

1P139 量子欠損理論による He₂ 分子の Rydberg 状態の解析

(岡山大院自然) 川口 建太郎, 西田 茂樹

【序】He₂分子は古くから、可視・紫外領域で研究され、多くの電子状態が知られている。He₂分子の基底電子状態は結合性の1σ_gと反結合性の1σ_uに電子が2個はいる、解離性の状態になる。しかしながら1σ_uの電子1個が結合性の軌道、たとえば3pから生じるπ_uにはいると全体として結合性になる。すなわち(1σ_g)²(1σ_u)npλ配置から(³Π_g, ³Σ_g⁺)、また(1σ_g)²(1σ_u)nsσ配置から³Σ_u⁺、(1σ_g)²(1σ_u)ndλ配置から(³Σ_u⁺, ³Π_u, ³Δ_u)状態が生じる。ここでは三重項のみを示しているが対応する一重項状態も存在する。主量子数nが小さい場合は、³Π, ³Σ⁺間のエネルギー差は比較的大きく、それぞれの状態は個別に有効ハミルトニアンを用いて解析できるがn, lが大きくなると状態間のエネルギー差が小さくなり、相互作用のためエネルギーの表現が行列の対角化などを要し複雑になる。例えば4f状態へ電子が励起されると³Σ_g⁺, ³Π_g, ³Δ_g, ³Φ_gの電子状態が生じ、しかもΣ状態以外はΛ型二重項のため合計7つの状態ができる。これら状態間の相互作用を含めると多くのパラメーターが必要になり、解析が容易ではなくなる。一方、Ginter等¹⁾は3d電子励起からの状態に対して量子欠損理論を用いて解析を行った。本研究では、時間分解フーリエ変換型分光法により2400 cm⁻¹と8300 cm⁻¹領域に観測されたHe₂の赤外発光スペクトルをそれぞれ5f-4d, 5f-3dと帰属し、解析したので報告する²⁾。なおf軌道電子から生じる電子状態ではこれまでHerzberg, Jungen³⁾により同定された4f状態のみが知られていた。

【実験】実験には高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker 120 HR を用いた。時間分解分光システムについては、既に報告した⁴⁾。He₂分子はH_e 10 Torrのパルス放電(20 μsec間持続)により生成した。電流のピーク値は0.5 Aであった。測定は波数分解能0.03と0.07 cm⁻¹で行った。ホローカソード放電と陽光柱放電を試みた。高エネルギーの電子状態はホローカソード放電の方が、強く観測できたので、最終データとして用いた。

【観測スペクトルと解析】

図1に観測したスペクトルの例を示す

He₂のRydberg状態の波動関数はHe₂⁺のコアと外側のRydberg電子の波動関数で表され、そのエネルギーは水素類似原子の主量子数nに対応する有効量子数n*を用いて

$$E = I_i - \frac{Ry}{(n_i^*)^2} \quad (1)$$

と与えられる。ここでI_iはイオン化極限でHe₂⁺の回転準位(回転量子数N⁺は奇数のみ許容)に依存する。RyはRydberg constant

109 729.79 cm⁻¹である。He₂

の5fから生じるΠ_g⁻, Δ_g⁻, Φ_g⁻状態

(それぞれα=1, 2, 3と対応させる)における奇数のN準位はHe₂⁺のN⁺=N-2, N, N+2準位(それぞれi=1, 2, 3と対応)と関係する。一方、Σ_g⁺, Π_g⁺, Δ_g⁺, Φ_g⁺(α=1, 2, 3, 4)の偶数のN準位はN⁺=N-3, N-1, N+1, N+3(i=1, 2, 3, 4)に対応する。

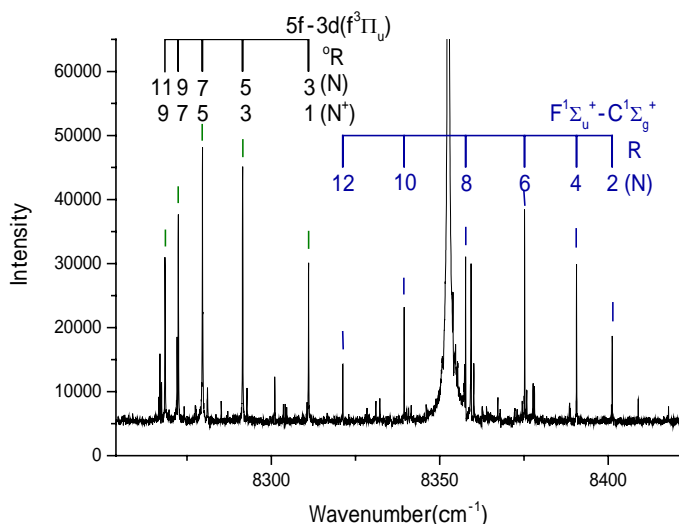


図1. He₂ 5f-3dの発光スペクトル

量子欠損理論によると n_i^* は次の行列式を満足しなければならない。

$$\text{Det}|U_{i\alpha} \sin \pi(n_i^* - \mu_\alpha)| = 0 \quad (2)$$

ここで $U_{i\alpha}$ は Hund's case (b) 状態 (Λ) と case (d) 状態 (N^+) 間の変換の行列要素で、

$$U_{i\alpha} = (-1)^{N+\Lambda-N^+} \sqrt{\frac{2}{(1+\delta_{\Lambda 0})}} (l-\Lambda, N\Lambda|N^+0) \quad (3)$$

