

4P117

重原子を含む二原子分子の光解離生成物が示す角運動量分極に関する理論的研究

○松岡 貴英, 大西 紗代, 藪下 聡 (慶大院・理工)

[序] 本研究の目的は, *ab initio* 計算により, 二原子分子の光解離生成物が示す角運動量の分極現象を明らかにすることである. この分極現象は, 解離過程において, 分子領域から解離領域にいたる全領域のポテンシャルエネルギー曲線と非断熱相互作用の影響を強く受ける. このため, 生成物の示す角運動量の分極について, 理論と実験を比較することによって, 電子状態計算の精度や光解離過程の詳細について検討することが可能となる.

アルカリハライド分子 RbI の低励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は反発的であり, 光励起過程のあと以下のように直接解離する.

RbI → Rb($^2S_{1/2}$) + I($^2P_{3/2}$) 第1吸収帯(ピーク: 330nm)
RbI → Rb($^2S_{1/2}$) + I*($^2P_{1/2}$) 第2吸収帯(ピーク: 270nm)
RbI → Rb(2P) + I($^2P_{3/2}$) 第3吸収帯(ピーク: 240nm)

本研究では RbI について, 第1吸収帯と第2吸収帯に相関する各断熱電子状態について電子状態計算を行った. 生成物の角運動量分極パラメータは, 非断熱相互作用を含めた波束法を用いて計算した. また, ICl 分子について同様の計算を行っているが, その結果は当日発表する.

[計算] スピン軌道相互作用を含めた電子状態計算を, COLUMBUS を用いて行った. アルカリ金属の基底関数に分散 d 関数を加えることによって, 分子の分極率が実測値に近くなるという Bagus らによる報告を参考に

表 1: Stoll の基底関数に分散 d 関数を含めた場合の分光定数 r_e , ω_e , $\omega_e x_e$. 振動準位 $v=0\sim 299$ を 4 次の Dunham 展開を用いて導出. SOCISD(TQ) は Davidson 補正を含めた計算結果である.

	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	D_e / cm^{-1}	ΔE_{SO}
SOCISD	3.23	132.76	0.280	23613	7352
SOCISD(TQ)	3.21	137.22	0.311	25719	7381
Expt.	3.18	138.51	0.335	26336	7603

し^[2], Stoll ら(2005)の I の有効内殻ポテンシャル RECP と基底関数, 同じく Stoll ら(2006)の Rb の RECP と分散 d 関数を加えた基底関数を用いて, スピン軌道相互作用を含めた 2 電子励起配置間相互作用法 SOCISD の計算を行った. 平衡位置 6.00 bohr 近傍では 0.01 bohr 間隔で計算を行った. 親分子の電子基底状態 $X0^+$ のポテンシャルエネルギー曲線 PEC と遷移双極子モーメント TDM を用いて, 初期の Franck-Condon 波束(FC 波束)を, 光学過程を一次摂動として決定した. 電子基底状態 $X0^+$ および第1吸収帯と第2吸収帯に相関する電子状態の PEC と, それらの電子状態間の非断熱相互作用項 NIT を用いて, 解離極限における波束から散乱行列を計算した. FC 波束の時間伝播計算には, Chebyshev 展開法を用いた.

