

H<sub>3</sub> の Rydberg 状態の量子ダイナミクス

(京大理) 田代基慶、○加藤重樹

H<sub>3</sub><sup>+</sup> イオンの解離性電子付加反応は、星間化学において最も重要な反応であるが、現在でも実験結果と理論計算の間に大きな食い違いがある。この反応では、H<sub>3</sub><sup>+</sup> イオンに電子が付着し、H<sub>3</sub> の Rydberg 状態の振動励起状態が生成し、H<sub>2</sub> + H や H + H + H に前期解離する。従って、この反応を記述するためには、Rydberg 状態間や解離状態への非断熱遷移の機構を明らかにする必要がある。H<sub>3</sub> の Rydberg 状態において、2sA<sub>1</sub>' 状態のポテンシャル面は、n = 3 以上の状態からエネルギー的に分離されており、3sA<sub>1</sub>' や 3pE' 状態から解離性の 2pE 状態への直接的な遷移速度は非常に遅いことが知られている。よって、n ≥ 3 の高い Rydberg 状態間の vibronic coupling とそれらの 2sA<sub>1</sub>' の高振動励起状態との coupling を介して前期解離する間接的な解離経路のついて考える必要がある。本研究では、2sA<sub>1</sub>' と n ≥ 3 の束縛された Rydberg 状態に対する有効ハミルトニアンを ab initio 電子状態計算に基づいて構築し、それを用いて量子ダイナミクス計算を行い、高 Rydberg 状態における vibronic coupling と前期解離過程についての考察を行った。

## 1. 理論的方法

H<sub>3</sub> の Rydberg 状態の前期解離ダイナミクスを取り扱うため、有効ハミルトニアン

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{\Delta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \frac{i}{2} \hat{\Gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

を導入した。ここで、第 1 項は H<sub>3</sub><sup>+</sup> に対するハミルトニアン、第 2 項は Rydberg 電子に対する 1 電子ハミルトニアン、第 3、第 4 項は 2sA<sub>1</sub>' 状態から 2pE' 状態への非断熱遷移ともなうレベル shift と解離巾である。このハミルトニアンの行列要素は、diabatic な基底、 $\chi_n(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  を用いて表現した。

$$\hat{H}_N(\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R}) = E_n^N \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2)$$

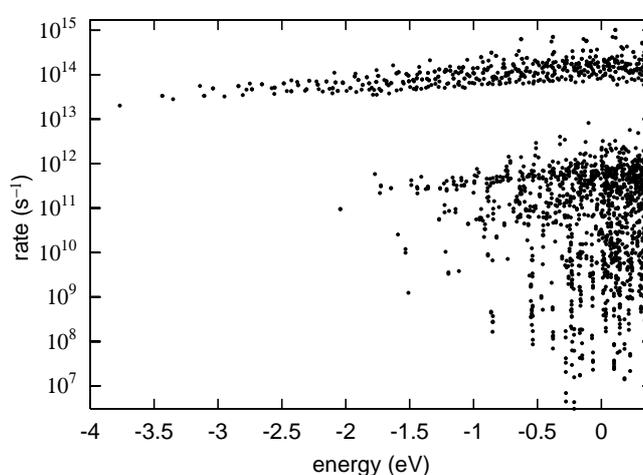
$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = E_m^e(\mathbf{R}_0)\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0). \quad (3)$$

(2) 式の原子核の運動に対する固有値と固有関数を求めるため、hyperspherical coordinate を用いた。(3) 式の Rydberg 電子に対しては、ポテンシャル項をクーロンポテンシャルと局所交換ポテンシャルの和として表し、それらに含まれるパラメータは、ab initio 電子状態計算により得られた Rydberg 状態のポテンシャル面 (量子欠損) を良く再現するように決めた。

(1) 式の、2pE' への遷移に伴う 2sA<sub>1</sub>' 状態のレベル shift と巾については、CASSCF 法により 2pE' と 2sA<sub>1</sub>' 状態間の非断熱遷移の行列要素を座標の関数として求め、Fermi の golden rule に基づいて量子ダイナミクス計算により求めた。2sA<sub>1</sub>' 状態の振動基底状態の遷移速度は  $2.0 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$  と計算されたが、これは実験値  $6 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$  と良く一致している。また、 $\Delta$ 、 $\Gamma$  の非対角要素は、対角要素の  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  であることが分かった。

## 2. 結果

(1) 式のハミルトニアンを対角化することにより、Rydberg 状態における各振動状態のエネルギー準位と寿命を求めることができる。 $n = 2 \sim 7$  の Rydberg 状態の低い振動状態の準位は、実験により得られているが、計算結果は  $100\text{cm}^{-1}$  の範囲で良く一致している。図に、1300 余りの状態のエネルギーと遷移速度を示したが、解離速度が  $10^{13}\text{s}^{-1}$  より大きな領域と  $10^{13}\text{s}^{-1}$  より小さな領域に分かれていることが分かる。前者は、 $2sA'_1$  の高振動励起状態に対応し、後者は、 $n \geq 3$  の Rydberg 状態に対応している。この領域では、遷移速度が  $10^7$  から  $10^{12}\text{s}^{-1}$  と広く分布しているが、速いものは主として  $n = 3$  の状態に属し、遅いものは  $d$  や  $f$  状態である。また、半分以上の状態が  $10\text{ ps}$  より短い寿命をもっていることが分かった。



実験により、幾つかの状態の解離寿命が求められているが、計算値と比較すると、 $4sA'_1\{00^0\}$ 、 $4sA'_1\{10^0\}$ 、 $4pE'\{01^1\}$  の状態は良く再現されているが、 $3sA'_1\{00^0\}$ 、 $5sA'_1\{00^0\}$ 、 $3pE'\{01^1\}$  は実験値と大きく異なっている。これは、状態間の coupling が小さく、状態間の mixing が弱いため、実験値を再現するためには数  $\text{cm}^{-1}$  の誤差の範囲でエネルギー準位を求める必要があることを示唆している。このことは、状態間の準位間隔の分布が Poisson 型になっていることを見ても分かる。

次に、 $\text{H}_3^+$  の解離性電子付加反応の機構を調べるため、 $\text{H}_3^+$  の振動基底状態よりエネルギーの高い状態からのダイナミクスを波束の運動として見た。例えば、 $7pE'$  状態は、約  $10\text{ ps}$  の寿命をもっているが、電子付着によりこの状態が生成され、 $5pE' \rightarrow 4sA'_1 \rightarrow 3sA_1$ 、 $3pE'$  の経路を通して  $2sA'_1$  の高振動励起状態に達し、そこから解離することが分かった。一般に、高 Rydberg 状態が  $npE'$  と強く couple し、それが  $n = 3$  の状態と couple する場合に速い解離速度が実現されると考えられる。