

I₃⁻の光解離過程に与える変角運動の影響(慶大院理工¹、東大院総合²)小鷲聡美¹、大野智代¹、菅原道彦¹、中西隆造²、齋藤直哉²、永田敬²、藪下聡¹

【序】 I₃⁻は近紫外領域に光吸収帯 B(¹Π_{1g}), C(³Π_{0+u}), D(¹Σ_u⁺)バンドを有し、分光学や光解離動力学の立場から長年注目されている分子である。重原子系であるため解離速度が小さく、また上記の光吸収帯が解離生成物 I₂⁻の吸収帯と重ならないので解離ダイナミクスが測定し易いことから、数多くの液相光解離実験が行われてきた。さらに近年、気相実験から複数の解離生成物が観測され、3体、2体解離や I₂⁻, I⁻の分岐比が励起エネルギーに強く依存することが見出された[1][2][3]。これは、液相中では生成物が I₂⁻+I⁻のみである結果と対照的で興味深い。

これまで我々は、気相光解離過程を明らかにし、分岐比の励起エネルギー依存性に対する理論的説明を与えるため、特に C バンドへ光励起後の解離過程を共線のモデルで調べ、実験結果との比較を行った。しかし、その動力学計算では3体解離の分岐比が大きすぎると共に I₂⁻の分岐比が小さすぎ、定量的一致には至っていない。そこで本研究では、さらに変角の自由度も含めたポテンシャルエネルギー曲面(PES)の計算を行い、C バンドに加え、B バンドに励起した場合についても、変角運動が解離過程に与える影響を調べることにした。

【計算】 各励起状態への遷移モーメントと光解離過程に關与する PES は、COLUMBUS プログラムを用い、first-order スピン軌道配置間相互作用(SOCI)法によって計算した。ここでは、Christiansen らの RECP と基底関数[4s4p1d1f]を用いた。以下で示す PES は、2つの核間距離 R₁, R₂、または変角振動の角度θを変数としてプロットしたものである。

【結果と考察】 各光吸収帯へ光励起直後の PES は直線構造が安定であるため、これまで解離過程は共線のモデルで考えてきた。しかし、基底状態における変角振動のゼロ点エネルギーを考慮すると、わずかに曲がった C_s 構造から解離する可能性も考えられる。また、実験[2]でわずかに得られている解離生成物 I₂(A³Π_{1u})は、角運動量 () 保存より直線構造からの C バンド励起では生成しないが、g-u 対称性が崩れる C_s 構造からの B バンド励起によって生成する可能性が考えられる。以上から、遷移モーメントと PES の計算を行い、B, C バンドに関して C_s 構造からの光解離の可能性について考察した。

(1)遷移モーメントの計算

直線構造 (R₁=R₂=5.5bohr) からの変角をΔθとすると、遷移モーメントの変化は図1のようになる。同図より、変角振動による構造変形に伴い、B バンドへの光励起が許容となることがわかる。また、変角構造でも C バンドへの光吸収は直線構造と同様に強く起こる結果を得ているので、生成物の分岐比について理解するためには、C_s 構造からの解離過程も考慮に入れて、解離生成物の可能性について解析する必要がある。

(2)変角運動によって考えられる解離過程

図2に対称伸縮運動に対応する PES、図3に反対称伸縮運動に対応する PES、図4に(R₁,R₂)に関する PES(S2~S7)を示す(いずれもΔθ=20°構造、A'対称性)。図2,3から、S9(Cバンド)へ光励起した後、回避交差領域で S8へ非断熱遷移する可能性が考えられる。その後、S8, S7の回避交差

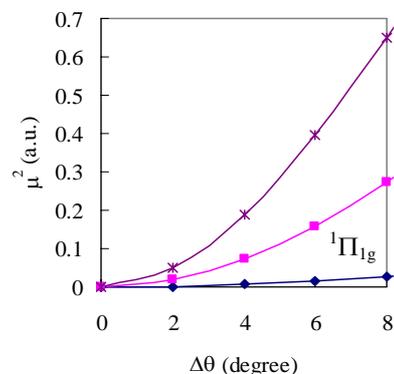


図1 Δθに関する遷移モーメント

領域で透熱的な運動をした場合は I_2+I が生成し、断熱的な運動をした場合は S8 面に残った後、3 体解離が進行すると考えられる (図 3(b))。これは、R が長くなるに従い、S8, S7 の回避交差がより透熱的になり、非断熱的な運動が優先的に進行するためである。以上から、主に $I+I+I$ と I_2+I が生成し、 I_2+I は非常に生成し難いといえる。共線的モデルの動力学計算と合わせると、 I_2+I の分岐比が小さすぎる結果となり実験結果と一致しないため、動力学計算の問題点を明らかにすることが必要である (以下(3)項)。

