

1P062

2原子分子の漸近領域における非断熱過程に対する理論的研究

(慶大理工) 千田谷 直樹、藪下 聡

[序]分子の光解離過程において核の回転運動は分子軸方向の解離運動に比べ遅いことから、通常無視される。しかし、解離領域では複数の電子状態が近接しており、核の回転運動による異なった対称性をもつ電子状態間の非断熱遷移が起きる可能性がある。Ashfold ら¹は近年、主に BrCl 分子を対象として電子角運動量の分極に対する研究結果を報告しているが、漸近領域において回転結合が無視できない場合、その結果に対する解釈が大きく変わる可能性があり、非常に興味深い。本研究は理論計算を用い、二原子分子の解離領域における回転結合型非断熱遷移を評価し、それに対する考察を行うことを目的としている。

[理論及び計算]

漸近領域における回転結合型非断熱相互作用の簡便な見積りを以下の様に考案した。回転結合型を考慮する場合、電子ハミルトニアン H_{el} と核の回転ハミルトニアン H_{rot} の和の固有状態 (fully adiabatic basis², dynamical state³) を基底とする表現が有効である。この表現を用いた場合、回転結合を動径結合と同様に扱うことが可能である。

$$H_{el} \Phi = E \Phi \quad (\Phi : \text{usual adiabatic basis}) \quad [1]$$

$$[H_{el} + H_{rot}] \Psi = E^J \Psi \quad (\Psi : \text{fully adiabatic basis}) \quad [2]$$

このようにして定義した波動関数 Ψ は次の様に電子状態と回転状態の積で表される。

$$\Psi(\Omega) = \Phi(\Omega; \mathbf{r}; R) Y(J, \Omega; \omega) \quad [3]$$

(J : 全角運動量, Ω : 電子状態の対称性, \mathbf{r} : 電子座標, R : 核間距離, ω : 二原子分子の配向)

今、 $\Omega = 0^+, 1$ の 2 状態を考えると、 $H = H_{el} + H_{rot}$ の行列要素は以下の様に示すことができる。

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \Phi(0^+) | H_{el} | \Phi(0^+) \rangle_{\mathbf{r}} + E_{rot}(0^+) & \langle \Psi(1) | H_{cor} | \Psi(0^+) \rangle_{\mathbf{r}, \omega} \\ \langle \Psi(0^+) | H_{cor} | \Psi(1) \rangle_{\mathbf{r}, \omega} & \langle \Phi(1) | H_{el} | \Phi(1) \rangle_{\mathbf{r}} + E_{rot}(1) \end{pmatrix} \quad [4]$$

ここに H_{el} の行列要素は断熱的な電子エネルギーであり、 $E_{rot}(\Omega)$ は回転エネルギーである。 H_{cor} は回転結合のハミルトニアンである。

ここで、次のような usual adiabatic basis Φ fully adiabatic basis Ψ の変換を考える。

$$\begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix} \quad [5]$$

このとき、動径結合要素 g_{12} とユニタリー変換の角度 θ は

$$g_{12} = \langle \Psi_1 | \frac{d}{dR} | \Psi_2 \rangle = \frac{d\theta}{dR} \quad [6]$$

$$\tan 2\theta = \frac{2H_{12}}{H_{22} - H_{11}} \quad [7]$$

[4],[7]式の非対角項の行列要素は

$$H_{12} \sim \frac{\hbar^2 \sqrt{J(J+1)}}{2\mu R^2} \alpha \quad [8]$$

ここに α は L-uncoupling の場合、全電子軌道角運動量演算子 L^\pm の行列要素であり、漸近領域においては pure precession limit に従い、定数値 ($-2^{-1/2}$) をとる。

漸近領域において [7] 式分母のエネルギー差は

$$H_{22} - H_{11} \sim \frac{c_5^{(2)} - c_5^{(1)}}{R^5} + \frac{c_6^{(2)} - c_6^{(1)}}{R^6} \stackrel{def}{=} \frac{a_5^{(21)}}{R^5} + \frac{a_6^{(21)}}{R^6} \quad [9]$$

の様に quadrupole-quadrupole 相互作用項と dispersion 項を用いて近似的に表現できる。[4] 式にある様に本来この項には回転エネルギーも存在するが、現在考えている 2 状態間で差がないものとして無視している。二つの状態間で dispersion の値に差がないものとして上式中の R^{-6} の項を無視すると、[7] 式より

$$\tan 2\theta = \frac{2H_{12}}{H_{22} - H_{11}} = \frac{\hbar^2 \sqrt{J(J+1)}}{\mu a_5^{(21)}} \alpha R^3 \stackrel{def}{=} AR^3 = AR^3 \quad [10]$$

[6] 式から結合要素 g_{12} は

$$g_{12} = \langle \Psi_1 | \frac{d}{dR} | \Psi_2 \rangle = \frac{d\theta}{dR} = \frac{3}{2} \frac{AR^2}{1 + A^2 R^6} \quad [11]$$

[結果]

上記の理論から BrCl 分子の $C^1 (1) - X^1 (0^+)$ 状態間の回転結合を見積もった結果を以下に示す。なお quadrupole-quadrupole 相互作用係数 c_5

は Chang⁴ のデータと表式によった。

表 1 漸近領域における回転結合の最大値とそのピーク位置

J	R _{max} (a ₀)	g ₁₂ ^{max} (10 ⁻² a ₀ ⁻¹)
2	45.3	1.56
10	27.9	2.54
20	22.3	3.17

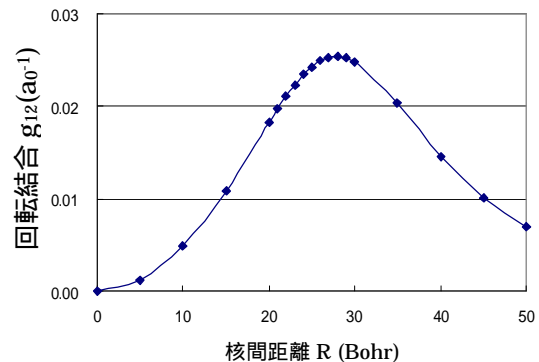


図 1 BrCl 分子の non-crossing type の回転結合 (J=10) 回転の量子数が高いほど、当然回転結合型非断熱遷移は起き易くなる。また、漸近領域の回転結合はある位置でピークを持ち (図 1)、その位置は核の回転運動が激しいほど、比較的核間距離の短い領域になることが表 1 より分かる。回転結合の最大値 g_{12}^{\max} は小さい値であるが、漸近領域においては状態間のエネルギー差も小さく、回転結合型非断熱遷移が起きる可能性は十分ある。現在 fully adiabatic basis における時間依存 coupled equation^{2(b)}を解き、より具体的に回転結合の大きさを見積もることを試みており、その結果も併せて討論会当日に示す予定である。[文献]1(a) M. N. R. Ashfold et al., J. Chem. Phys. **124**, 094305 (2006). (b) M. N. R. Ashfold et al., J. Chem. Phys. **117**, 2087 (2002). 2(a) M. H. Alexander et al., J. Chem. Phys. **99**, 1752 (1993). (b) T. Duhoo and B. Pouilly, J. Chem. Phys. **103**, 182 (1995). 3 H. Nakamura, Phys. Rev. A **26**, 3125 (1982). 4 T. Y. Chang, Rev. Mod. Phys. **39**, 911 (1967).