

## I<sub>2</sub>分子のX-B間の遷移双極子モーメントと B状態の失活速度に関する理論研究

<sup>1</sup>慶大院理工

○井上 知大<sup>1</sup>, 藪下 聡<sup>1</sup>

### Theoretical study of the X-B transition dipole moment function and the decay rate for the B state of I<sub>2</sub> molecule

○Tomohiro Inoue<sup>1</sup>, Satoshi Yabushita<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Keio University, Japan

**【Abstract】** The strong visible absorption spectrum of I<sub>2</sub> molecule arises from the electronic transitions from the ground state to the A, B, and C excited states. Their theoretical transition dipole moment (TDM) functions between the X and B states by Teichteil *et al.* are in good agreement with the experimental TDM functions by Tellinghuisen near the equilibrium internuclear distance of the X state. However, they deviate significantly each other at longer internuclear distances. To investigate the origin of the difference, we have calculated the TDM functions and the radiative decay rate  $A_T$  for the B-X transition using the expression employed by Tellinghuisen. Our TDM functions almost agree with those by Teichteil *et al.*, supporting their theoretical TDM. Interestingly, these largely different theoretical and experimental TDM functions produce very similar  $\nu'$  dependence of the  $A_T$  values.

**【序】** I<sub>2</sub>分子の可視吸収スペクトルには、電子基底状態(X)から A,B,C の励起状態への電子遷移が関与している。第一原理計算によってこれら3状態への遷移双極子モーメント(TDM)を求め、Tellinghuisen らが実験値の分析から決定した TDM<sup>[1],[3]</sup>と比較したところ、平衡核間距離付近においては良い一致を示したが、長い核間距離( $R$ )領域では大きく異なった。本研究では X-B 間の TDM を計算し、その  $R$  依存性を検討した。また B 状態からの輻射失活速度を求め、Tellinghuisen の計算方法の検討を行った。

#### 【理論】

B 状態の振動量子数  $\nu'$  から X 状態への輻射失活速度( $A_T$ )は

$$A_T(\nu') = \sum_{\nu''} \frac{32\pi^3}{3\hbar} \tilde{\nu}^3 |\langle \nu' | \mu_{BX} | \nu'' \rangle|^2$$

$$\approx \frac{32\pi^3}{3\hbar} \left| \langle \nu' | V^3 \mu_{BX}(R) | \nu' \rangle \right|^2 \quad (1)$$

(ただし  $V = U_B(R) - U_X(R)$ ,  $U_X(R)$  および  $U_B(R)$  は X 状態と B 状態のポテンシャル)

と表すことができる。(1)は Tellinghuisen によって<sup>[1]</sup>  $R$ -centroid 近似の下で sum-rule として得られた表式で、実験結果を分析する際に以前から用いられてきた。

#### 【計算方法】

電子状態計算には、COLUMBUS<sup>[4]</sup>の SOCI プログラムを用いた。Christiansen ら<sup>[5]</sup>の RECP (Effective core potential)と、Peterson らによる cc-pVTZ<sup>[6]</sup>に diffuse 関数を加えた基底関数を用いた。TDM の計算には length form を用いた。I<sub>2</sub>分子の  $R$  を変化させ、ポテンシャル関数と TDM を得た。平衡核間距離付近の TDM の信頼性を確認するために、吸収断面積  $\sigma$  を計算した。また  $A_T$  の計算には (1) の表式を用いた。

## 【結果・考察】

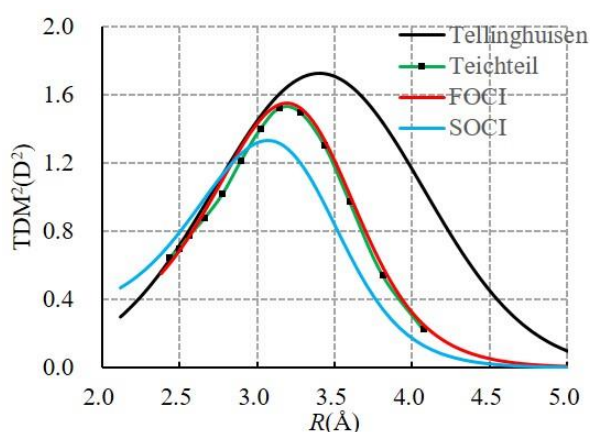


Fig. 1 Experimental (by Tellinghuisen<sup>[1]</sup>) and theoretical (by Teichteil<sup>[2]</sup>, and this work (FOCI and SOCI)) TDM functions for the X-B transition of I<sub>2</sub>.

