

A10の $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度

(大分大) 本城信光

【序】 A10分子の発光分光実験[1]では $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移は二つの電子状態の基底振動状態間(0-0バンド)だけが観測された。ほかのバンドが観測されなかった理由は明らかでない。一方、理論計算[2, 3]によれば $D^2\Sigma^+$ と $F^2\Sigma^+$ 状態の交差回避がF状態のポテンシャル極小近くでおきる。この交差回避とF-A遷移の分光強度との関係は明らかでない。理論バンド強度は未観測バンドの観測可能性の検討や、交差回避と電子遷移の分光強度との関係の解明に役立つかもしれない。今回、A10分子のX、B、D、 $F^2\Sigma^+$ 電子状態の分子振動と電子構造の非経験的計算による研究[3]を踏まえて、F-A遷移の相対バンド強度分布を理論計算により予測した。

【方法】 A10に対する配置間相互作用(CI)計算および核間距離 R の関数である電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ の計算にはALCHEMY II プログラムシステム[4]を用いた。分子振動計算は以前と同じ方法[5]を用いた。ポテンシャル関数はCI計算により得たものを使った。各電子状態に対して分子振動計算を行い、振動項値と振動波動関数を求めた。さらに二つの電子状態の電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ に関する振動始状態 v' と振動終状態 v'' との間の遷移行列要素(以下、遷移行列要素と略) $\mu_{v'v''}$ の値を得た。

【結果・考察】 (1) $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移におけるバンド強度の比(遷移行列要素 $\mu_{v'v''}$ の2乗比)について理論値の正確さを推定した。 $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移には理論値と直接比較できる実験値はないが $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 遷移にはあることから、この推定はB-X遷移の理論値と実験値の差をもとにおこなった。表1にB-X遷移のバンド強度の比の理論値と実験値[6]を示す。理論値は実験値と0.08以内で一致する。B-X遷移と同じ方法で計算したF-A遷移のバンド強度の比もこれと同じくらいの正確さと見積もった。

(2) 図1に $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の相対バンド強度分布(横軸は波長表示の遷移エネルギー(単位はnm)、縦軸は相対バンド強度)を示す。ここで相対バンド強度は、強度を計

算した $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移のバンドのうち0-0バンドの強度が最大であることから、 $v' - v''$ バンドのバンド強度と 0-0のバンド強度との比 $(\mu_{v'v''} / \mu_{00})^2$ とした。 $v' = v'' + 1$ シークエンスの1-0、2-1、3-2バンドの強度は0-0バンドのそれぞれ42%、60%、48%である。これらのバンドの観測可能性についてF-A遷移とB-X遷移の相対バンド強度と振動子強度の計算結果をもとに考察した。

(3) F状態とD状態との交差回避とF-A遷移のバンド強度分布との関係を、電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ とバンド強度の計算結果をもとに考察した。

表1. $B^2\Sigma^+$ の振動状態 v' と $X^2\Sigma^+$ の振動状態 v'' および u'' の間の遷移におけるバンド強度の比(遷移行列要素 $\mu_{v'v''}$ の2乗比 $(\mu_{v'v''} / \mu_{v'u''})^2$)

$(\mu_{v'v''} / \mu_{v'u''})^2$	理論値	実験値 [6]
$(\mu_{10} / \mu_{00})^2$	0.282	0.295(16)
$(\mu_{11} / \mu_{10})^2$	0.810	0.771(33)
$(\mu_{20} / \mu_{11})^2$	0.153	0.178(11)
$(\mu_{21} / \mu_{11})^2$	0.909	0.838(16)
$(\mu_{22} / \mu_{21})^2$	0.179	0.145(13)
$(\mu_{23} / \mu_{21})^2$	0.625	0.618(53)

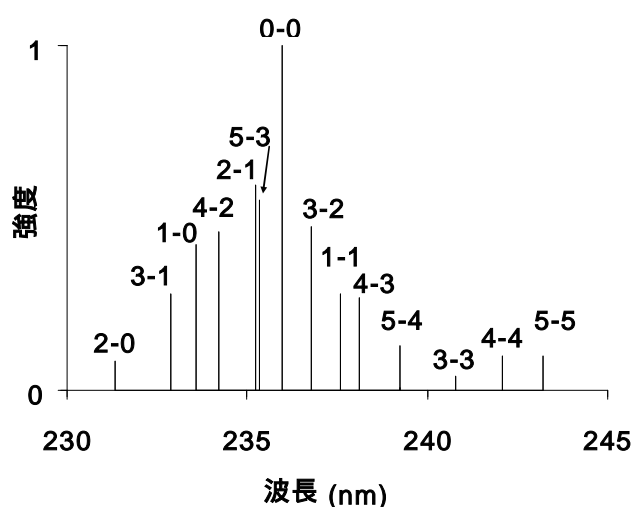


図1. $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の相対バンド強度分布: 横軸は波長表示の遷移エネルギー、縦軸は0-0とのバンド強度比 $(\mu_{v'v''} / \mu_{00})^2$

【参考文献】 [1] M. Singh, J. Phys. B 6 (1973) 521.
 [2] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud and P. Rosmus, J. Mol. Struct. (Theochem) 458 (1999) 61.
 [3] N. Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.
 [4] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfield, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.
 [5] H. Tatewaki, N. Honjou, and H. Moriyama, Chem. Phys. Lett. 404 (2005) 318; N. Honjou, Chem. Phys. 344 (2008) 128.
 [6] N. Sato, H. Ito and K. Kuchitsu, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 10.

