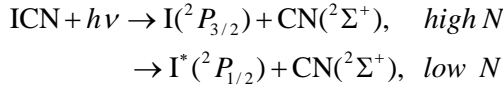


# 4P105

## ICN 分子の光解離生成物 CN の回転準位の微細構造分布に関する理論的研究 (慶大院理工) 太田 悠介、藪下 聡

ICN 分子の A-band( $\lambda \approx 230 \sim 310\text{nm}$ )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  $f(N)$  は、 $N$  の値に応じて振動することが古くから知られている(図 1<sup>[1])</sup>。この現象を引き起こすダイナミクスを明らかにすることが本研究の目的である。

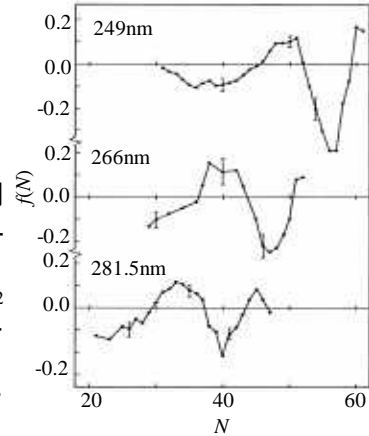


図 1 .  $f(N)$  の分布

Joswig らは 1980 年代に、I チャンネルに相関する 1 つのポテンシャルエネルギー曲面(PES)に沿った分解経路が非断熱遷移によって別の PES に分岐し、2 つの経路における核の de Broglie 波が干渉するというモデル計算を行った<sup>[1]</sup>。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。

これまで我々は、ICN の ab initio な PES(図 2<sup>[2])</sup>と、異なる解離経路における de Broglie 波の干渉モデルを用いて、平行遷移と垂直遷移それぞれの PES に沿った de Broglie 波の干渉効果が  $f(N)$  の振動を引き起こしている可能性が高いことを示唆することができた。このモデルでは解離方向の並進運動に古典力学を適用し、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積分し、de Broglie 波の位相を計算する。ICN の解離方向の自由度のみを考慮すると、位相差  $\Delta\phi_{ij}$  は

$$\phi_i = \lim_{R \rightarrow \infty} \int k(R) dR = \lim_{R \rightarrow \infty} \int \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} \{E - BN(N+1)^2 - V_i(R)\} - \frac{l(l+1)}{R^2}} dR \quad (1)$$

$$\Delta\phi_{ij} = \phi_i - \phi_j \cong \lim_{R \rightarrow \infty} \int \frac{\sqrt{2\mu/\hbar^2 \{V_j(R) - V_i(R)\}}}{\sqrt{E - BN(N+1)^2 - V_i(R) + \sqrt{E - BN(N+1)^2 - V_j(R)}} dR \quad (2)$$

となる。 $E$  は全エネルギーで吸収した光の波長に依存する。 $V_i(R)$  は変角  $\gamma$  を固定したときの断熱ポテンシャル、 $N$  及び  $l$  はそれぞれ解離生成物 CN の回転量子数、I-CN 間の相対運動の軌道角運動量量子数で、系全体の角運動量を 0 とすると  $l = -N$  である。図 2 の  $4A'$  と  $3A'$  の 2 準位に対して(2)式を数値積分して量子干渉効果を評価したものが図 3 であり、図 1 の特徴を表現している。つまり  $N$  が大きくなるほど振動が激しくなるが、これは  $N$  が大きくなるにつれて(2)式の分母の  $E - BN(N+1)^2$  が急激に小さくなり、位相差  $\Delta\phi_{ij}$  が急激に大きくなるためである。さらに、長波長

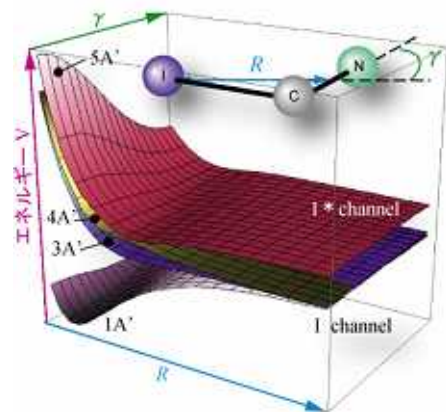


図 2 . ICN の PES

すなわち吸収エネルギーが小さいほどグラフが  $N$  の小さい側にシフトしている。これも(2)式の分母の  $E - BN(N+1)^2$  に注目すると、 $N$  を固定した場合に  $E$  の値が小さいほど、 $\Delta\phi_j$  が大きくなることから説明できる。

