

SiCN/NCの電子状態と振動準位

(新潟大理¹, 九州大情報セ²) ○徳江郁雄¹, 南部伸孝²

【序】 金属シアン化合物(MCN/NC)の電子状態は、Mがアルカリ金属やアルカリ土類金属ではほぼイオン結合100%で説明されるが、価数が増えるに従い共有結合性が増し、3価以上では特に励起状態が複雑になると予想される。これらの電子状態を明らかにする目的で、我々は既にAINC/CN系の電子遷移の理論スペクトルを報告した[1]。4価金属であるSiCN/NC系は星間分子として注目され、基底状態については振動回転構造を含めて、実験的理論的な研究がいくつか報告されているが、電子励起状態については殆ど解っていない[2]。そこで、我々は光吸収・ケイ光スペクトルや異性化反応 $\text{SiCN} \leftrightarrow \text{SiNC}$ を調べる目的で、 ${}^2\Pi$ 状態の他に、 ${}^2\Sigma^-$ 、 ${}^2\Delta$ 状態を含めて3次元的なポテンシャルエネルギー曲面(PES)と遷移モーメント曲面を決定し、それらのPES上で振動状態を求めた。また、4重項状態も考慮した。この講演では、これらの途中経過について報告する。

【計算】 電子状態の計算は、avtz基底関数を用いてCAS/MRCI法により、molproプログラムを使用した。分子構造はJacobi座標(CNの距離 r 、CNの重心とSiの距離 R 、 r と R のなす角 θ)を用い、 C_s 対称性の下で2100点の原子配置について電子エネルギーを求め、Davidsonの補正を加えて、内捜法により ${}^2\Pi(A', A'')$ 、 ${}^2\Delta(A', A'')$ 、 ${}^2\Sigma^-$ の5個の状態について3D-PESを得た。縮約した配置数は A' で800-1700M、 A'' で700-1600Mであり、計算時間は岡崎RCCSのTX7, SX7で1点当たり8~14時間を要した。これらのPESについて、60準位の量子振動状態を求めて帰属した。

【結果と考察】 基底状態 ${}^2\Pi(A', A'')$ のPESおよび振動状態については既に報告している[3]ので、簡単に述べるに止めるが、基底状態の最安定構造はSiCN直線($r = 117.6$, $R = 249.6$ pm)で、SiNC直線($r = 119.6$, $R = 230.8$ pm)は0.10 eV高い。またRenner-Teller分裂のため、直線付近では A'' が低いが、 $\theta = 90^\circ$ 付近では交差して A' が低くなる。

次に、 $2-2A''$ 状態のPESをFig.1に示す。最安定構造は $r = 0.14$, $R = 0.18$ nm, $\theta = 108^\circ$ 付近にあるが、SiCN直線($r = 0.12$, $R = 0.25$ nm, $\theta = 0^\circ$)の極小もエネルギーが接近して

