

3P075 CS⁺ X、A、B、C電子状態における分子振動の理論解析

(大分大) 本城信光

【序】 CS分子(X¹⁺)の光電子スペクトル実験は1972年に報告がある[1,2]。Frostら[2]は観測した4つのバンドをCS⁺分子イオンのX²⁺、A²⁺、B²⁺、C²⁺電子状態への遷移に帰属した。4つのバンドとも振動構造を持ち、これら4電子状態の分子振動の解析は観測スペクトルの説明に役立つと考えられる。

なかでもC³⁺の振動解析はポテンシャル曲線の交差回避と光電子スペクトルとの関係を調べるうえで興味深い。我々の配置間相互作用(CI)計算結果によれば、C³⁺の断熱ポテンシャル曲線(PEC)は少なくとも2つのポテンシャル井戸をもつ。そのうち内側の井戸の極小はB²⁺のPECとの交差回避で生じ、井戸の極大は4²⁺のPECとの交差回避で生じる。内側の井戸へはCS(X¹⁺)からの垂直イオン化遷移も起きるので、フランク・コンドン因子が大きな値をもつ振動分布を期待できる。このような交差回避が光電子スペクトルにどのように関係するかを調べるうえで、スペクトルの振動構造の解析が有効な手段となりうる。

CS⁺のX、A、B、C電子状態の分子振動の知見を理論的に得る目的で、これら4つの電子状態に対して振動準位と振動波動関数を計算した。その結果に基づき、とくにC状態への遷移に注目して、実測の光電子スペクトルの振動構造を解析した。

【方法】 CSとCS⁺電子状態のエネルギーをCI計算により核間距離 $R = 2.2 - 4.0a_0$ (1^2 は $2.5 - 4.0a_0$) で得た。CI計算にはALCHEMY II [3]を用いた。各電子状態について、CIポテンシャル関数を3次スプライン曲線で表現して、回転量子数=0での分子振動のSchrödinger方程式を数値的に解き、振動量子数 ν の振動項値 $G(\nu)$ と振動波動関数を得た。さらに、振動項値の差 $G_{\nu+1/2} = G(\nu+1) - G(\nu)$ を求め、

$G_{\nu+1/2}$ を $(\nu+1/2)$ の3次多項式で表すときの各項の係数値を最小2乗法で推定した。これらの係数値から分子振動定数値を算出した。CSとCS⁺の振動波動関数を用いてフランク・コンドン因子(FCF)を計算した。

理論的な光電子スペクトルは、CS⁺電子状態のCI波動関数に混ざるhole電子配置のうちで最大重みをもつ配置の重みとFCFとの積を求め、さらにスペクトルの波形を半値幅(FWHM)が30meVのローレンツ型曲線と仮定して算出した。

【結果・考察】 (1) 図1にCS(X¹⁺)の理論的な光電子スペクトルを示す。横軸のイオン化ポテンシャルは、X²⁺ $\nu=0$ への実測イオン化ポテンシャル(11.34eV [2])と、そこからの相対エネルギーの和を表す。X、A、B状態の理論振動

分布は実験[1,2]による振動分布をよく再現する。X, A, B 状態の振動定数。の理論値は、それぞれ 1359cm^{-1} 、 1001cm^{-1} 、 900cm^{-1} である。これらは実験値[4,5]と 19cm^{-1} 以内で一致する。

(2) Frostら[2]は光電子スペクトル第4バンドの振動構造を構成する3つのピークを $C^2\Sigma^+$ 状態への遷移に帰属した。今回の $C^3\Sigma^+$ 状態の振動解析結果は、内側の井戸が少なくとも2つの振動準位をもつことを示す。実験で観測された3つのピークのうち第1と第2ピークについては、交差回避が形成する内側の井戸の $v=0$ と1の振動準位への遷移として説明でき、Frostらの帰属を支持する。今回の結果からは第3ピークに対応する振動準位がないとはいえない。 $v=2$ 以上の準位の有無を調べるために、振動解析に用いるポテンシャル関数の核間距離範囲を広げた計算を進めている。

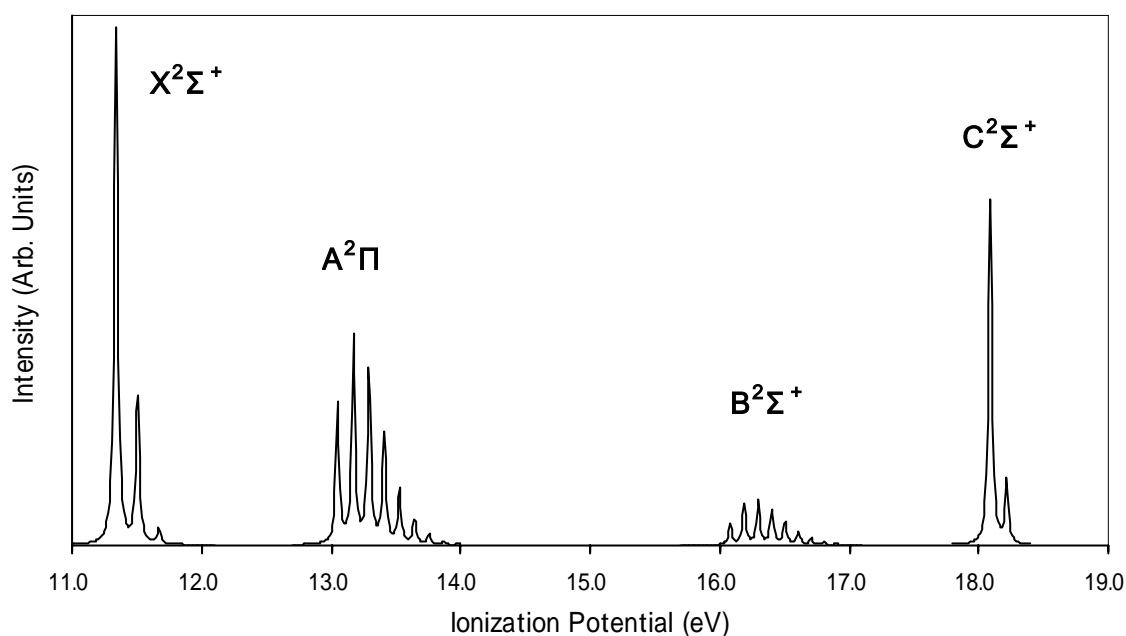


図1. $CS(X^1\Sigma^+) \rightarrow CS^+(X^2\Sigma^+, A^2\Pi, B^2\Sigma^+, C^2\Sigma^+)$ 遷移に対応する理論的な光電子スペクトル。スペクトルの半値幅(FWHM)は 30meV を仮定

- 【参考文献】 [1] N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D.J. Smith and K.J. Ross, Chem. Phys. Letters 13 (1972) 334.
 [2] D.C.Frost, S.T. Lee and C.A.McDowell, Chem. Phys.Lett. 17 (1972) 153.
 [3] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfeld, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.
 [4] Y. Liu, C. Duan, J. Liu, L. Wu, C. Xu, Y. Chen, P.A. Hamilton and P.B. Davies, J. Chem. Phys. 116 (2002) 9768.
 [5] M. Tsuji, H. Obase, M. Matsuo, M. Endoh and Y. Nishimura, Chem. Phys. 50 (1980) 195.