道相互作用を考慮したスペクトル定数

state	$r_e(\text{Å})$			$T_e(\text{cm}^{-1})$			$\nu_e(\text{cm}^{-1})$			$D_e(\text{eV})$	
	calc.		expt.	calc.		expt.	calc.		expt.	calc.	expt.
	RECP	MCP		RECP	MCP		RECP	MCP		MCP	
X_10^+	1.867	1.811	1.805	0	0	0	1632	1746	1699.5	2.30	2.90
			1.8087								
X_21	1.854	1.803	1.791	4303	4006	4917	1618	1780	1669		
$a2$	1.855	1.800		11906	10335		1719	1791			
$B0^+$	1.851	1.794	1.7795	22496	20713	21263	1620	1798	1643		
$E0^+$	2.283	2.272	2.1772	33364	33997	32940	1215	1395	1106		
$0^+(\text{ })$	2.669	2.636		35575	35991		2169	2074			
$0^+(\text{ })$	2.271	2.301		43395	42216		1528	2065			
$2(\text{ })$	2.521	2.542		24100	25158		1013	1100			
$1(\text{III})$	2.823	2.751		26735	27571		559	572			

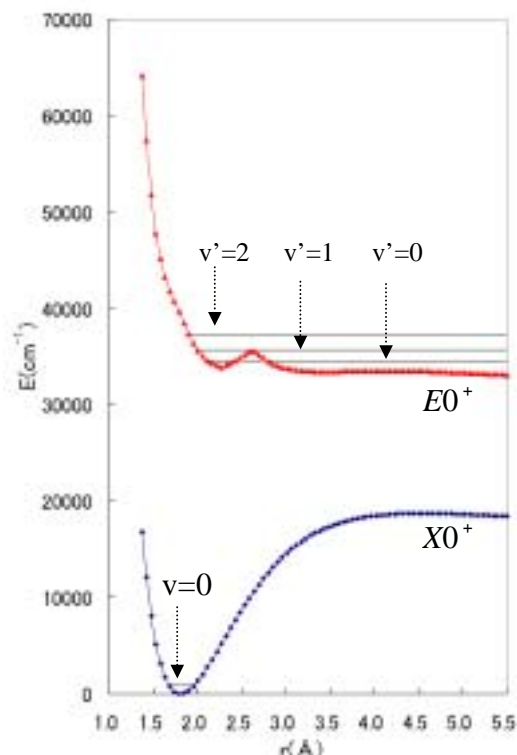


図1: BiHの $X0^+$ 状態と $E0^+$ 状態のポテンシャルとエネルギー固有値

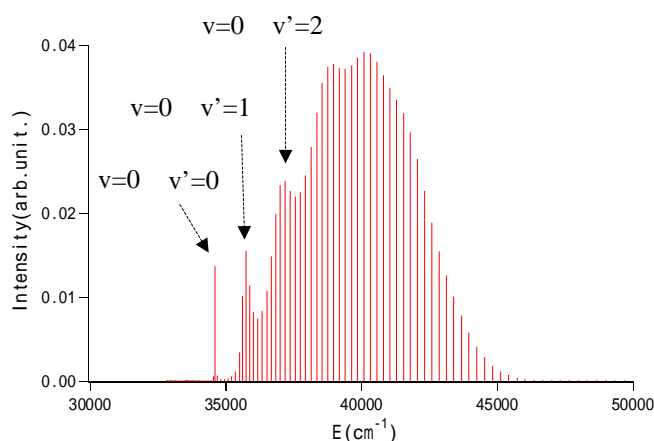


図2: $E0^+$ 状態の振電スペクトル

【参考文献】

[1] M. A. Khan and Z. M. Khan, *Proc. Phys. Soc. London* **88**, 211 (1966).
 [2] K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 201 (1985).
 K. Balasubramanian, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 258 (1986).
 [3] A. B. Alekseyev, R. J. Buenker, H.-P. Liebermann, and G. Hirsh, *J. Chem. Phys.* **100**, 2989 (1994).
 [4] P. A. Christiansen, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 145 (1984).
 [5] R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atahroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, 6654 (1990).
 [6] E. Miyoshi, Y. Sakai, K. Tanaka, and M. Masamura, *THEOCHEM* **451**, 73 (1998).
 [7] T. Noro, M. Sekiya, Y. Osanai, E. Miyoshi, and T. Koga, *J. Chem. Phys.* **119**, in press (2003).
 [8] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **109**, 85 (2003).
 [9] L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
 [10] B. Lindgren and Ch. Nilsson *J. Chem. Phys.* **55**, 407 (1975).