

(東工大院化学)

○加藤昌弘, 兒玉健作, 村田誠, 小田切丈, 亀田幸成, 河内宣之, 旗野嘉彦

2 電子励起分子は、Born-Oppenheimer 近似と一電子平均場近似の両方が成り立ちにくくなるという点で非常に興味深い研究対象である [1]。本研究では CH_4 , NH_3 および H_2O に注目し、これら3つの分子の2電子励起状態を明らかにすることを目的とした。これらの分子は全て 10 個の電子を有し、対称性が異なっているだけである($\text{CH}_4(T_d)$, $\text{NH}_3(C_{3v})$, $\text{H}_2\text{O}(C_{2v})$)。したがってこれらの2電子励起状態間にも対称性に基づく相関があるはずであり [2]、多原子分子の2電子励起状態を研究する格好の分子である。多原子分子においては励起解離フラグメントからの可視・紫外けい光が鋭敏なプローブとなる。我々は 10-41eV の入射光子エネルギー範囲で可視・紫外けい光の波長分散スペクトルを測定し、 CH_4 , NH_3 , H_2O 分子について、それぞれ CH, NH, OH ラジカルからのけい光の放出断面積を、また全ての分子について Balmer けい光のけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として得た。一例として各分子の光励起に伴う Balmer- β けい光の放出断面積曲線を図に示す[3, 4]。

各分子のけい光放出断面積曲線には図中太い矢印 1~9 で示したようにいくつかの共鳴状態が観測された。これらはいずれもそれぞれの分子の第一イオン化ポテンシャル以上のエネルギーを持っており、超励起状態である。各超励起状態は以下の3種類に分類できる[3, 4]。

- i) outer valence 軌道電子がイオン化したイオン状態をコアとする 1 電子励起の超励起状態(状態 6)。
- ii) inner valence 軌道電子がイオン化したイオン状態をコアとする 1 電子励起の超励起状態(状態 1, 4, 9)。
- iii) 2 電子励起状態(状態 2, 3, 5)。

超励起状態 7, 8 は ii)と iii)のどちらに属するかは、明らかではない。i)が H_2O でのみ見出されるのは、 CH_4 および NH_3 において outer valence 軌道のイオン化ポテンシャル(IP)が $\text{H}(n=4)$ 生成の最低の解離極限を下回るからであろう。ii)はどの分子についても見出されているが、inner valence 軌道の IP が CH_4 , NH_3 , H_2O の順に大きくなるのに従い、ii)のエネルギーも同様に高エネルギー側へ移動しているのがわかる(状態 1→状態 4→状態 9)。

次に2電子励起状態に注目してみよう。まず CH_4 と NH_3 における2電子励起状態それぞれ(状態 2, 5)が、共通して Balmer- β けい光放出断面積曲線において大きな寄与を示していることは興味深い。振動子強度で比較すると、近傍の1電子励起の超励起状態(CH_4 の状態 1、 NH_3 の状態 4)と比べて、2倍ないし同程度の値を示している[3, 4]。これは一電子平均場近似の下での常識「2電子遷移は 1 電子遷移に比べてずっと弱い」に反しているように見える。こんどはそのエネルギーに着目しよう。 CH_4 の2電子励起状態(状態 2)と NH_3 の2電子励起状態(状態 5)のエネルギーは、ほぼ同じである。この結果は、ii)の1電子励起の超励起状態が CH_4 , NH_3 , H_2O の順に高エネルギー側に移動しているのとは対照的である(上述参照)。このことから考えると、 H_2O の状態 7,

8が2電子励起状態である可能性は大きい。inner valence 電子のIP付近にある2電子励起状態が、近傍の1電子励起の超励起状態に比べて遜色のない振動子強度を Balmer けい光において示すことは、実に興味深い。

