

1P120

窒素分子三重項 Rydberg 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

慶大院理工 ○櫻本和弘・藪下聡

【序論】 N_2 分子の三重項 Rydberg 状態として $D^3\Sigma_u^+$, $E^3\Sigma_g^+$, $G^3\Pi_u$ ¹⁾⁻³⁾ が知られている。2005 年に Fujino らは、 $D^3\Sigma_u^+ - E^3\Sigma_g^+$ 遷移と $G^3\Pi_u - E^3\Sigma_g^+$ 遷移の回転スペクトルを調べ⁴⁾, $J(J+1)$ の増加とともに、前者の半値幅は増大するが、後者では逆に減少することを明らかにした。本研究では、Kanamori らに従い、この現象が電子-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、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核の動きに追従できなくなり、電子状態の混合が生じる。ここで考える $D^3\Sigma_u^+$, $G^3\Pi_u$ Rydberg 状態は、 N_2^+ イオンのまわりを、電子がそれぞれ広がって近縮退した $3p\sigma_u$, $3p\pi_u$ 軌道に入ってゆるく束縛された状態であり、2つの電子状態の混合はより顕著である。この現象により、 $D^3\Sigma_u^+$ 状態は一部 $G^3\Pi_u$ 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って半値幅が生じる。一方 $G^3\Pi_u$ 状態に一部 $D^3\Sigma_u^+$ 状態の成分が含まれることにより、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、その混合分だけ失われる。この混合の割合が $J(J+1)$ に依存するので、半値幅も $J(J+1)$ に依存すると考えられる。この電子状態の混合は、**L-uncoupling operator** ($1/2\mu R^2)(\mathbf{J}^+\mathbf{L}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{L}^+)$ により表され、混合後の電子状態は摂動論によって評価できる。

【計算】 $E^3\Sigma_g^+$ 状態から遷移した $D^3\Sigma_u^+$ (or $G^3\Pi_u$) 状態が、電子-回転相互作用により ($D^3\Sigma_u^+$ と $G^3\Pi_u$) の二成分からなる状態へと混合後、その一部である $G^3\Pi_u$ 状態が解離性 $C^3\Pi_u$ 状態へと前期解離することが原因であるという方針の下、計算を行った。

まず N_2 分子の各電子状態のポテンシャルエネルギー曲線を基底関数 **aug-cc-pVTZ** に Rydberg 基底関数を加えたものを用いて **COLUMBUS** による **SDCI** 計算で求めた (図 1)。この結果と朱・中村理論を用いて、 $C^3\Pi_u \leftarrow G^3\Pi_u (v=0,1)$ の前期解離による擬交差点を一回通過する際の非断熱遷移確率 p を求め、その遷移確率 p と振動数 ν の積により前期解離の単位時間当たりの非断熱遷移確率 (i) を求めた。また **L-uncoupling operator** を摂動項として、混合後の $G^3\Pi_u$ (or $D^3\Sigma_u^+$) 状態の存在確率を摂動論により重み $a^2(ii)$ として評価した。結果 (i), (ii) より $D^3\Sigma_u^+ \rightarrow (D^3\Sigma_u^+ \text{ mixing with } G^3\Pi_u) \rightarrow C^3\Pi_u$ の過程および $G^3\Pi_u \rightarrow (G^3\Pi_u \text{ mixing with } D^3\Sigma_u^+) \rightarrow C^3\Pi_u$ の過程による各々の単位時間当たりの崩壊確率 P を求め、単位時間当たりの崩壊確率の逆数、つまり寿命 $\tau (=1/P = 1/a^2 p \nu)$ とエネルギーの不確定性関係 $\Gamma = \hbar/\tau$ 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(表 1)。

【考察】 前述した現象について、 $D^3\Sigma_u^+ (v=0)$ は定量的に良い一致を示せたが、 $D^3\Sigma_u^+ (v=1)$ は定性的な一致のみ示すことに留まった。後者の不一致の原因として $C^3\Pi_u \leftarrow G^3\Pi_u (v=1)$ の半値幅の計算値が実験値に比べて小さいことが上げられる。このとき $C^3\Pi_u \leftarrow G^3\Pi_u (v=1)$ の半値幅の値のみ実験値を用いて計算し直すと、 $D^3\Sigma_u^+ (v=1)$ の半値幅の J 依存性は $4 \times 10^{-4} \times J(J+1) + 2.2 \times 10^{-12} \times [J(J+1)]^2 \text{ cm}^{-1}$ と

なり,改善された。また $G^3\Pi_u(v=0)$ については定性的な一致を得ることもできなかった。特にこの原因について, $G^3\Pi_u$ 状態は $^1\Pi_u$, $^5\Pi_u$ によってスピン軌道相互作用による混合を起こすことが考えられるので,その解明を試みている。

表 1 回転スペクトルの半値幅の J 依存性

	$D^3\Sigma_u^+(v=0)$	$D^3\Sigma_u^+(v=1)$	$G^3\Pi_u(v=0)$
実験値 ⁵⁾ (cm ⁻¹)	$3.0 \times 10^{-5} \times J(J+1)$	$2.7 \times 10^{-4} \times J(J+1)$	$0.146 - 2.0 \times 10^{-4} \times J(J+1)$
実験値 ⁶⁾ (cm ⁻¹)	$4.2 \times 10^{-6} + 1.0 \times 10^{-5} \times J(J+1) - 9.3 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2 + 2.2 \times 10^{-10} \times [J(J+1)]^3$	$3.7 \times 10^{-4} + 5.2 \times 10^{-4} \times J(J+1) + 7.8 \times 10^{-7} \times [J(J+1)]^2 + 1.7 \times 10^{-9} \times [J(J+1)]^3$	×
計算値(cm ⁻¹)	$9.2 \times 10^{-6} \times J(J+1) + 2.5 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2$	$3.9 \times 10^{-5} \times J(J+1) + 3.6 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2$	$0.11 + 4.0 \times 10^{-4} \times J(J+1) - 1.0 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2$

