

CsIの光解離過程に関する理論的考察

(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Cs(2S_{1/2})とスピン状態の異なるI(2P_{3/2})/I*(2P_{1/2})である。電子基底状態X0⁺から同じ対称性のA0⁺, B0⁺状態には分子軸に平行、 $\Delta\Omega = \pm 1$ の1(I), 1(II), 1(III)状態には垂直の電場によって遷移する。偏向電場の方向によって励起状態が決まるので、偏向電場をランダム配向の分子に照射したときの解離生成物の異方性から解離過程の電子状態の対称性を知ることができる。第1・第2吸収帯の紫外光による解離生成物の異方性が観測されている。^[1,2] その実験結果との比較を行い解離過程を検討した。分子領域においてはA0⁺, B0⁺状態間に弱い非断熱結合が、解離領域においてはX0⁺, A0⁺状態間に強い結合が確認された。これら非断熱相互作用を考慮して、励起状態分子の解離過程をフーリエ・グリッド法を用いて解析した。

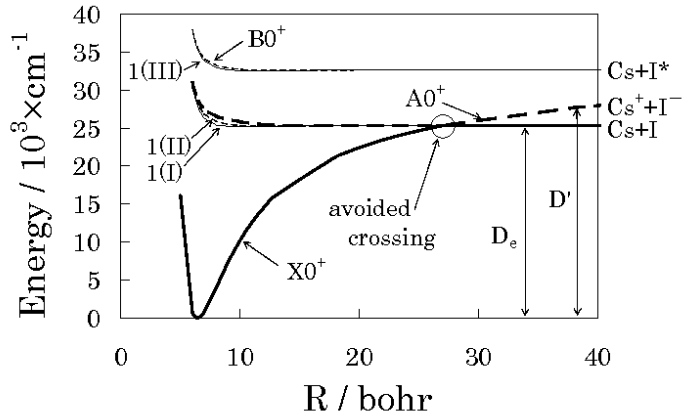


Figure 1: 断熱ポテンシャル

【理論・計算】 COLUMBUSプログラムより、電子状態をSO配置間相互作用(SOCI)法で計算した。有効内殻ポテンシャルには、Csの5s, 5p, 6s及びIの5s, 5pを価電子とするChristiansenらの相対論的有效内殻ポテンシャルを用いた。基底関数はCsにStollらの[19s16p3d3f3g]/(6s6p3d3f2g)ガウス型基底関数、Iに[12s11p5d3f2g]/(8s8p5d3f2g)を用いた。電子状態計算より、断熱ポテンシャル(図1)、遷移双極子モーメント $\mu_{I,J}$ 及び非断熱相互作用項 $f_{I,J}$ を求めた。非断熱相互作用はCI係数の差分($\Delta R = 0.005$ bohr)より得た。偏向電場の作用を1次摂動として、吸収スペクトル $\sigma(E)$ は各々の励起状態の自己相関関数を用いてFFT法により計算した。

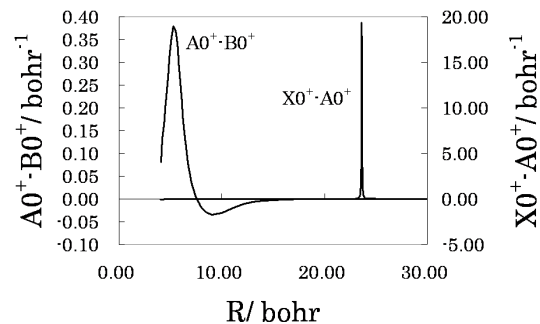


Figure 2: SOCISD法による状態間非断熱結合項 $f_{I,J}(R)$

$$\sigma(E) = \frac{E}{\epsilon_0 c} \sum_I \text{Re} \left(\int_0^\infty e^{i(E_X^{el} + E)t} \langle \chi_{X,I}(R) | e^{-i\hat{H}t} | \chi_{X,I}(R) \rangle dt \right) \quad (1)$$

電子励起状態Iの初期核波束 $\chi_{X,I}(R)$ ($= \mu_{X,I}(R)\Psi(R)$)の時間伝搬子 $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ に非断熱相互作用 \hat{H}_{NI} を1次の摂動として含めるよう、各時間ステップ($\Delta t = 102.5$ atto秒)について(式2)を

用いて評価した。

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t e^{-\frac{i}{2}\hat{H}_0\Delta t} \hat{H}_{NI} e^{-\frac{i}{2}\hat{H}_0\Delta t} \quad (2)$$