と与えられる。ここで $(l-\Lambda, N\Lambda|N^+0)$ はベトル結合定数である。 μ_α は close-coupled 表現 (小さな動径座標 r の場合) における量子欠損を示す。

解析ではまず帰属されている $4f$ 状態のエネルギーを式(1)-(3)を用いて説明できるように μ_α n_i^* を決定した。それを用いて、式(1)で n_i^* の値を 1 増やし、その近くの値で(2)を満足する n_i^* が探された。そして決定された n_i^* を用いて(1)式でエネルギーが計算された。

$4f-3d$ バンドでは $4f$ の $N=N^++3$ を含む遷移が ${}^{\circ}R(N^+, \Sigma)$ として強く観測されていたが、同様に $5f-4d$ では 2670 cm^{-1} にそして $5f-3d$ バンドでは 8280 m^{-1} に観測された。その帰属を図 1 に示す。 $5f$ 状態のエネルギーは $3d, 4d$ のエネルギー項値に観測波数を加えることにより、決定された。それらを図 2 に示す。 He_2^+ の回転量子数 N^+ が同じ準位が同様なエネルギーを持っていることがわかる。すなわち Hund のケース(d)に対応する。 $5f$ での一重項・三重項間の分裂は小さいので、この図には示していない。 $5p\pi$ からの ${}^3\Pi_g, {}^1\Pi_g$ の準位が近くに存在するので、それらも図に示している。 $5f$ の $N=5, N^+=3$ と $5p\pi^3\Pi_g$ の $N=5$ の間には摂動の効果が認められた。決定された $5f$ のエネルギー値から式(1)-(3)を用い、量子欠損の値が求められた。

【考察】

量子欠損パラメーター 4 個のみで $5f$ 状態のエネルギーがある程度説明できたことは、この方法の利点である。量子欠損の値は状態のエネルギーに依存するが、本システムでは $4f$ 状態のパラメーターを用いて $5f$ 状態をかなり説明でき、特に $5f$ の $N=N^++3$ 準位への遷移は容易に帰属できた。しかしながら fitting の標準偏差は 0.27 cm^{-1} で実験における測定誤差 0.005 cm^{-1} よりかなり大きい。これは $3d, 4d$ 状態の項値が小数点以下 2 桁しか報告されていないこと、および本解析で摂動の効果を考慮していないことなど考えられる。

- (1) D. S. Ginter, M. L. Ginter, J. Chem. Phys. 88 (1988) 3761.
- (2) K. Kawaguchi, Y. Hama, S. Nishida, J. Mol. Spectrosc. 232 (2005) 1.
- (3) G. Herzberg, Ch. Jungen, J. Chem. Phys. 84 (1984) 1181.
- (4) K. Kawaguchi, O. Baskakov, Y. Hosaki, Y. Hama, C. Kugimiya, Chem. Phys. Lett. 369 (2003) 293.

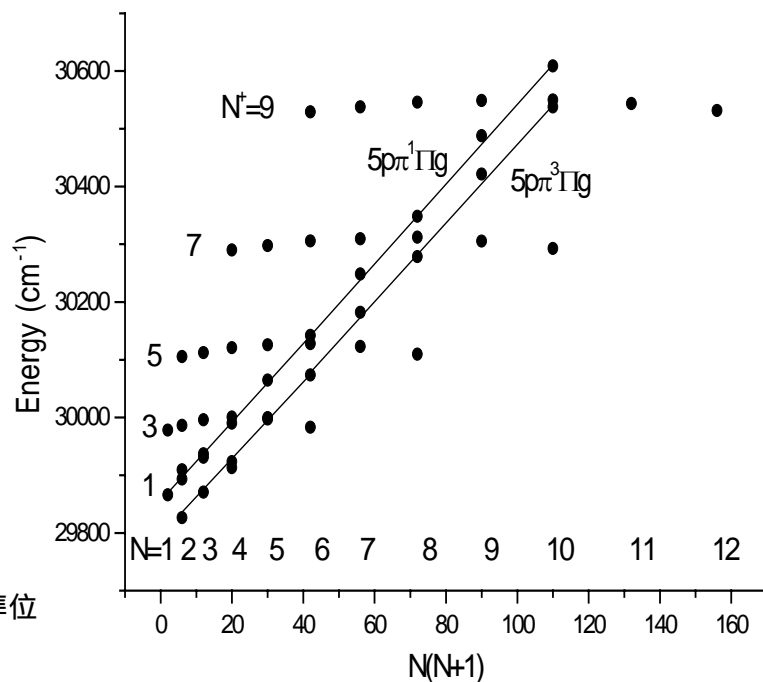


図 2 . He_2 の $5f, 5p$ から生じる電子状態における回転準位