

スピン-軌道相互作用を考慮した CH₃I 分子の光解離ダイナミクス(岐阜大地域¹、北大院理²) ○神谷宗明^{1,2}、池貝早紀²、武次徹也²

【緒言】

CH₃I 分子の紫外光第一吸収帯(A-band)における光解離反応 $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I} (^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$ は、重原子化合物の光解離の雛形として大きな興味を持たれ、非常に多くの実験的、理論的研究がなされてきた。この系においては A-band を構成する $^3Q_{0+}$ と 1Q 状態の間に conical intersection があるため、これらの状態間における非断熱遷移が生成物 I ($^2P_{1/2}$) と I ($^2P_{3/2}$) の割合に大きく影響を与えることが知られている。実験的には波長 266nm の光により電子状態 $^3Q_{0+}$, 1Q_1 , 3Q_1 へと励起され、解離により生成した I 原子の電子状態は $[^2P_{1/2}]/([^2P_{1/2}] + [^2P_{3/2}]) = 0.70 \sim 0.81$ となることが報告されている。

しかしながら、光解離過程のダイナミクスの詳細については依然として不明な点が多く残されている。特にこれら分岐比を決定する要因をミクロスコピックな観点から明らかにするためには、スピン-軌道相互作用を考慮した ab initio 電子相関法に基づく高精度なポテンシャル曲面の解析ならびに、全自由度を考慮した動力学シミュレーションが不可欠である。そこで本研究では CH₃I 分子の光解離のメカニズムおよびダイナミクスを明らかにすることを目的として、プログラム開発、量子化学計算を行った。

【方法】

量子化学計算には MOLPRO を用い、得られたエネルギー、エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルを利用して原子核および電子の自由度を時間発展させる動力学プログラムを開発した。

CH₃I の光解離では $n(\text{I-}5p_x)$, $n(\text{I-}5p_y)$, $\sigma(\text{I-}5p_z\text{-C-}2p_z)$ のいずれかの軌道から $\sigma^*(\text{I-}5p_z\text{-C-}2p_z)$ に一電子励起した 3E , 1E , 3A_1 状態が反応に関与する。基底状態 1A_1 と合わせてこれら 4 状態を SA-CASSCF(6,4)法で求め、その波動関数を用いて 12 次元のスピン-軌道カップリング行列を計算した。

さらにこの行列の対角項を CASPT2 法で求めた励起エネルギーに置き換え対角化することによりスピン-軌道相互作用を考慮した波動関数、励起エネルギーを求めた。この波動関数を数値微分することにより、分子動力学

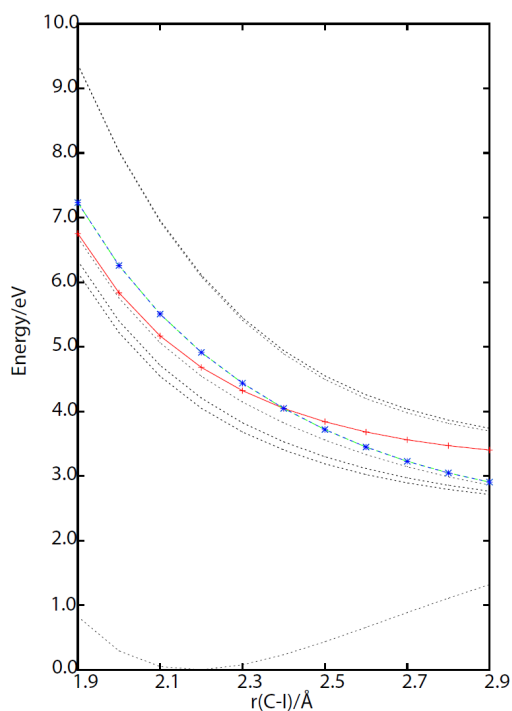


図 1. CH₃I → CH₃ + I に対するポテンシャルエネルギー曲線

に必要なエネルギー勾配、非断熱結合ベクトルの計算を行うプログラムを python で実装した。基底関数としては、I 原子の内殻電子には相対論的 ECP¹ を価電子軌道には cc-pVDZ-PP 用いることにより相対論効果、スピン-軌道相互作用を考慮した。C,H原子にはcc-pVDZを用いた。初期条件としては、CH₃I 基底状態の各振動モードに零点振動エネルギーを与え、振動子強度の大きい状態に励起させ、C₁ 対称でダイナミクスを追跡した。状態間遷移は Tully の方法² により考慮し、時間ステップは 0.1 fs で行った。