[結果・結論] 吸収断面積の計算を行った結果, 第2吸収帯の帰属ができた. 実測のスペクトルでは

第2吸収帯と第3吸収帯のスペクトルが重なっているため^[3], 第3吸収帯に相関する電子状態が本研究の結果に影響する可能性がある. つまり, 第2吸収帯の各異方性パラメーター(β , α , γ)に, $\text{Rb}(^2\text{P})+\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ に相関する電子状態の寄与がないと否定できない. (**β**) 異方性パラメーター β には強い波長依存性が見られた. 波長 347nm では, 実験値 $\beta=0.06\pm 0.20$ ^[4]に対して理論値は平行成分の割合の方が強く $\beta=0.467$ となった. 波長 266nm では, 実験値は $\beta=0.48$ ^[5]に対して, 理論値は $\beta=0.912$ となった. $\beta>0$ であり, 平行成分が垂直成分よりも強いことは確認できたものの, 十分な定量性は得られなかった. 上述のように, $\text{Rb}(^2\text{P})+\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ に相関する電子状態の寄与が影響している可能性がある. また, 解離生成物の異方性パラメーター α と γ の実験値には, 第3吸収帯の生成物 $\text{Rb}(^2\text{P})$ の角運動量分極の寄与の存在は否定できないが, 本研究では $\text{Rb}(^2\text{S}_{1/2})$ の角運動量分極について検討した. (**α**) 波長 266nm の $\text{Rb}(^2\text{S}_{1/2})$ のスピンの分極パラメーターの理論値 $\alpha=0.058$ は, 実験値 $\alpha=0.138$ ^[5]と良い一致を示した. 異方性パラメーター α はインコヒーレントな光学遷移によって決定される. そのため, 波長 266nm で理論値と実験値が一致したことは, 1(III)への TDM が精度よく計算されたことを示唆している. (**γ**) $\text{Rb}(^2\text{S}_{1/2})$ のスピンの分極パラメーター γ は 1(III), $\text{B}0^+$ 状態間のコヒーレント成分であり, 図2に見られる γ の振幅は両状態への TDM に依存する. γ は励起波長に依存して振動しているが, これは 1(III), $\text{B}0^+$ 状態の PEC 上を解離する波束の解離極限における位相差が励起波長に依存するため, γ は分子領域から解離極限にいたる全域の PEC の影響を強く受ける. 平衡位置近傍において, 1(III), $\text{B}0^+$ のポテンシャルエネルギー差は, 核間距離に強く依存するため, この γ の値も, 親分子の平衡核間距離に強く依存する. 波長 266nm における理論値 $\gamma=-0.046$ そのものは実験値 $\gamma=-0.386$ と大きく異なるが, γ の振幅(約 0.33)は実験値と矛盾しない大きさである. 親分子の平衡核間距離の理論値は実験値より長い(表 1), γ の励起波長依存性にずれが生じた可能性がある.

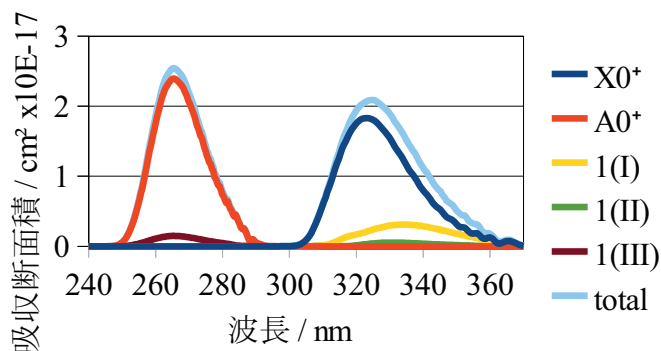


図 1: RbI の吸収強度の計算結果(700K).

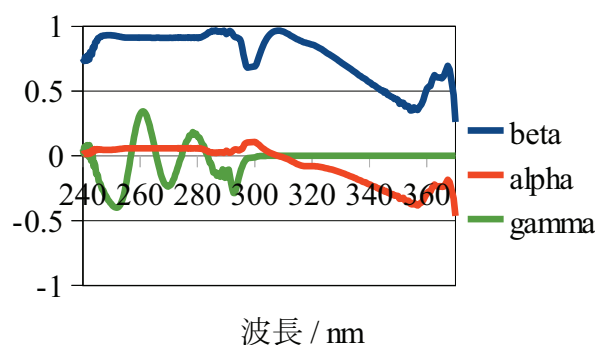


図 2: RbI の異方性パラメーター.

- [1] K. O. Korovin, B. V. Picheyev, O. S. Vasyutinskii, H. Valipour, and D. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **112**, 2059 (2000)
- [2] B. Mintz, A. K. Wilson, and P. S. Bagus, *Chem. Phys. Lett.* **468**, 286 (2009)
- [3] P. Davidovits and D. C. Brodhead, *J. Chem. Phys.* **46**, 2968 (1967)
- [4] W. R. Anderson, B. M. Wilson, R. C. Ormerod, and T. L. Rose, *J. Chem. Phys.* **74**, 3295 (1981)
- [5] A. G. Suits and O. S. Vasyutinskii, *Chem. Rev.* **108**, 3706 (2008)