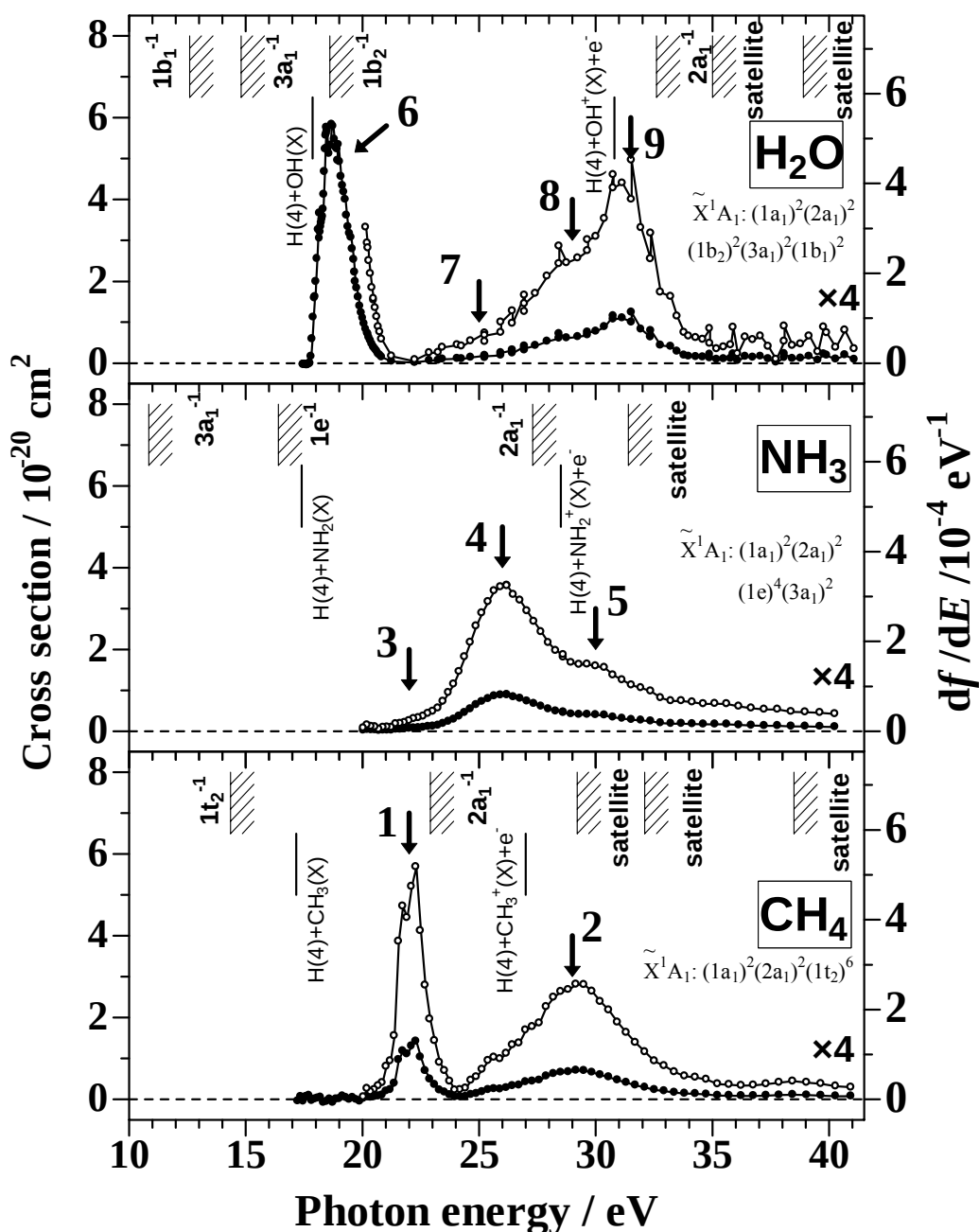


図 CH_4 [3]、 NH_3 [4]、 H_2O 分子の光励起に伴う Balmer- β ($H(n=4 \rightarrow n'=2)$)けい光放出断面積 vs. 入射光子エネルギー。右軸には、けい光放出の振動子強度分布の値も示した。太い矢印 1~9 は、その付近に超励起状態が存在することを示す。垂直のバーで $H(n=4)$ 生成の解離極限を示す。また各分子の垂直イオン化ポテンシャルも同時に示す。

- [1] N. Kouchi *et al*, *J. Phys. B* **30** (1997) 2319
 [2] N. Kouchi *et al.*, *Chem. Phys.* **67** (1982) 287
 [3] M. Kato *et al*, *J. Phys. B* **35** (2002) 4383
 [4] M. Kato *et al*, *J. Phys. B* accepted.