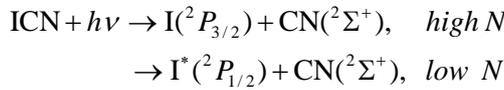


ICN 分子の光分解反応における量子干渉効果に関する理論的研究

(慶大院理工) 太田 悠介、藪下 聡

【序】ICN 分子の A-band(波長230 ~ 310nm)励起による光分解反応を以下に示す。



一般に CN の回転準位 (量子数を N とする) は電子スピンと相互作用して、 $J = N \pm 1/2$ と表現される 2 つの微細構造準位 F_1, F_2 に分裂する。上の解離反応で、I チャンネルにおける生成物 CN に関する F_1, F_2 分布の差 $f(N) = (n(F_1) - n(F_2)) / (n(F_1) + n(F_2))$ は、 N の値に応じて振動することが古くから確認されている(図 1)[1]。

Joswig らは 1980 年代に、I チャンネルに相関する 2 つのポテンシャルを用いて、一方のポテンシャルに沿った経路が非断熱遷移によって他方のポテンシャルに分岐し、それぞれの経路における核の de Broglie 波が干渉することで F_1, F_2 の分布が振動するというモデル計算を行った[1]。しかし、当時 ICN の具体的な電子励起状態やポテンシャル関数の振る舞いは良くわかっておらず、仮想的なモデルポテンシャル面が用いられた。本研究の目的は、ICN の ab initio ポテンシャル面と、異なった解離経路の de Broglie 波の干渉モデルを使って、 $f(N)$ の振動を引き起こすダイナミクスを明らかにすることである。

【理論及び計算方法】I チャンネルに相関する 2 つの経路 1,2 を考えた場合、その終状態 $|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle$ は、

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle &\rightarrow c_1 \exp\left(i \int_{R_s}^R k_n(R') dR'\right) \left| j = \frac{3}{2} m_j \right\rangle \left| NM_N \right\rangle \left| s = \frac{1}{2} m_s \right\rangle \\ &+ c_2 \exp\left(i \int_{R_s}^R k_n(R') dR'\right) \left| j = \frac{3}{2} m_j \right\rangle \left| NM_{N'} \right\rangle \left| s = \frac{1}{2} m_{s'} \right\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

のように表現できる。実線部分は並進運動の半古典的波動関数、 j は I の電子の角運動量子数、破線部分は CN の回転部分及びスピン部分である。ここで、スピン回転相互作用ハミルトニアン $H' = \hat{N} \cdot \hat{s}$ を考えると、 $\langle F_1 | H' | F_1 \rangle$ は正の摂動エネルギー、 $\langle F_2 | H' | F_2 \rangle$ は負の摂動エネルギーを与える。(1)式の破線部分は $|F_1\rangle, |F_2\rangle$ の線形結合で書くことができるので、終状態の波動関数を用いた期待値 $\langle \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | H' | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$ の値から F_1, F_2 分布を見積もることができる。 $\langle \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | H' | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$ の中には、

$$\exp\left(i \left(\int_{R_s}^R k_1(R') dR' - \int_{R_s}^R k_2(R') dR' \right)\right) \quad (2)$$

に依存する項が含まれる。つまり、核の並進運動に由来する位相差に応じた振動が期待できる。位相を半古典論で計算するために、解離方向(図 2 の R 方向)の並進運動を古典的に扱い、その運動エネルギーから求まる波数ベクトルを分解経路に沿って次の(3)式に示すように積分した。

$$\phi_v = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{R_s}^R \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - BN(N+1) - V_v(R)] - l(l+1)/R^2 \right)^{1/2} dR \quad (3)$$

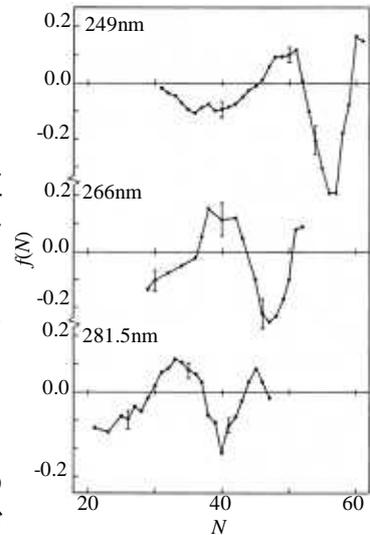


図 1 . $f(N)$ の分布

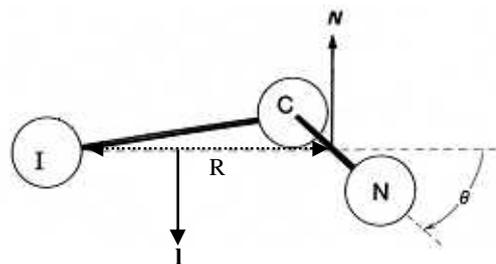


図 2 . ICN 分子のヤコビ座標

E は全エネルギーであり、それぞれの波長に応じた値をとる。CN の回転量子数 N はパラメータとして与えた。 l は I と CN の重心の間の相対運動の軌道量子数であり、系全体の角運動量を 0 とすると $l = -N$ である。 $V_\nu(R)$ は各電子状態 ν における断熱ポテンシャルを表している。ポテンシャルの計算はスピン軌道配置間相互作用法を用い、COLUMBUS プログラムによって行った。基底関数は C と N には Huzinaga-Dunning の DZ 基底に d 型分極関数を加えたものを、I には Hay-Wadt の RECP と cc-pVTZ 基底に d 型分極関数を加えたものを用いた[2]。

