

3P053

CS⁺ 1-5² + と 1-3² 電子状態のエネルギーと 電子構造の理論的研究

(大分大) 本城信光

【序】 CS分子(X¹ + 状態)のHeI光電子スペクトルにはCS⁺電子状態への遷移に対応する4つのバンドが観測された[1,2]。Frostら[2]は観測した4バンドをそれぞれX² +、A²、B² +、C² + 状態への遷移に帰属した。CS⁺の電子状態の性格付けや、実験スペクトルの説明に、理論計算で得られるポテンシャルエネルギー曲線(PEC)と電子構造のデータは役立つ。そこでCS⁺の1-5² + と 1-3² 電子状態のPECと電子波動関数を非経験的MRCI(multi-reference configuration interaction)法で計算した[3]。得たPECから分光定数を計算し、実験値と比較した。さらに、光電子スペクトルの第3バンドと第4バンドの強度比をMRCI波動関数から見積もって実験値と比較し、強度比の理論値と実験値のくいちがいの理由を考察した[3]。

【方法】 MRCI計算によりCS⁺電子状態のポテンシャルエネルギー曲線(MRCI-PEC)を核間距離範囲2.5a₀ - 3.7a₀で得た[3]。束縛状態の分光定数の理論値はMRCI-PECを3次多項式の曲線で近似して求めた。光イオン化遷移の理論強度比は、始状態をCS X¹ +の主電子配置に対応する単一Slater行列式で記述、CS⁺終状態をMRCI波動関数で記述して、sudden近似のもとで見積もった。MRCI計算にはALCHEMY II [4]を用いた。

【結果・考察】 (1) MRCI結果ではX¹ 2⁺、A¹ 2⁺、B² 2⁺、C³ 2⁺、4² +、3² は束縛状態である。X、A、B状態の分光定数(項値 T_e、振動数 ν_e、平衡核間距離 R_e)のMRCI値は実験値とよく一致する[3]。表1にC状態の分光定数のMRCI値と実験値[2]、および実験では未知の4² + と3² 状態のMRCI値を示す。

(2) Jonathanら[1]はCSのHeI光電子スペクトルを観測し、第3バンドと第4バンドの強度比を1.5:1と報告した。MRCI結果によれば、第3バンドにはB² 2⁺状態への遷移、第4バンドにはC³ 2⁺状態への遷移が対応する。2² + 状態への光イ

オン化遷移と $3^2 \Sigma^+$ 状態へのその強度比を、sudden近似のもとで、 $2^2 \Sigma^+$ 状態のMRCI波動関数のなかの $6 \Sigma^+$ ホール電子配置(中性分子の基底電子状態の主電子配置からみた1電子脱離電子配置のひとつ)の重みと $3^2 \Sigma^+$ 状態のそれとの比として見積もると0.45:1となる。第3バンドより第4バンドの強度が大きいという強度の順番は、これまでの理論結果と同じである。しかし、実験とは一致しない。

強度の順番が理論値と実験値との間でくいちがう理由の一つは、光イオン化断面積の大きさが一般には脱出電子の運動エネルギーに依存するにもかかわらず、今回の見積もりに使うsudden近似ではこの依存性を考慮に入れないことにある。

(3) $2^2 \Sigma^+$ と $3^2 \Sigma^+$ 状態のMRCI-PEC間の最小エネルギー差は0.14eVである。この接近は2つの $2^2 \Sigma^+$ 状態の間で非断熱遷移が重要なことを示唆する。

表1. $CS^+ C 3^2 \Sigma^+, 4^2 \Sigma^+, 3^2 \Pi$ 状態の分光定数

状態	T_e / cm^{-1}		$\omega_e / \text{cm}^{-1}$		$R_e / \text{\AA}$	
	MRCI	実験 [2]	MRCI	実験 [2]	MRCI	実験
$C 3^2 \Sigma^+$	54370	54120	1119	1055	1.576	-
$4^2 \Sigma^+$	64500	-	1345	-	1.751	-
$3^2 \Pi$	48370	-	1497	-	1.685	-

【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] N.Honjou, Chem. Phys. 324 (2006) 413-419.
- [4] 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.