

4B07

3DPES に基づく AINC/CN(X,A)状態の振動エネルギーと遷移確率(2)

(新潟大理*、九州大情報セ**) ○徳江郁雄*、南部伸孝**

【序】 AINC/CN($A^1\Pi-X^1\Sigma^+$)遷移の LIF スペクトルは福島氏[1]および Gerasimov ら[2]によって実測され振動準位の帰属や分光定数が部分的に求められているが、高い振動状態の知見については十分とは言えない。一方、理論計算では、非調和性を考慮した研究は行われていない。そこで本研究では、A-X 電子遷移について、特に振動構造を明らかにするため、振動エネルギーと電子遷移確率の理論計算を行って、励起緩和過程のダイナミクスを検討した。

【計算方法】 エネルギーの計算には molpro プログラムを用い、 C_{∞} 対称性で求めた。基底関数は aug-cc-pVTZ を用い、 X^1A' 、 A^1A' 、 B^1A'' 状態を考慮して CASSCF/MRCI により、約 1400 点の原子配置について Davidson の補正を加えたエネルギーを求めた。CI の数は原子配置によって多少異なるが、 A' 対称性で 500~1600 万個、 A'' 対称性で 400~1300 万個であった。エネルギーの計算は計算科学研究センター(RCCS、岡崎)の TX7, SX7 を使用し、1点について約 20 時間を要した。得られたポテンシャルエネルギー値を内挿して、それぞれの3次元ポテンシャル曲面(PES)を得た。この PES 上で DVR 法により 350 個の量子振動状態を求め、X-A, X-B 遷移について、Franck-Condon 因子(FCF)と電子遷移確率(Einstein's B 係数)を求めた。また、A-X, B-X 遷移について、Einstein's A 係数を求め、その総和の逆数として発光寿命を得た。以後、各振動モードを、 ν_1 : CN str, ν_2 : AIN/AIC str, ν_3 : bend と表し、振動状態を(ν_1, ν_2, ν_3)と表示する。

【結果と考察】 第1励起状態 $^1\Pi$ は Renner-Teller 相互作用で A^1A' と B^1A'' 状態に分裂するが、AINC や AICN の直線形では A'' が下になり、T 字形では A' が下になるという複雑な PES となる。ここでは極小値が低い順に A^1A' 、 B^1A'' と呼ぶ。これらの状態の平衡構造と励起エネルギーおよび各電子状態の振動準位の帰属については、既に化学反応討論会で発表[3]しているので省略する。

X状態の平衡配置である AINC について、振動準位(000), (010), (020)からの X \rightarrow A $^1A'$ 遷移の FCF と Einstein's B 係数を A 状態の 350 準位まで求めた。得られた FCF の総和はそれぞれ 0.72, 0.44, 0.31 であり未だ十分とは言えない。この原因は A 状態の平衡配置が T 字形で、次の極小が AICN 形、AINC 形は A 状態の振動基底準位から 5600 cm^{-1} 高いところに(000)準位があるためである。同様に AINC の配置について、X 状態の振動準位(0,0,0), (0,1,0), (0,2,0)からの X \rightarrow B $^1A''$ 遷移の FCF と Einstein's B 係数を B 状態の 350 準位まで求めた。得られた FCF の総和はそれぞれ 0.94, 0.90, 0.75 であり、ほぼ十分である。

B $^1A''$ \rightarrow X 遷移について、実測された LIF スペクトルと比較するために、FCF と Einstein's A 係数を求めた。B $^1A''$ 状態の低い方の振動準位 18 個からの B \rightarrow X 遷移について、X 状態の 350 準位まで求めた。得られた FCF の総和は全て 0.98 以上で計算範囲は十分であることが分かった。得られた発光スペクトルを図 1 に示す。図中には B 状態の振動準位を示している。X 状態の振動準位はスペースの関係で示していないが、36 389 cm^{-1} のピークが(000) \rightarrow (000)バンドで、(000)からは(0, $\nu_2''=0-4, 0$)、(1, $\nu_2''=0-4, 0$)のプログレッションが強く、(002)からは(0, $\nu_2''=0-3, 2$)、(1, $\nu_2''=0-3, 2$)のプログレッションが強い。さらに(010)からは(0, $\nu_2''=0-5, 0$)、(1, $\nu_2''=0-4, 0$)のプログレシヨ

ンが強い。他の状態もほぼこのように v_2'' のプログレッションが強いことが特徴で、これらのシミュレーションスペクトルの結果は、Gerasimov[2]らの論文のFigs.4, 5の実測スペクトルとかなり良い一致を示しているが、さらに高い状態からのスペクトルはズレが大きくなるように見える。

遷移確率の総和から求めた $|M|^2$ の値と Einstein's A係数の総和の逆数から求めたB状態の発光寿命の振動エネルギー変化を図2に示す。(図中の●は $J=0$ 状態、○は $J=1$ ($K=1$)状態である。また $G(v)$ はB状態の振動基底状態からのエネルギーをとっている。) どちらも振動準位によって少し変化するが、その変化を無視して単純平均をとると、発光寿命の平均値は 7.2 ± 0.3 nsで、遷移確率は $1.51 \pm 0.06 e^2 a_0^2$ であると求められた。

この他に $A^1A' \rightarrow X$ 遷移について、さらに AICN 配置についても、同様な計算を行って発光スペクトルのシミュレーションと発光寿命と遷移確率の計算を行っているが、これらについては当日発表する。

また、励起状態の変角振動については Gerasimov らの測定値と合わないところがあるが、この原因の1つとして考えられる Renner-Teller 効果の寄与を見積っている。

(参考文献)

- [1] M. Fukushima, CPL 283, 337 (1998).
- [2] I. Gerasimov, X. Yang, P. J. Dagdigian, JCP 110, 220 (1999).
- [3] 徳江、山崎、南部、第21回化学反応討論会、(豊中、2005) 2Q17.