上記のモデルでは ICN の変角  $\gamma$  を固定し、 $N$  をパラメータとして与えて位相を求めていたが、電子励起状態の PES は  $\gamma$  方向に勾配を持ち(図2)、光分解の過程で  $\gamma$  は変化していく。そこで現在は変角の自由度も考慮

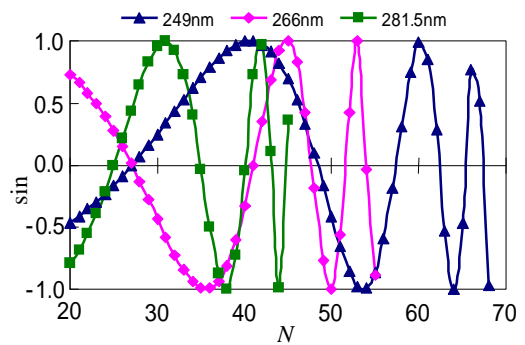


図3. 4A'-3A'の量子干渉効果の計算結果

に入れて解析を行っている。自由度が2以上になると1つの PES に沿った反応経路は複数存在する可能性があるため、軌跡計算を行うプログラムを作成した。そして、CN の回転角運動量  $N$  の大きさを求めることで、各解離チャンネルにおける回転量子数  $N$  の分布を定性的に示すことに成功した。ところで  $F_1, F_2$  状態は回転角運動量と電子スピンの相互作用によって分裂した状態であるため、CN の偏角の自由度に加え、電子スピンの自由度も古典論で取り扱うことで  $F_1, F_2$  状態の分布を古典力学的な軌跡計算で求めることが可能になると考えられる。

電子の自由度の古典的な取り扱いは1970年代後半に Miller らによって行われており<sup>[3]</sup>、以下ではそれを ICN 分子に応用する。また、以下ではそれぞれの角運動量に対応する作用・角変数の組を考える。例えば、回転角運動量  $N$  の大きさ  $N$  と  $z$  軸(解離方向)射影成分  $m_N$  に対応して  $(N, q_N)$  及び  $(m_N, q_{m_N})$  が定義される。系全体の角運動量は0として以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_T = \mathbf{N} + \mathbf{l} + \mathbf{J}_{12} = 0, \quad \mathbf{J}_{12} = \mathbf{j} + \mathbf{S} \\ m_{J_T} = m_N + m_l + m_{J_{12}} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで  $\mathbf{j}$  は I 原子上の電子の角運動量、 $\mathbf{S}$  は CN ラジカルのスピン角運動量を表す。これらを用いるとハミルトン関数は以下のように書ける。

$$H^{\text{CL}} = \frac{P^2}{2M} + \frac{l^2}{2\mu R^2} + \frac{N^2}{2\mu r^2} + H_{\text{el}}^{\text{CL}} \quad (4)$$

$$l^2 = N^2 + J_{12}^2 + 2m_N m_{J_{12}} + 2\sqrt{N^2 - m_N^2} \sqrt{J_{12}^2 - m_{J_{12}}^2} \cos(q_{m_N} - q_{m_{J_{12}}}) \quad (5)$$

(4)式に関する運動方程式を解くことで、電子の自由度も含めた軌跡計算が可能となる。そして解離極限において回転角運動量  $N$  とスピン角運動量  $S$  の内積

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{S} = m_N m_S + \sqrt{N^2 - m_N^2} \sqrt{S^2 - m_S^2} \cos(q_{m_N} - q_{m_S}) \quad (6)$$

が正のものを  $F_1$ 、負のものを  $F_2$  として  $F_1, F_2$  状態の分布を求めることができる。上記の方法による計算結果や考察に関しては当日発表する。

#### 【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).

[3]W. H. Miller and W. McCurdy, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5163 (1978).