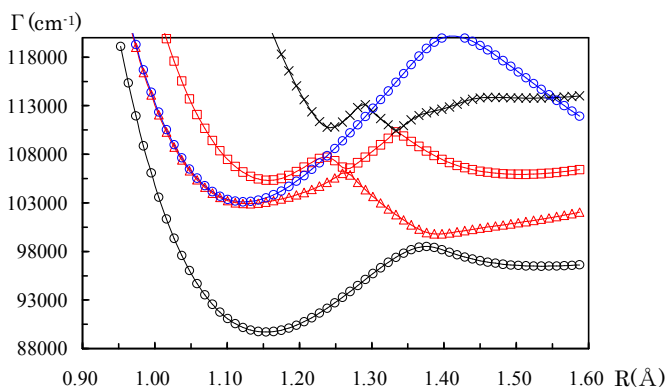


図 1 窒素分子のポテンシャルエネルギー

黒丸: $C^3\Pi_u$ 青丸: $D^3\Sigma_u^+$ 三角: $G^3\Pi_u$ 四角: $F^3\Pi_u$ バツ: $C'^3\Pi_u$

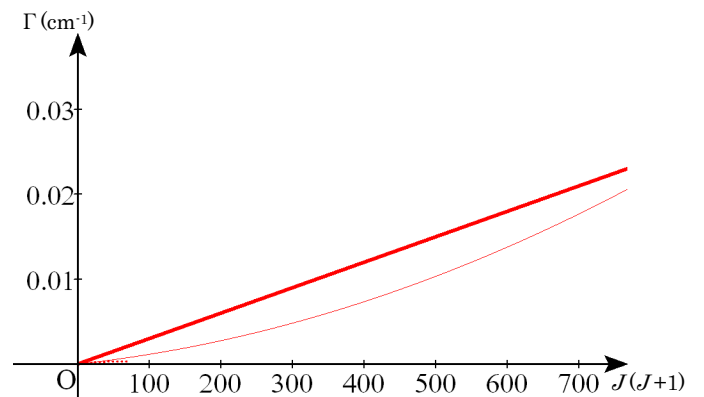


図 2 $D(v=0)$ の回転スペクトルの半値幅

太線:実験値⁵⁾ 点線:実験値⁶⁾ 細線:計算値

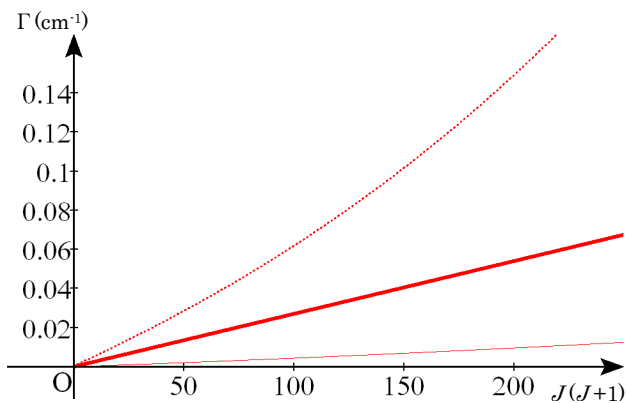


図 3 $D(v=1)$ の回転スペクトルの半値幅

太線:実験値⁵⁾ 点線:実験値⁶⁾ 細線:計算値

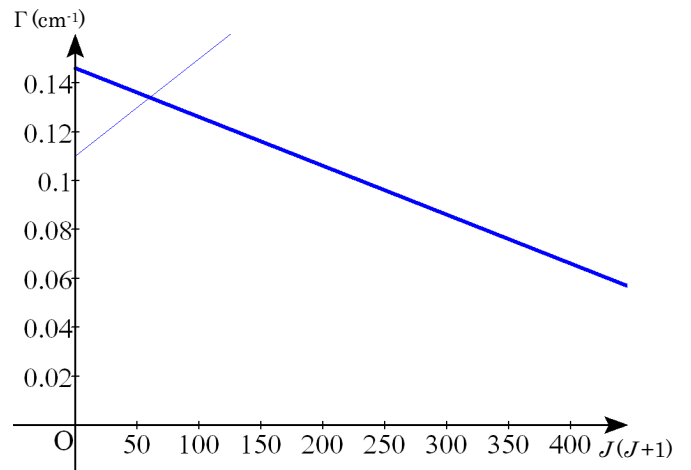


図 4 $G(v=0)$ の回転スペクトルの半値幅

太線:実験値⁵⁾ 細線:計算値

$$1) D^3\Sigma_u^+ : (1\pi_u)^4(3\sigma_g)(3p\sigma_u), E^3\Sigma_g^+ : (1\pi_u)^4(3\sigma_g)(3s\sigma_g), G^3\Pi_u : (1\pi_u)^4(3\sigma_g)(3p\pi_u),$$

$$C'^3\Pi_u : (1\pi_u)^3(3\sigma_g)(1\pi_g)^2, C^3\Pi_u : (2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^1$$

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)

5) 藤野 泰秀 東京工業大学大学院 理工学研究科 修士論文 (2006)

6) B. R. Lewis et al. *JCP*, **129**, 164306 (2008) ; *JCP*, **129**, 204303 (2008)