【結果】

図 1 に実験値による CH₃I の構造から、C-I 距離を変化させたときのポテンシャルエネルギー曲線を示した。

基底状態の平衡構造において、³Q₀、¹Q₁ への垂直励起エネルギーはそれぞれ 5.45 eV (228 nm), 5.15 eV (240 nm) となり UV 吸収スペクトルで求められる A-band の吸収波長 230-330 nm と非常によく一致した。また C-I 距離 2.3Å 付近で状態交差が確認された。

図 2 に基底状態 S₀ の振動基底状態から ¹Q₁ 状態に遷移した場合の trajectory に沿ったエネルギー変化と非断熱結合ベクトルの変化の様子を示す。ただしここではまだ状態遷移を考慮していない。この trajectory では、励起後 8 fs 前後で ³Q₀₊ と ¹Q₁ 状態が近接する非断熱領域を通過する。この領域における大きな非断熱結合ベクトルは非断熱遷移が解離後の I(²P_{1/2}) と I(²P_{3/2}) の分岐比に大きく影響を与えることを示唆している。Trajectory のより詳細な解析、状態遷移を考慮したダイナミクスの結果は当日発表する。

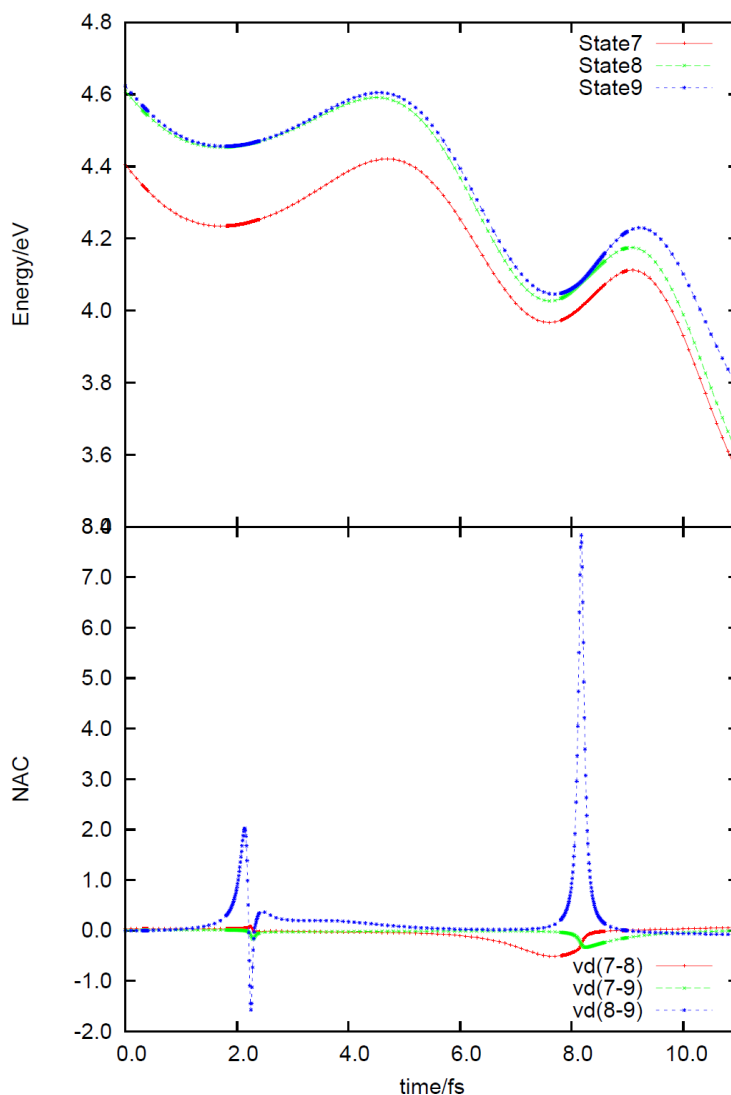


図 2. Trajectory に沿ったエネルギーと非断熱結合ベクトルの時間変化

[1] K.A. Peterson, et al., J. Phys. Chem. A **110**, 13877 (2006)

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