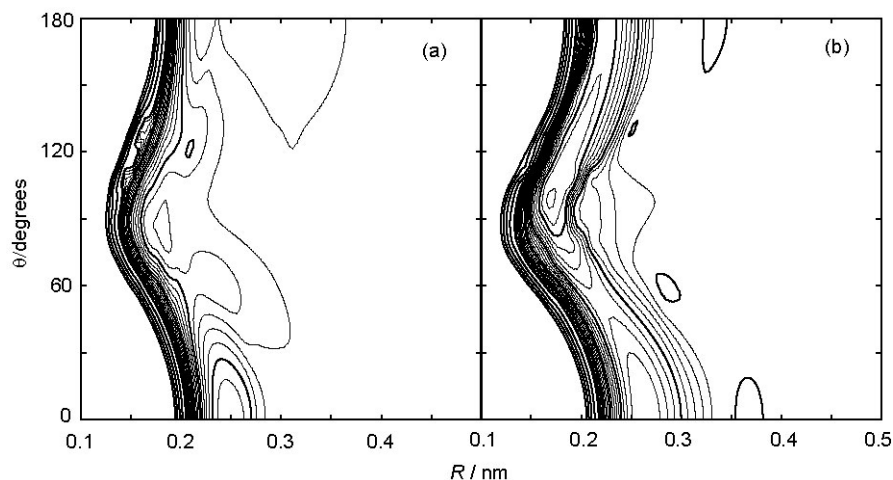


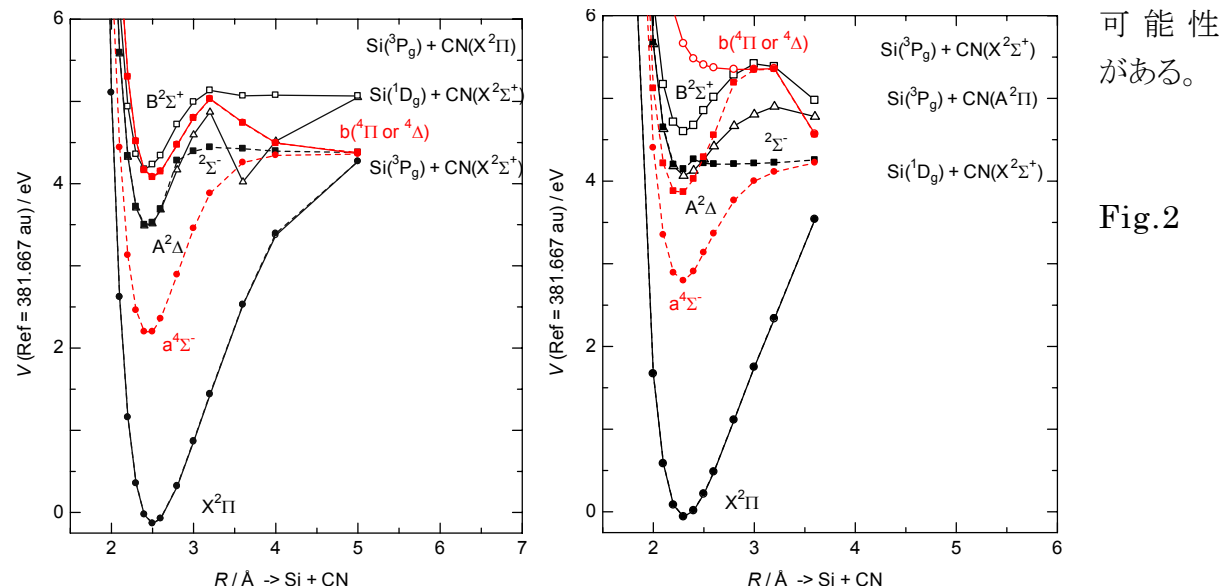
Fig.1: 2nd- $2A''$ 状態の2次元PES;(a) $r = 0.12$ nm固定、(b) $r = 0.14$ nm固定、 $\theta = 0^\circ$ はSiCN直線、 $\theta = 180^\circ$ はSiNC直線。

いる (0.04 eV)。右表に $2^{-2}A''$ 状態の振動準位を示す(v_1 は r 伸縮、 v_2 は変角、 v_3 は R 伸縮)。振動基底準位はSiCN直線であり、十分高いエネルギーまでローカルモードであるが、最安定構造のT-shape配置とSiNC直線のエネルギー差が小さくバリアーが無いので、T-shapeの変角振動は $(0, v_2 \geq 6, 0)$ 準位でSiNCの振動基底準位と結合している。

次に、 $2^{-2}A'$ 状態では、 $r = 0.13$ nmで、($R = 0.20$ nm、 $\theta = 54^\circ$)および($R = 0.20$ nm、 $\theta = 134^\circ$)付近に深い井戸があり、SiCN直線構造は極小より1 eV程度高くなっている。 $3^{-2}A'$ 状態では、PESがさらに複雑になっている様に見える。これらの状態のPESは信頼性に若干疑問があるので、振動解析はいまのところ行っていない。

いままで、2重項のみについて述べてきたが、4重項を含めて計算を行ったところ、 $4\Sigma^-$ の状態が非常に低い位置にあることが解った。Fig.2はSiCN直線(左)とSiNC直線(右)に固定し、 $r = 0.12$ nm一定でのSi + CNへの解離ポテンシャルである。黒の実線が $2A'$ 、黒の破線が $2A''$ 、赤の実線が $4A'$ 、赤の破線が $4A''$ を示す。いま、全領域($r = 0.07-0.18$ nm, $R = 0.1-0.5$ nm, $\theta = 0-180^\circ$)で2重項と4重項のエネルギーを同時計算しており、未だ予備的であるが、 $4\Sigma^-$ 状態が全体的に低い位置にあることは解ってきた。4重項のPESを高い精度で計算することは計算時間の問題で困難であるが、励起状態の解離や再結合には4重項状態が絡むinhomogeneousな過程が重要になる

G/cm ⁻¹	SiCN	T-shape	SiNC
0	(000)		
388		(000)	
592	(020)		
596		(010)	
634	(001)		
810		(020)	
1027		(030)	
1172	(040)		
1223	(021)		
1240		(040)	
1274	(002)		
1442		(050)	
1620		(060)	(000)



可能性
がある。

Fig.2

【参考文献】 [1] I. Tokue & S. Nanbu, JCP 124, 224301-10 (2006). [2] J. R. Flores, CP 310, 303 (2005). [3] 徳江、南部、化学反応討論会、(岡崎、2006) 2P14.