

4P119

N_2 分子三重項リドベルク状態 $D^3\Sigma_u^+$ と $G^3\Pi_u$ の前期解離に関する理論的研究

慶應大・理工 ○櫻本 和弘、藪下 聡

【序論】 N_2 分子の三重項リドベルク状態について $D^3\Sigma_u^+$ 、 $E^3\Sigma_g^+$ 、 $G^3\Pi_u$ ¹⁾²⁾³⁾の存在が知られており、また $D^3\Sigma_u^+ - E^3\Sigma_g^+$ 状態間の回転スペクトルの半値幅は回転量子数 J に依存していることが報告されている²⁾。2005年にFujinoらは、その半値幅の J 依存性を詳細に調べるために、 $D^3\Sigma_u^+ - E^3\Sigma_g^+$ 遷移と $G^3\Pi_u - E^3\Sigma_g^+$ 遷移の回転スペクトルを観測した⁴⁾。これによりスペクトルの半値幅は、前者において $J(J+1)$ に比例して増大し、後者において $J(J+1)$ に比例して減少することが明らかになった。本研究では、Kanamoriらに従って、この現象が電子一回転相互作用による $D^3\Sigma_u^+ - G^3\Pi_u$ 状態の混合と $G^3\Pi_u$ 状態から解離性 $C'^3\Pi_u$ 状態への前期解離に帰因するとして、半値幅の理論的評価を試みた。

【理論】分子の回転が速くなると、小さな確率ながら電子は原子核の動きについていけなくなり、電子状態の混ざり合いが生じる。ここで考える $D^3\Sigma_u^+$ 、 $G^3\Pi_u$ リドベルク状態は、 N_2^+ イオンのまわりをゆるく束縛された電子(それぞれ $3p\sigma_u$ 、 $3p\pi_u$ ¹⁾)が回っているような状態であるので、核の回転によるその電子状態の混合はより顕著となる。この電子一回転相互作用はL-uncoupling operator $(1/2\mu R^2)(J^+L^- + J^-L^+)$ によって表され、混合後の電子状態は一次の摂動論によって表現される。

上で述べた現象について、 $D^3\Sigma_u^+$ 状態は混合により一部 $G^3\Pi_u$ 状態の性質を持ち、その $G^3\Pi_u$ 状態から解離性 $C'^3\Pi_u$ 状態への前期解離により半値幅を持つ。そしてその $J(J+1)$ 依存性は $D^3\Sigma_u^+$ 状態と $G^3\Pi_u$ 状態の混合の強さが $J(J+1)$ に依存するためであると考えられる。一方 $G^3\Pi_u$ 状態が一部 $D^3\Sigma_u^+$ 状態の成分を持つことにより、元々 $G^3\Pi_u$ 状態が持つ解離性 $C'^3\Pi_u$ 状態への前期解離の性質が、その混合の分だけ失われる。そしてその割合が $J(J+1)$ に依存するため、半値幅も $J(J+1)$ に依存して減少すると考えられる。

【計算方法】 N_2 分子の各電子状態のポテンシャルエネルギー曲線について、基底関数系aug-cc-pVTZにリドベルク基底関数を加えたものを用いてCOLUMBUSによりFOCI計算を行った。その結果、図1のようなポテンシャルエネルギー曲線が得られた。この結果と朱-中村理論を用いて、 $G^3\Pi_u$ から $C'^3\Pi_u$ 状態への非断熱遷移確率を求めた。また $(1/2\mu R^2)(J^+L^- + J^-L^+)$ を摂動項とし、Fermiの黄金則を用いて $D^3\Sigma_u^+ - G^3\Pi_u$ 状態間の遷移確率を求めた。これらの遷移確率をまとめたものとエネルギーの不確定関係から $D^3\Sigma_u^+(v=0,1)$ 状態と $G^3\Pi_u(v=0)$ 状態の半値幅を求めた。

【結果・考察】電子状態間の混合を考えないときの $G^3\Pi_u(v=0,1)$ の半値幅として、 $\Gamma(v=0) = 7.86 \times 10^{-5} \times J(J+1) + 0.0759 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Gamma(v=1) = 3.12 \times 10^{-3} \times J(J+1) + 6.03 \text{ cm}^{-1}$ が

得られた。また摂動項として $(1/2\mu R^2)(\mathbf{J}^+\mathbf{L}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{L}^+)$ を用いた Fermi の黄金則より $D^3\Sigma_u^+ - G^3\Pi_u$ 状態間の遷移確率を求め、 $G^3\Pi_u$ から $C^3\Pi_u$ 状態への非断熱遷移確率を考慮すると、それぞれの状態における $G^3\Pi_u(v=0,1)$ からの前期解離による半値幅が $J(J+1)$ に依存した次式のように得られた。この結果を実験値と共に図 2 に示した。

$$D^3\Sigma_u^+(v=0) \cdots \Gamma = 1.3 \times 10^{-5} \times J(J+1) \text{ cm}^{-1}$$

$$D^3\Sigma_u^+(v=1) \cdots \Gamma = 4.2 \times 10^{-5} \times J(J+1) \text{ cm}^{-1}$$

$$G^3\Pi_u(v=0) \cdots \Gamma = 7.8 \times 10^{-5} \times J(J+1) + 0.0759 \text{ cm}^{-1}$$

