

I₃の光解離動力学

(慶大院理工¹、東大院総合²) 小鷲聡美¹、菅原道彦¹、中西隆造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_{0+u})バンドを有し、分光学や解離動力学の立場から、長年注目されている分子である。特に液相における実験研究が多く、I₂が解離生成する過程が明らかとされている。一方、気相反応に関する研究例は少ないが、液相では観測されない複数の解離生成物が報告されており、これは気相と液相における解離ダイナミクスが異なることを示唆している。さらに、解離生成物のイオン種 I と I₂ の分岐比が励起エネルギーに強く依存するという結果も報告されており、複雑な非断熱過程が存在することが考えられるが、その詳細は未解明のままであった[1][2][3]。

我々は、I₃の上述の振る舞いに興味を持ち、気相における解離ダイナミクスを明らかにすることを目指してきた。各バンドへ光励起した後の解離に關与するポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の解析を行い、特に C バンドへ励起後の解離過程について、動力学計算の結果を報告してきた。しかし、I₂ の分岐比が非常に小さく、実験結果を定量的に説明するには至っていない。これは、励起直後は直線構造が安定であることに基づき、共線反応のみを考えていることが原因ではないかと考えた。そこで、変角の自由度を含めた PES を解析したところ、変角運動が解離ダイナミクスに影響を及ぼす可能性があることがわかった。よって今回は、変角の自由度も考慮した動力学計算の結果を報告する。

【計算】光解離過程に關与する PES は、COLUMBUS プログラムを用い、スピン軌道配置間相互作用 (SOCI) 法によって求めた。さらに、C バンドへ光励起後の動力学計算には Tully の fewest switches 法を用いた[4]。この方法は、時間依存の Schrödinger 方程式と Newton の運動方程式を連立させて解くことにより、非断熱遷移を考慮した軌跡計算を行うものである。

以下で示す PES は、2つの核間距離 R₁, R₂ と、それらが成す角θの関数として表すものとする。また、動力学計算には、直線構造でΩ=0⁺対称性に關する3つの PES を用いた。

【結果と考察】変角の自由度を含めて PES のフィッティングを行い、動力学計算を行った。

< 1. PES の形状 > 変角運動により C_s 構造をとるとき、A' 対称性の S₉ 面 (図 1) が直線構造におけるΩ=0⁺の S₃ 面 (図 2) に關する。PES の形状から、Ω=0⁺へ關する PES 上で主に解離が進行すると考え、透熱的にΩ=0⁺へ關する3つの面を(R₁, R₂, θ)の関数としてフィッティングし、動力学計算に用いた。

直線構造の PES と、変角運動に伴う円錐交差点の推移を図 2, 3 に示す。θが小さくなるほど、交差点は核間距離が短い方向へ推移していく。これは各θについて、(R₁, R₂)の関数として描いた PES の形状からわかることで

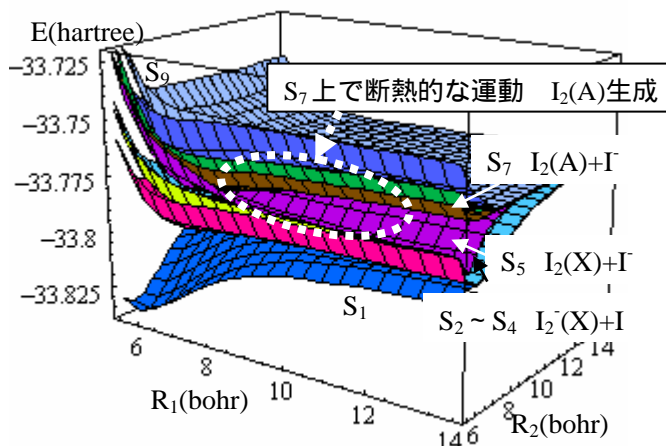


図 1 Cs 構造の PES (A')