【結果】図 3 に $\theta = 40^\circ$ における断熱ポテンシャルの計算結果のうち、I チャンネルに相関するものを示した。ICN の光励起において遷移モーメントが大きい順に $4A'$ (直線型構造で $^3\ 0_+$ に相関)、 $4A''$ ($^1\ 1_1$)、 $3A'$ ($^3\ 1_1$) である。そこで今回は $4A' - 4A''$ 間及び $4A' - 3A'$ 間の位相差 \sin を計算した。図 4 に回転量子数 N の変化に伴う \sin の振る舞いを示す。(a) では N に応じた振動の様子が見られない。図 3 の $4A'$ と $4A''$ のポテンシャルは $R=6.0\text{a.u.}$ 付近から縮退しており、位相差を生じない。このことから $4A' - 4A''$ では位相差が生じる区間の幅が短いために顕著な振動が現れないと考えられる。(3) 式を用いた計算では N をパラメータとして与え、 θ を固定したポテンシャル曲線に沿った並進運動を考えている。しかし、本来 N は解離に伴って増加するため[2]、 N の値も解離に伴って変化する。この点を考慮すると振動が見られる可能性はある。(b) では N に応じて激しく振動している様子が見られる。また、図 1 では回転量子数 N が大きくなるほど振動周期が短くなっているが、このことも図 4(b) で再現できている。回転量子数が N から $N+1$ になるとき、回転エネルギーの増加量は $\Delta E_{rot} = 2B(N+1)$ であり、 N の値が大きいほど増加量も大きい。(3) 式において回転エネルギーの増加量の寄与が大きいということは、回転量子数が変化するときの位相差 θ の変化が大きくなることを意味する。すなわち、 N が大きくなるほど振動が激しくなる。さらに、図 1 では同じ N の値では、長波長のものほど $f(N)$ の振動周期が短くなっているが、図 4 ではこの性質も再現することができている。(3) 式において波長が長くなるほど(全エネルギー E が低くなるほど)位相に対する回転エネルギーの寄与が大きくなるので、 N が小さい段階でも振動が激しくなる。以上のことから $4A'$ と $3A'$ の量子干渉効果が $f(N)$ の振動を引き起こしている可能性が高いと考えられる。

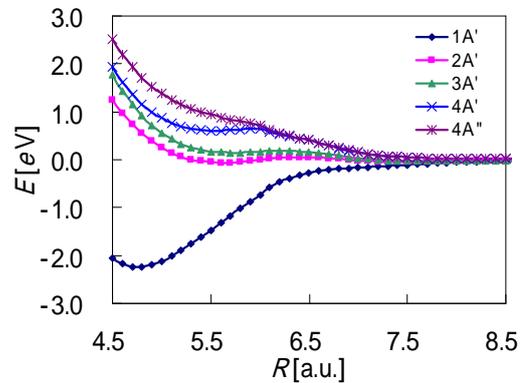


図 3 . ICN の断熱ポテンシャル ($\theta = 40^\circ$)

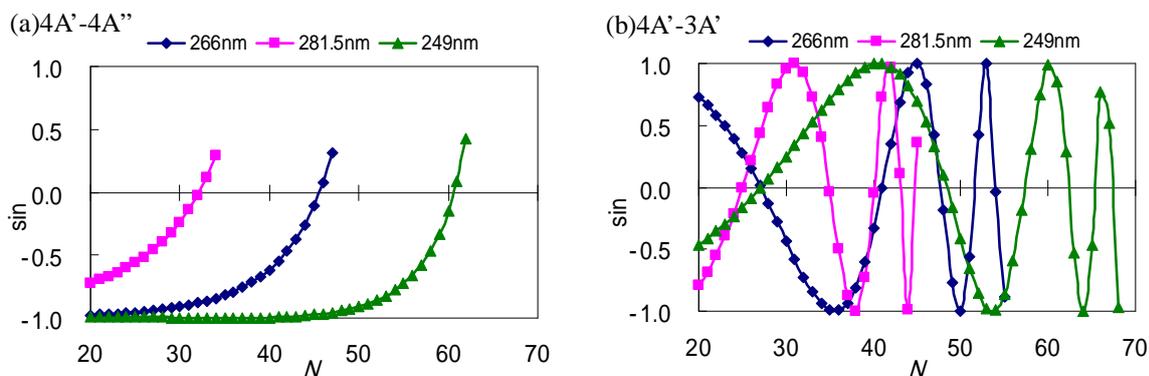


図 4 . \sin の N 依存性

【参考文献】 [1]H. Joswig, M. A. O'Halloran, R. N. Zare and M. S. Child, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **82**, 79 (1986). [2]Y. Amatatsu, S. Yabushita and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **100**, 4894 (1994).