これより $D^3\Sigma_u^+(v=0)$ 状態と $D^3\Sigma_u^+(v=1)$ 状態について $J(J+1)$ に比例して半値幅が増大することが定性的に示せたが、定量的には実験値と比べてそれぞれ 1/2、1/5 と小さい。また $G^3\Pi_u(v=0)$ の半値幅は $J(J+1)$ に比例して減少していることが示せず、**L-uncoupling** による $D^3\Sigma_u^+$ 状態と $G^3\Pi_u$ 状態の混ざり合いが原因であると断定することは出来なかった。

さらに $G^3\Pi_u(v=0)$ 状態の半値幅が $J(J+1)$ に比例して減少している現象について、SO 相互作用を含めて理論的解析を行っている。

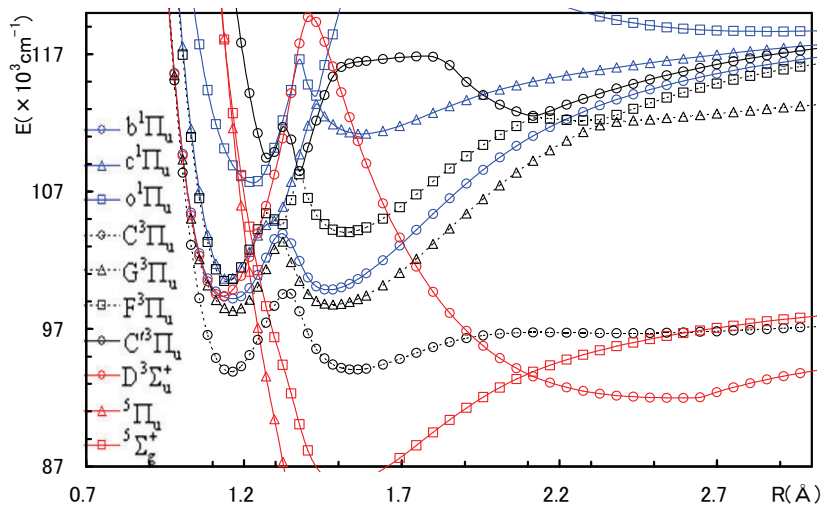


図 1 N₂ potential

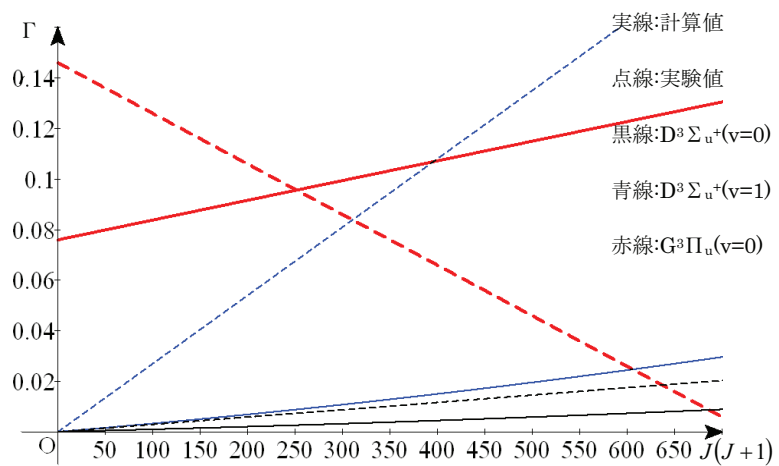


図 2 D 状態及び G 状態の半値幅

1) $D^3\Sigma_u^+ \cdots (1\pi_u)^4 (3\sigma_g) \beta p \sigma_u$ 、 $E^3\Sigma_g^+ \cdots (1\pi_u)^4 (3\sigma_g) \beta s \sigma_g$ 、 $G^3\Pi_u \cdots (1\pi_u)^4 (3\sigma_g) \beta p \pi_u$ 、 $C^3\Pi_u \cdots (1\pi_u)^3 (3\sigma_g) (1\pi_g)^2$ 。ただし $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2$ を共通して持つ。

2) H. Kanamori, S. Takashima, and K. Sakurai, *J. Chem. Phys.* **95**, 80 (1991)

3) T. Hashimoto and H. Kanamori, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, 104 (2006)

4) 亀山 文孝、藤野 泰秀、金森 英人、分子構造総合討論会、2P102 (2006)