

CsI 分子の光解離過程の理論的考察

(慶應大院理工) 松岡 貴英, 藪下 聡

【序】気相中アルカリハライド分子 CsI の紫外吸収スペクトルは 323nm/256nm 近傍に吸収ピークをもつ。その電子基底状態はイオン結合性を、電子励起状態は共有結合性を示し、基底状態から紫外吸収による電子励起ののち分子は中性解離する。それぞれのピークに相関する解離生成物は基底状態 $\text{Cs}(^2S_{1/2})$ とスピン軌道準位の異なる $\text{I}(^2P_{3/2})/\text{I}^*(^2P_{1/2})$ である。323nm の吸収帯に相当する垂直励起エネルギーをもつ励起状態 (A0^+ , $1(\text{I})$, $1(\text{II})$) のうち A0^+ は基底状態 X0^+ と同じ対称性である。CsI のイオン解離エネルギー D' は中性解離エネルギー D_e よりも大きく、 X0^+ 状態と A0^+ 状態の断熱ポテンシャルは交差忌避を示す。したがって 323nm 紫外吸収後の解離過程の解析には、これら二状態間のカップリングを考慮する必要がある。本研究ではスピン軌道 (SO) 相互作用を含めた電子状態計算より断熱ポテンシャルと非断熱結合項を求め、励起状態分子の解離過程を波束伝播法を用いて解析した。【理論・計算】 SO 配置間相互作用法により各核間距離での電子状態を計算し、 $\Omega = 0^+$, 1 状態の断熱ポテンシャル (図 1) とそれら状態間の遷移双極子モーメントと非断熱結合項を求めた。Cs の 5s, 5p, 6s 及び I の 5s, 5p を価電子とする Christiansen らの相対論的有効内殻ポテンシャルを用いた。基底関数は Cs に Christiansen らの (5s5p4d) ガウス型基底関数を、I に Dolg らの (15s12p13d2f1g)/[7s7p5d2f1g] を用いた。

吸収スペクトルの計算は各々の励起状態の自己相関関数を用いて (1) のように表される。

$$\sigma(E = \hbar\omega) = \frac{E}{\epsilon_0 c \hbar^2} \sum_I \text{Re} \left(\int_0^\infty e^{i(E_X^{el} + E)t/\hbar} \langle (\mu_{X,I} \Psi)(t=0) | (\mu_{X,I} \Psi)(t) \rangle dt \right) \quad (1)$$

電子基底状態の核振動波動関数 Ψ を断熱ポテンシャル E_X^{el} からフーリエ・グリッド法により導出し、その波動関数に遷移双極子モーメント μ を作用させ励起状態波動関数を計算した。自己相関関数は、その励起状態波動関数と核の時間依存シュレディンガー方程式に従って波束伝播する同励起状態波動関数の重なりで与えられ、それを各時刻について数値的に計算した。

A0^+ については核波動関数の時間伝播子に、 X0^+ との非断熱結合項を含めて自己相関関数を求めた。他の $1(\text{I})$, $1(\text{II})$, $1(\text{III})$, B0^+ 励起状態には擬交差点が確認されなかったため非断熱結合項は含めなかった。 X0^+ と A0^+ 擬交差点は分子領域から大きく離れており、核間距離に起因する配置関数の変化は CI 係数の変化に比較して小さい。このため非断熱結合項に含まれる配置関数の核座標微分は寄与しないものとし、CI 係数の微分についてのみ計算した (2)。

$$g_{X,A} = \langle \text{X0}^+ | \frac{\partial}{\partial R} | \text{A0}^+ \rangle = \sum_i c_{i,X}^* (\partial c_{i,A} / \partial R) \quad (2)$$

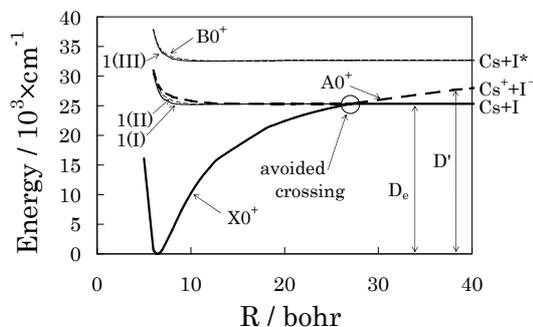


図 1: 断熱ポテンシャル (Davidson 補正含む)

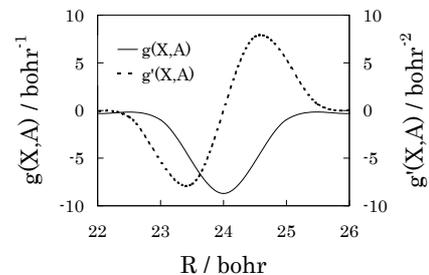


図 2: $\text{X0}^+ - \text{A0}^+$ 間の非断熱結合項 (Davidson 補正前)