Tellinghuisen の実験値<sup>[3]</sup>とともに示した。計算結果はピークの高さや位置が実験値と良い一致を示したため、平衡核間距離付近の TDM は信頼できると考えられる。以上より、我々は Tellinghuisen による実験分析結果と電子状態計算の TDM の違いが、 $A_T$  の分析手法に起因すると考え、その確認のために、さらに  $A_T$  を計算しその実験値との比較を行った。図 3 に本研究の  $A_T$  の計算結果と、Vigué らによる実験結果<sup>[7]</sup>および Tellinghuisen による分析結果<sup>[1]</sup>を比較した。TDM が大きく異なるにも関わらず  $A_T$  は良い一致を示したことから、注目している  $A_T$  は、含まれる TDM に鈍感であることが分かった。発表当日は、この  $A_T$  と TDM の関係についてより詳細な議論を行う。

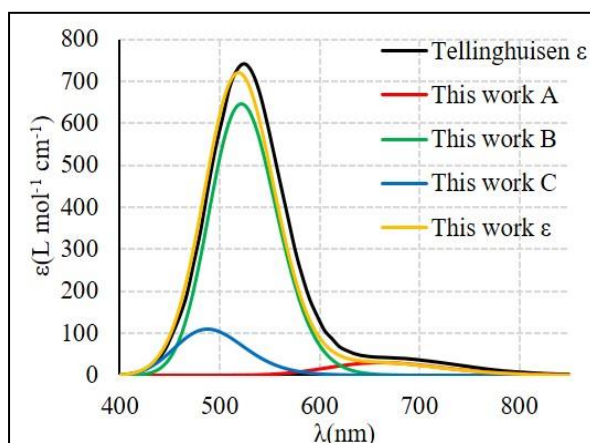


Fig. 2 Experimental (by Tellinghuisen<sup>[3]</sup>) and theoretical (this work) visible absorption spectrum of gaseous I<sub>2</sub> near room temperature (25 °C)

図 1 に得られた TDM を示した。黒線が Tellinghuisen による実験分析結果であり、緑線が Teichteil らによる多体摂動論を用いた電子状態計算の結果である。FOCI (First Order CI)と SOCI (Second Order CI)の結果を比較すると、FOCI の結果のほうが平衡核間距離(2.67 Å)付近において実験値と良い一致を示した。さらに①X-A 間および X-C 間の TDM においても同様の傾向があったこと、②電子状態計算のレベルを上げることが、必ずしも TDM の計算結果の改善につながる訳ではないこと、の 2 点から、以降の検討では FOCI の結果を用いた。特に本研究の FOCI の TDM は Teichteil らの結果とよい一致を示し、Tellinghuisen のものとは長い  $R$  で大きく異なった。

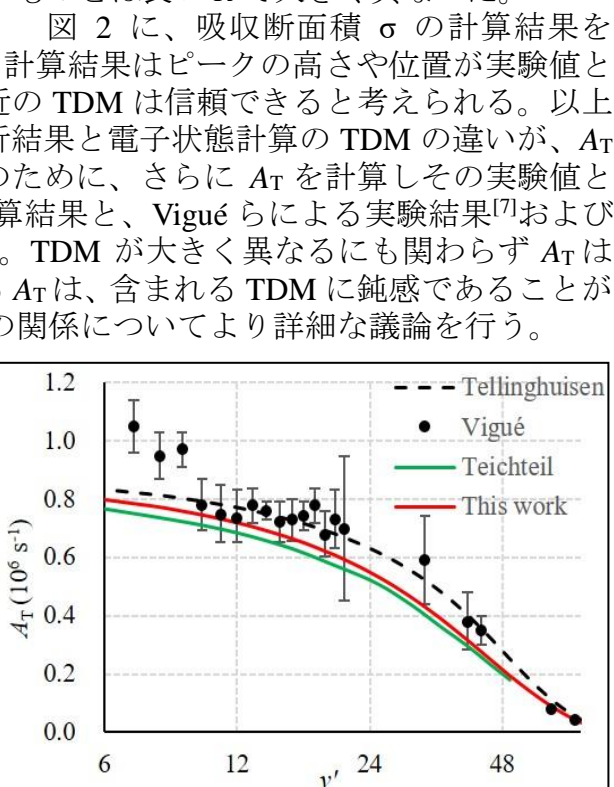


Fig. 3 Experimental (by Tellinghuisen<sup>[1]</sup>) and by Vigué<sup>[7]</sup>) and theoretical (by Teichteil<sup>[2]</sup> and this work) radiative decay rates.

## 【参考文献】

- [1] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* **134**, 084301 (2011). [2] Ch. Teichteil *et al.* *Mol. Phys.* **98**, 1973 (2000). [3] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* **135**, 054301 (2011). [4] S. Yabushita *et al.* *J. Phys. Chem. A.* **103**, 5791 (1999). [5] P. A. Christiansen *et al.* *J. Chem. Phys.* **82**, 2664 (1985). [6] K. A. Peterson *et al.* *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003). [7] J. Vigué *et al.* *J. de Phys.* **42**, 961 (1981).