ハミルトニアン \hat{H}_0 の基底を断熱電子状態として、時間伝搬子 $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$ はフーリエ・チェビシエフ法(グリッド幅 $\Delta x = 0.0075\text{bohr}$)によって計算を行った。^[3] 非断熱相互作用ハミルトニアン \hat{H}_{NI} の基底も断熱電子状態として、2次の非断熱結合を含めて状態 I, J 間の相互作用を再現した。

$$\langle I | \hat{H}_{NI} | J \rangle = \frac{1}{2M_N} \left(\sum_{K \neq I, J} f_{K,I} f_{K,J} - \frac{\partial f_{I,J}}{\partial R} - 2i f_{I,J} \hat{p}_N \right) \quad (3)$$

【結果・考察】 自己相関関数は分子領域における相互作用の影響を受けるが、 $A0^+, B0^+$ 状態間の非断熱相互作用の有無によるスペクトルの違いはわずかであった(図3)。これは非断熱結合項 $f_{A0^+, B0^+}(R)$ が小さいことによる。また結合項が平衡核間距離6.3bohrよりも内側の領域にあるため、核の運動量が小さく遷移が起きにくい。よって、スペクトルに対する非断熱相互作用の影響は少ないと考えられる。

スペクトルからaxial recoil近似により得られる解離生成物の異方性因子 β について、347.1nmの解離生成物の $\beta = 0$ であることが確認されており^[1]、計算結果 $\beta = 0.11$ はこの結果とよい一致を示す。266nmの紫外光による解離生成物はわずかに平行な成分を含み、その異方性因子は $\beta = 0.27$ であるのに対して、計算結果は平行成分がより大きい $\beta = 0.65$ である。^[2] 第2吸収帯について、他の電子状態の寄与について検討したが、平行と垂直励起の原因となる $\Omega = 0^+, 1$ 対称性の電子状態は全て考慮していることを確認した。また、前述のとおり他の励起状態間の相互作用による影響は、分子領域における核の運動量に依存するので、少ないと考えられる。

よって、第2吸収帯の解離生成物は $B0^+, 1(\text{III})$ 状態から解離したものと断定され、その異方性の不一致は解離過程における電子状態遷移よりも核の運動が原因だと思われる。紫外光347.1nmについても、実験で観測された異方性は計算結果に比べ等方的な分布を示していることから、緩和されている傾向にあると言える。axial recoil近似では分子回転を考慮していないので、それを考慮した方法による計算結果を当日発表する。

[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] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, J. Chem. Phys. 1984, 81, 3967.

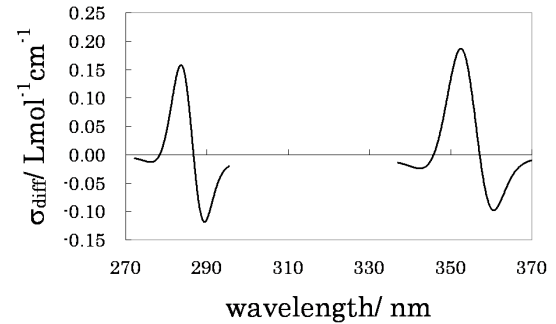


Figure 3: $\sigma_{diff}(E) = \sigma_{NI}(E) - \sigma_{diab}(E)$; $\sigma_{NI}(E)$: 非断熱相互作用を含めた計算結果、 $\sigma_{diab}(E)$: 含めない計算結果

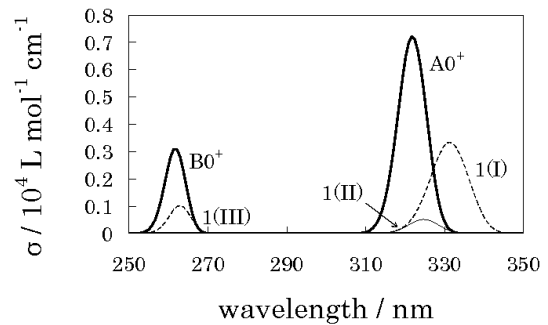


Figure 4: Davidson補正によるポテンシャルを用いた各電子励起状態への吸収スペクトル

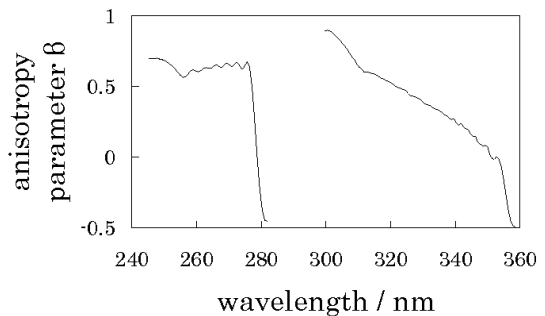


Figure 5: axial recoil近似による異方性因子 β (T=1000K)