

3P059

F₂分子 ¹Σ_g⁺状態の振動状態について

(名市大院システム自然*, 大分大**) ○森山浩子*, 本城信光**, 館脇洋*

[序]

F₂分子 ¹Σ_g⁺の振動状態については詳細な実験がある。¹Σ_g⁺状態にあるとされる二つの電子状態 C と G について、G 状態に属する振動状態は観測されず、求められた振動状態は全て C 状態に属するとされた。実験による G 状態の存在は C 状態の振動スペクトルの乱れから推察されている。正しい振動順位を得るために MRSDCI 計算で得られたポテンシャル曲線を 3 次の自然スプライン(CNS)で補間し、Numerov 法を用いて振動状態の計算を行なった。

[計算方法]

振動状態を求めるにはポテンシャル曲線を核間距離 R で精度良く展開することが必要である。先に行なった F₂分子 ¹Σ_g⁺状態に対する MRSDCI 計算の第 1 解から得られたポテンシャル曲線には G (Rydberg 状態) と C (イオン状態) に対応した二つの極小値がある。MRSDCI 計算で 0.2 Å 刻みで得られたエネルギー値を CNS で補間することによりポテンシャル曲線を記述した。内側の極小値を持つポテンシャル曲線と外側の極小値を持つポテンシャル曲線を同時に適合させた double-well、内側のポテンシャル曲線に対して適合させた inner-well、外側のポテンシャル曲線に対して適合させた outer-well の 3 個の CNS によるポテンシャル曲線を用いて振動状態の計算を行なった。

[結果]

double-well のポテンシャル曲線の下で Numerov 法を用いて得られた振動準位を Table 1 に示す。実験で得られた振動のエネルギー値と計算値との対応は良い。inner-well 振動波動関数と double-well 振動波動関数の重なり積分、および outer-well 振動波動関数と double-well 振動波動関数の重なり積分をあわせて Table 1 に与えている。double-well の $n=26$ 状態は主に inner-well の $n=0$ 状態から成り立っており、又 double-well の $n \geq 21$ の状態で inner-well の波動関数は無視できない重みを持っている。このことから、内側の G 振動状態が C 振動状態と良くまじりあい全系の振動状態を形成していることがわかる。

Figure 1 には、inner-well ポテンシャル曲線を用いて計算した振動エネルギーの間隔 $\Delta E_v(\text{inner-well}) (=E_v(\text{inner-well};n+1)-E_v(\text{inner-well};n))$ 、outer-well ポテンシャル曲線を用いて計算した振動エネルギーの間隔 $\Delta E_v(\text{outer-well})$ 、double-well ポテンシャル曲線を用いて計算した振動エネルギーの間隔 $\Delta E_v(\text{double-well})$ 、実験値から得られた $\Delta E_v(\text{exptl})$ を与える。序で述べたように実験値による ΔE_v は $n=26$ 近辺で急激に落ち込み異常性を示す。double-well ポテンシャル曲線を用いて計算した ΔE_v 値は数値的には深すぎるものの実験値による傾向を再現している。

これらの計算結果から、実験で C 状態に属するとされた異常性を伴った振動スペクトルは G と C の混合状態の振動スペクトルであることが解明されたので、当日詳しい発表を行なう。

Table 1. Vibrational levels (in eV) for $^1\Sigma_u^+$ and overlap integrals^{a)}.

$n(\text{DW})$	$E_v(n)$		overlap(DW-IN)		overlap (DW - OUT)	
	DW	Expt.	$n(\text{IN})$	overlap	$n(\text{OUT})$	overlap
0	11.590	11.567	0	0.0000	0	1.0000
1	11.656	11.628	0	0.0000	1	1.0000
2	11.722	11.689	0	0.0000	2	1.0000
3	11.787	11.748	0	0.0000	3	1.0000
4	11.852	11.807	0	0.0000	4	0.9999
5	11.916	11.865	0	0.0000	5	0.9998
.
.
21	12.838	12.703	0	0.0126	21	0.9962
22	12.890	12.749	0	0.0186	22	0.9921
23	12.993	12.793	0	0.0290	23	0.9858
24	12.993	12.835	0	0.0514	24	0.9780
25	13.043	12.874	0	0.1312	25	0.9685
26	13.079	12.906	0	0.9275	26	0.4184
27	13.095	12.936	0	0.3208	26	-0.8663
28	13.143	12.970	0	0.0825	27	-0.9319
29	13.190	13.006	0	0.0415	28	-0.9365
30	13.234	13.040	0	0.0147	29	-0.9426

a) IN, OUT and DW respectively denote the inner-, outer- and double-well.

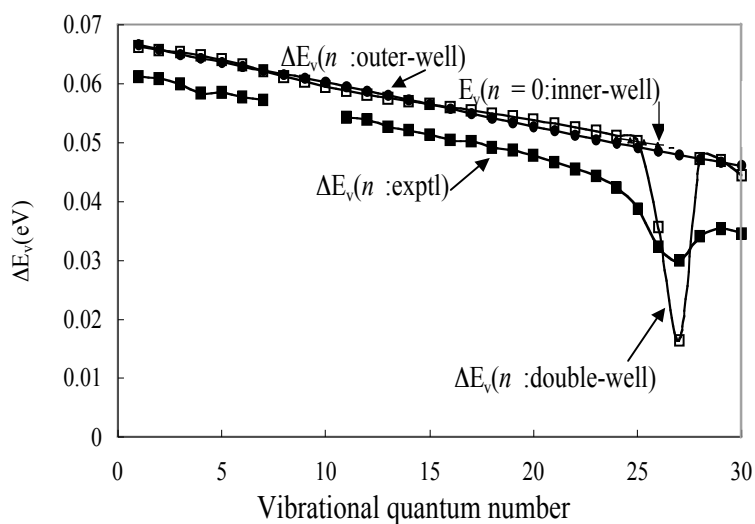


Figure 1. Intervals between vibrational levels.