ある。一方、回避交差領域の形状には大きな θ 依存性は見られなかった。

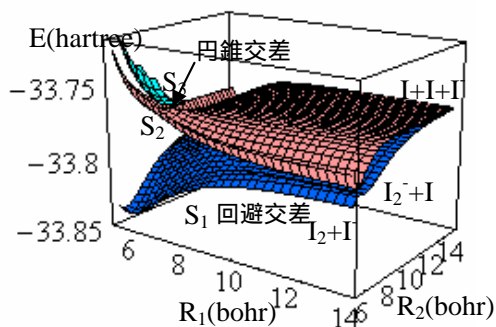


図2 直線構造の PES

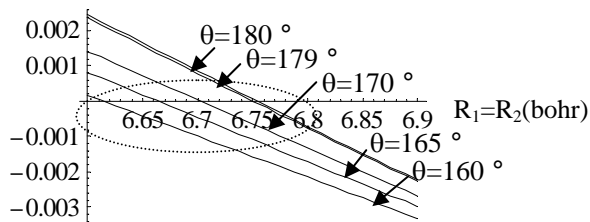


図3 円錐交差点の推移

< 2. 軌跡計算 > 図4に励起エネルギーが3.26, 3.50eVの場合の代表的な軌跡を示す。励起エネルギーが小さいほど、円錐交差通過後の速度は小さいため、 S_2 面の勾配の影響を受けやすく、 R_2 が短い領域で回避交差を横断する様子がわかる。 R_2 が短い領域では、PES間のエネルギー差が大きく非断熱遷移確率が小さいことから、断熱的な運動が起こり I_2 が生成しやすい。よって、励起エネルギーが小さいほど、 I_2 の分岐比は多くなると説明できる。以上は直線構造のみ考慮した場合と同様である。

一方、変角運動を含めた場合の解離生成物 I_2 , I_2^- の比は、直線構造のみ考慮した場合よりも実験値に近い結果を得た。

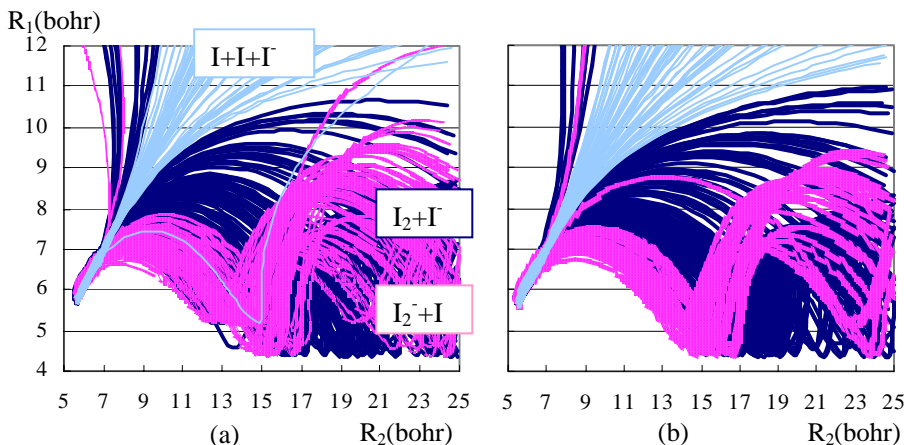


図4 軌跡の例 (a)3.26eV, (b)3.50eV

これは、直線構造の場合と比べ、 R_2 が短い領域で回避交差を横断する割合が増えたためである。前節で述べたように、変角運動により円錐交差点は核間距離が短い方向へ推移するため、 S_2 面への遷移が早い段階で起こり、回避交差領域に到達するのが早まったためと考えられる。

< 3. A 状態 I_2 の生成について > 変角運動を考慮した動力学計算では、 $\Omega=0^+$ へ関連する3つの面のみを考慮したが、励起後の PES が S_9 面であることから、他の6つの面への非断熱遷移の可能性も考えてみる。実験で観測されている生成物で、理論計算から求めていないものに $I_2(A^3\Pi_{1u})$ がある。角運動量 Ω が保存することから、 $\Omega=0^+$ へ関連する PES は $I_2(A)$ には関連しない。そこで、生成機構を C_s 構造の PES (図1)と動力学計算の結果から考えてみる。計算から、2体解離が進行すると ($S_7 \rightarrow S_6 \rightarrow S_5 \rightarrow S_1$ の非断熱遷移が起こることに対応) $I_2(X)+I$ が生成することがわかっている。一方、 $S_7 \rightarrow S_6$ の遷移が起こらず、 S_7 面上を断熱的に運動した場合は、解離極限で $I_2(A^3\Pi_{1u})+I$ に相關する。PESの形状から、主に S_7, S_6 の間では透熱的な運動が起こり、 $I_2(X)+I$ が生成すると考えられるため、 $I_2(A^3\Pi_{1u})$ の生成量は少ないという実験結果を説明することができる。

[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] J.C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1061 (1990).