

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

(大分大) 本城信光

【序】 分子の電子遷移の理論バンド強度は、その分子の光子吸収・放出スペクトルの解釈や予測に有用である。また、バンド強度は始状態と終状態の電子構造とかかわる量であるから、バンド強度と電子構造の関係の知見はスペクトルの解釈に役立つはずである。

前回[1]、A10分子の $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度を、A10の非経験的計算[2]を踏まえて計算した結果を報告した。その結果では、 $F^2\Sigma^+$ 状態のポテンシャルエネルギー極小近くでおきる $F^2\Sigma^+$ と $D^2\Sigma^+$ 状態の交差回避[2, 3]の効果がF-A遷移のバンド強度に現れる。今回、 $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度を計算し、この遷移の既観測バンドについてのバンド強度からみた解釈と予測、および未観測バンドについての予測を試みた。

【方法】 核間距離 R の関数である電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ 、分子振動計算、 $\mu(R)$ に関する始状態（振動量子数 v' ）と終状態（振動量子数 v'' ）との間の遷移行列要素 $\mu_{v',v''}$ の計算には、前回[1]と同じ方法を用いた。バンド強度の計算は $v'=0-20$ と $v''=0-20$ のすべての対を対象にした。配置間相互作用計算および $\mu(R)$ の計算には ALCHEMY II プログラムシステム[4]を用いた。

【結果・考察】 (1) バンド強度比の理論値の正確さは、 $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移と同じ方法で計算した $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 遷移（バンド強度比の理論値は実験値[5]と0.08以内で一致[1]）と同じくらいと見積もった。

(2) McDonald と Innes[6]は $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 発光遷移の11バンドを観測した。これらのうち0-0バンドは、今回の計算したバンドのなかで最大の理論バンド強度を与える。既観測バンドのなかで0-1は理論バンド強度が最小である。この0-1よりもバンド強度の大きい未観測バンドはかなりの数ある。

(3) 理論バンド強度の大きさが2、3、4、8番目のバンドは、それぞれ未観測バンドの11-9、9-7、11-8、13-10である。これら未観測バンドのバンド強度は既観測バンドの0-1よりも2倍以上大きい。バンド強度の大きさが5、6、7番目は、それぞれ既観測バンドの1-1、4-3、3-2である。

(4) McDonald と Innes が観測した11バンドは、それぞれ三つのシーケンス ($v' = 0 \sim 2$ の $v' = v''$ シーケンス、 $v' = 1 \sim 5$ の $v' = v'' + 1$ シーケンス、 $v' = 0 \sim 2$ の $v' = v'' - 1$ シーケンス) のいずれかに属す。今回の理論バンド強度を用いて、既観測シーケンスとコンドン放物線の間関係を調べた。

(5) $D^2\Sigma^+$ のポテンシャル関数は二重井戸をもち、その障壁頂点は $F^2\Sigma^+$ 状態との交差回避で生じる。障壁頂点より高い準位 ($v' \geq 12$) と $A^2\Pi$ 準位との間の遷移である 13-10 のバンド強度や、障壁頂点より低い準位と $A^2\Pi$ 準位との間の遷移である 9-7、11-8、11-9 のバンド強度には、電子遷移モーメントが核間距離の変化にともなって変動する効果が現れる。これらを含めたD-A遷移のバンドのバンド強度と、 $F^2\Sigma^+$ と $D^2\Sigma^+$ 状態の交差回避との関係を、F-A遷移の場合を踏まえて考察する。

【参考文献】 [1] 本城信光, 第4回分子科学討論会, 3P110 (2010).

[2] N.Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.

[3] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud and P. Rosmus, J. Mol. Struct. (Theochem) 458 (1999) 61.

[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.

[5] N.Sato, H.Ito and K.Kuchitsu, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 10.

[6] J.K.McDonald and K.K.Innes, J. Mol. Spectry. 32 (1969) 501.