一方、変角構造から S6 (B バンド) へ光励起した後、回避交差領域で断熱的に S6 に残った場合について見ていく。図 3(b) から、近縮重領域で非断熱遷移した場合は I_2+I が生成し、断熱的な運動の場合は、S7 に透熱的に相関し、 $I_2(^3\Pi_{1u})+I$ が生成する可能性が考えられる。(図 4 から、S7 は R_1 が長い領域で、 $I_2(^3\Pi_{1u})+I$ に相関する) 以上、変角運動を考えることによって、B バンド励起後に $I_2(^3\Pi_{1u})+I$ が生成する機構を示すことができた。

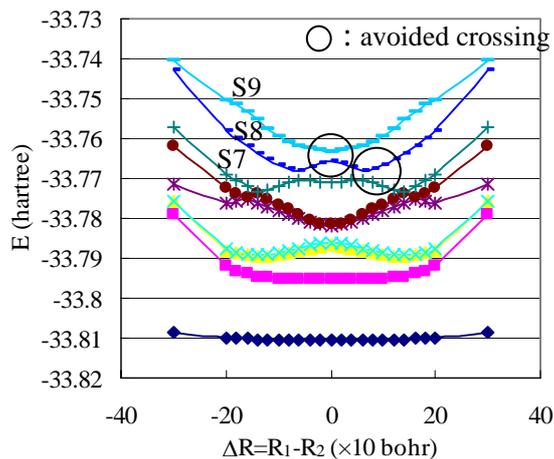


図 3 (a) $R_1+R_2=14$ bohr の場合

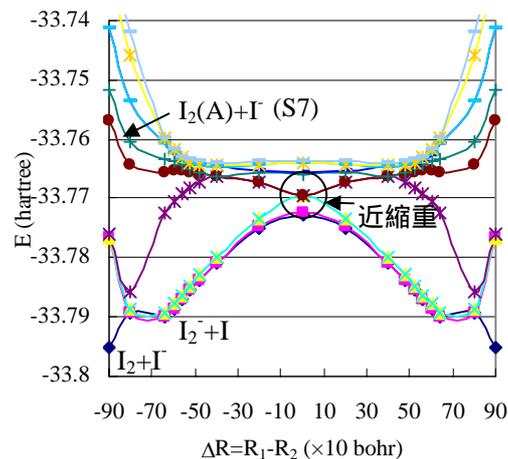


図 3 (b) $R_1+R_2=20$ bohr の場合

(3)直線構造における動力学計算の再考

動力学計算で用いた PES と、これまで報告されている DIM, LEPS ポテンシャル[4][5]との比較から、我々の計算では 3 体解離生成物を過大評価する可能性が示唆される。これは、図 2, 4 の特に Franck-Condon 領域における PES の形状から、励起状態と解離極限のエネルギー差が大きいほど 3 体解離方向への速度が大きくなると考えられるためである。よって、PES を改善することにより 2 体解離の割合が増え、 I_2+I の生成機構が明らかになると共に、その分岐比が大きくなるものと期待される。当日は、この詳細についても報告する。

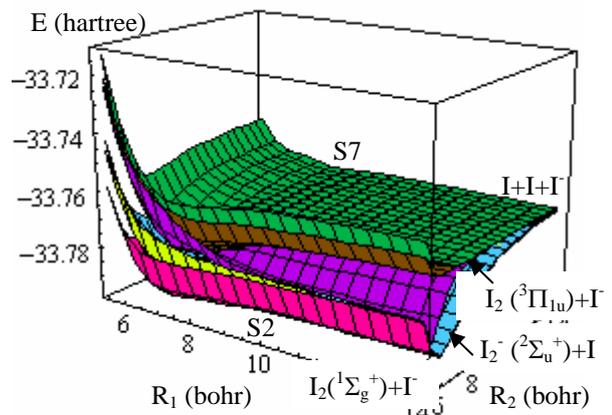


図 4 S2~S7 の PES

【文献】 [1] L. Zhu et al., *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 233 (2001). [2] A. A. Hoops et al., *J. Chem. Phys.*, **120**, 7901 (2004). [3] R. Nakanishi et al., *J. Chem. Phys.*, **126**, 204311 (2007). [4] H. Choi et al., *J. Chem. Phys.*, **113**, 2255 (2000). [5] J. Vala et al., *J. Chem. Phys.*, **114**, 7413 (2001).

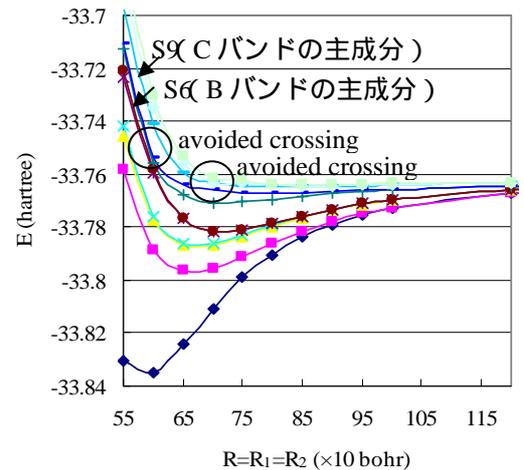


図 2 $R=R_1+R_2$ に関するポテンシャル曲線