

## AIOの $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移のバンド強度における フランク-コンドン因子化の破れ

(大分大) 本城信光

【序】 フランク-コンドン因子はバンド(分子の電子スペクトルの振動構造を構成する要素であり、回転線の集まりからなる)の相対強度の説明に使われる。分子の電子遷移のバンド強度を表す式はコンドン近似を用いるとフランク-コンドン因子に比例する。このフランク-コンドン因子化はコンドン近似における仮定——電子遷移モーメントの核座標への依存性は無視できる——が妥当なことを前提としている。

AIO分子の $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移のバンド強度に対する非経験的計算の結果[1]によると、この遷移の電子遷移モーメントは核間距離の変化にともなって大きく変動する。 $F^2\Sigma^+$ 状態と $A^2\Pi$ 状態それぞれの振動量子数の範囲を以前[1,2]よりも広げてバンド強度とフランク-コンドン因子を計算し、その結果を用いてフランク-コンドン因子化の妥当性を調べた。

【方法】 分子振動計算、振動波動関数の重なり積分の計算、核間距離 $R$ の関数である電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ 、および $\mu(R)$ に関する $F^2\Sigma^+$ 状態(振動量子数 $v'$ )と $A^2\Pi$ 状態(振動量子数 $v''$ )との間の遷移行列要素の計算には、以前[1,2]と同じ方法を用いた。配置間相互作用計算[1,3]と $\mu(R)$ 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)  $F^2\Sigma^+ v' - A^2\Pi v''$  遷移に対するフランク-コンドン因子(FCF)の結果を図1(a)に、バンド強度(au)の結果を図1(b)に示す。円の面積は値の大きさを表す。

FCFの分布には、0-0バンドを挟んで、 $v''$ -プログレッションの $v' \geq v''$ 域と $v' < v''$ 域のそれぞれにあるFCF極大(ただし0-0バンドの10%以上のFCF)を与えるバンドの連なりとして、コンドン放物線がある(図1(a))。バンド強度の分布の場合、 $v' < v''$ 域の $v'=3-16$ にはバンド強度極大(ただし0-0バンドの10%以上のバンド強度)を与えるバンドの連なりはない(図1(b))。

$v'=5-16$ の各 $v''$ -プログレッションにある $v' \geq v''$ 域のFCF極大バンドに対する $v' < v''$ 域のその相対強度は、相対FCFのほうが相対バンド強度より10倍以上大きい。

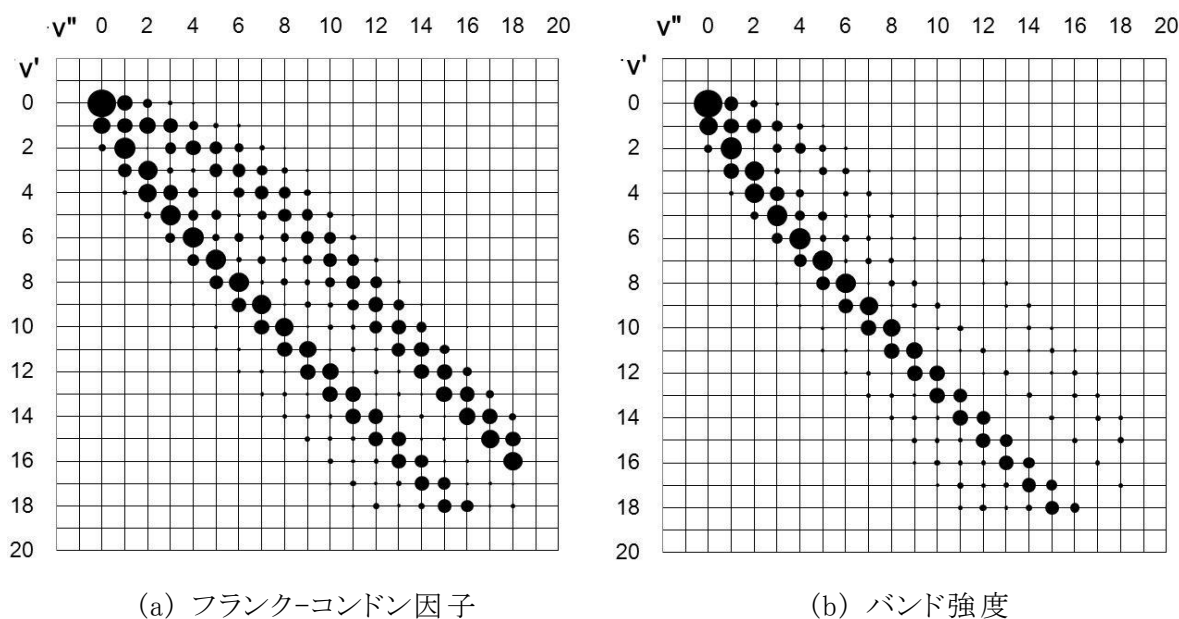


図1.  $F^2\Sigma^+ - v' - A^2\Pi - v''$  遷移の強度分布。円の面積は値の大きさを表す

(2)  $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移の  $v' = 1-16$  の  $v''$ -プログレッションでは、 $v' \geq v''$  域にあるFCF極大を与えるバンドのほとんどがバンド強度の極大も与える。一方、 $v' < v''$  域にあるFCF極大バンドの多くがバンド強度の極大を与えない。バンド強度がフランク-コンドン因子に比例するとする因子化の近似は、多くの  $v''$ -プログレッションの  $v' < v''$  域で、強度極大を与えるバンドの説明には妥当でない。

(3) 電子遷移モーメントの核間距離依存性を無視できるとする仮定が妥当でなければフランク-コンドン因子化の近似は成り立たない。電子遷移モーメントのふるまいが遷移行列要素に及ぼす効果を、核間距離の区間による遷移行列要素への寄与のちがいにも注目して調べ、フランク-コンドン因子化の近似を成り立たなくさせる仕組みを考察する。

【参考文献】 [1] N.Honjou, Computational and Theoretical Chemistry 978 (2011) 138.

[2] 本城信光, 第4回分子科学討論会, 3P110 (2010).

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

[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.