擬交差点近傍における $g_{X,A}$ を差分法 ($\Delta R = 0.005\text{bohr}$) を用いて数値計算したもの及びその微分 $g'_{X,A}$ を図2に示す。 $X0^+$ と $A0^+$ 状態間のみの非断熱結合項を含めたハミルトニアンは (3) のように与えられる。

$$\hat{H}_A = \begin{pmatrix} \mathbf{T}(\hat{\mathbf{k}}) + \frac{\hbar^2}{2\mu} g_{X,A}^2 + E_X^{el} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} g'_{X,A} - \frac{i\hbar^2}{\mu} g_{X,A} \hat{\mathbf{k}} \\ \frac{\hbar^2}{2\mu} g'_{X,A} + \frac{i\hbar^2}{\mu} g_{X,A} \hat{\mathbf{k}} & \mathbf{T}(\hat{\mathbf{k}}) + \frac{\hbar^2}{2\mu} g_{X,A}^2 + E_A^{el} \end{pmatrix} \quad (3)$$

このハミルトニアンを用いて $A0^+$ 状態への吸光スペクトルを求める。

$A0^+$ 状態の断熱ポテンシャルは 15bohr から擬交差点まで、 $X0^+$ は擬交差点から不変のポテンシャルを描く。 $A0^+$ 状態が透熱的に 15bohr から解離極限まで平坦なポテンシャルを描くとしたら、その吸収スペクトルは他の透熱状態との相互作用を含めずに計算が可能である。その場合の吸収スペクトルの計算結果を図3に示す。

【結果・考察】 $A0^+$ の透熱性を仮定した吸収スペクトル計算より、異方性因子 β の波長依存性が明らかになった (図4)。ここに見られる第1吸収帯の勾配は分子領域における $A0^+$, $1(I)$, $1(II)$ 状態の垂直励起エネルギーの違いによるものである。垂直励起エネルギーの違いは SO 相互作用に起因する。

347.1nm における異方性因子の実験値は $\beta \cong 0$ で、計算結果の 0.11 とよく一致する [1]。 266nm の実験値と計算結果は 0.27 と 0.65 で、かなり異なる [2]。実験値よりも大きい計算結果になった原因として：(i) $X0^+ - 1(III)$ 状態間の遷移双極子モーメントが過小評価されたか、(ii) さらに高い電子励起状態に遷移した分子の解離生成物が実験値に含まれている可能性が挙げられる。

(i) 電子基底状態 $X0^+$ から $\Omega = 1$ 状態への遷移は、主にイオン結合性 $^1\Sigma^+$ 電子配置から共有結合性 $^1\Pi$ への遷移で特徴付けられる。この遷移は I の $5p$ 由来の π 軌道から Cs の $6s$ 由来の σ 軌道への電子遷移である。 $X0^+ - 1(III)$ 状態間の遷移双極子モーメントが過小評価されているならば、Cs の基底関数が I と比較して小さすぎたことによると思われる。

(ii) $\text{Cs}^*(^2P) + \text{I}(^2P_{3/2})$ に相関する励起状態の垂直励起エネルギーは $\text{Cs}(^2S_{1/2}) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ に相関する励起状態と 2000cm^{-1} 程度の差で、吸収ピークが 242nm で確認されている [3]。異方性因子 β の実験値は生成物 Cs のマススペクトルから算出されたもので、励起状態 Cs^* と基底状態 Cs の識別はされていない。励起状態 Cs^* は基底状態 Cs と異なるポテンシャル上を經由するので、飛行時間に違いが見られると思われる。このことから、 266nm において励起状態 Cs^* の有無を確認するために、解離生成物の飛行時間を計算し実験値と比較する必要がある。

これら二つの可能性を検証するため、Cs の基底関数に Stoll らの $(12s11p5d3f2g)/[8s8p5d3f2g]$ を用いて遷移双極子モーメントを計算し、得られた遷移双極子モーメントから異方性因子と飛行時間を求めて実験値と比較する予定である。

[1] W. R. Anderson, B. M. Wilson, R. C. Ormerod, and T. L. Rose, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3295.

[2] T.-M. R. Su and S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3194.

[3] S. Kubodera, P. J. Wisoff, and R. Sauerbrey, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5867.

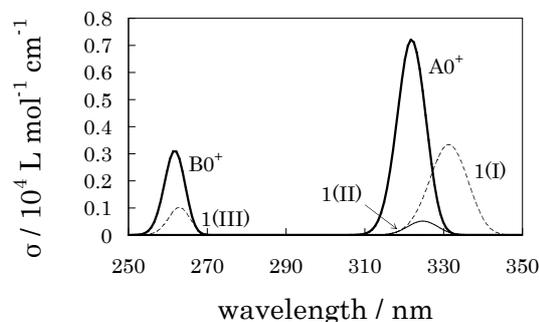


図3: 電子基底状態 ($v'' = 0$) からの吸収スペクトル

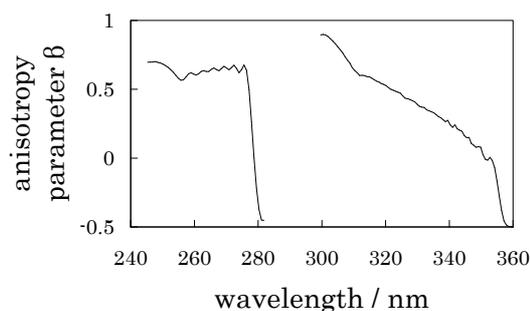


図4: 異方性因子 β の波長依存性 ($T=1000\text{K}$)