

1P087

**AIOの $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度分布における
電子遷移モーメントの R 依存効果**

(無所属) ○本城信光

**R dependence effect of electronic transition moment on theoretical
band strength distribution for $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ transition of AIO**

(no affiliation) ○Nobumitsu Honjou

【序】 AIO 分子の $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移では核間距離 R の変化にともない電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ が変動する。この変動が D—A 遷移のバンド強度分布に及ぼす影響は明らかでない。D—A 遷移のバンド強度分布における電子遷移モーメントの R 依存の効果を非経験的計算の結果をもとに調べた[1]。

D—A 遷移では 11 バンドが既観測である。それらの D 状態の振動量子数は $v'=0-5$ である。我々の計算によればバンド強度の大きいほうから 10 個のバンドのうち 5 個が未観測である[1,2]。それらの v' は 8、9、11、13 のいずれかであり、 $D^2\Sigma^+$ の二重井戸のエネルギー障壁近くの準位である。このエネルギー障壁は $4.0a_0$ 付近での $F^2\Sigma^+$ との交差回避で生じる[3]。 $4.0a_0$ 付近では $\mu(R)$ は hump をもつ。電子遷移モーメントの R 依存はエネルギー障壁近くの v' に関係するバンドのバンド強度に影響を及ぼしているのかもしれない。この R 依存の効果を中心に吟味した。

【方法】 分子振動計算、振動波動関数の重なり積分の計算、電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ 、および $\mu(R)$ に関する $D^2\Sigma^+$ 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 $\mu_{v'v''}$ の計算には、以前[4,5]に用いたのと同じ方法を用いた。配置間相互作用計算と $\mu(R)$ 計算には ALCHEMY II プログラムシステム[6]を用いた。

【結果と考察】 (1) バンド強度分布における電子遷移モーメントの R 依存の効果を調べる対象として、 v'' -プログレッションの Franck-Condon 因子 (FCF) 極大を与えるバンド (以下、FCF 極大バンドと略) を選んだ。これらのバンドは FCF 分布とバンド強度分布をともに代表する。

それぞれの $v'-v$ バンドの R 依存効果の大きさは、FCF とバンド強度ともに最大の 0-0 バンドを基準にとり、比 $r_{v',v''} = \text{相対バンド強度} / \text{相対 FCF} = (S_{v',v''} / S_{00}) / (q_{v',v''} / q_{00})$ で決めた。0-0 バンドに対する $v'-v$ バンドの相対 FCF は、Condon 近似に基づいて R 依存を無視 ($\mu(R) = \text{定数}$ と仮定) したときの相対バンド強度に相当する。このことから比 $r_{v',v''}$ は、電子遷移モーメントの R 依存を考慮にいたした相対バンド強度が、それを無視したものと比べて何倍かを表す。つまり $\mu(R)$ の R 依存が相対バンド強度へ及ぼす効果の大きさを表す。

比 $r_{v',v''}$ は、 $v'=8, 9, 11-18$ の $r_{v',v''} > 1$ (< 1) の FCF 極大バンドに対して 1.276-1.559 (0.619-0.841) を与える。

(2) 比 $r_{v',v''}$ を遷移行列要素のモデル[5]を用いて分析した。このモデルでは各バンドのバンド強度決定に重要な R 域をそのバンドの R -centroid で代表する。そのうえで、バンドの遷移行列要素をそのバンドの R -centroid における電子遷移モーメント $\mu(R_{v',v''})$ と重なり積分 $\eta_{v',v''}$ の積で表す: $\mu_{v',v''}^{\text{model}} = \mu(R_{v',v''}) \times \eta_{v',v''}$ 。このモデルは 0-0 バンドを基準とする比を $r_{v',v''}^{\text{model}} = [\mu(R_{v',v''}) / \mu(R_{00})]^2$ で与える。モデルから見積もった比をもとに、バンド強度分布における電子遷移モーメントの R 依存効果の説明を試みた。

(参考文献)

- [1] N.Honjou, Comput. Theor. Chem. 1054 (2015) 1.
- [2] 本城信光, 第5回分子科学討論会, 2P117 (2011).
- [3] N.Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.
- [4] N.Honjou, Comput. Theor. Chem. 978 (2011) 138..
- [5] N.Honjou, Comput. Theor. Chem. 1027 (2014) 186.
- [6] 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.