

Theoretical Study on Vector Correlations in Photodissociation of ICl
 (Keio U) Takahide Matsuoka, Satoshi Yabushita

【序】 ICl などのハロゲン間化合物の光解離過程は、顕著なスピン軌道相互作用による様々な非断熱過程を含む。このため、生成物の分岐比や異方性パラメータ β 、あるいは角運動量分極パラメータに、複数の解離波束の間の量子干渉効果が現れる場合があり、興味深い。ICl の第 2 吸収帯(200~300 nm) (図 1) に含まれる断熱電子状態のうち $\Omega=0^+$ 対称性の電子状態は $0^+(\text{III})$, $0^+(\text{IV})$ であり、それぞれ $2^3\Pi_{0^+}(2341)$ と $3^3\Sigma_{0^+}(2422)$ を主配置とする電子状態であることが理論計算により確認されている[1]。ここで(pqrs)は電子配置($\sigma^p\pi^q\pi^*r\sigma^*s$)を示す。第 2 吸収帯の光解離生成物は、 $\text{I}+\text{Cl}^*$ と I^*+Cl が支配的であり ($\text{I}=\text{I}(^2P_{3/2})$, $\text{I}^*=\text{I}(^2P_{1/2})$ など)、それぞれの異方性パラメータはほぼ $\beta=-1$ と $\beta=2$ と観測されている[2,3]。つまり前者は $\Omega=1$ の対称性の励起状態で解離した生成物で、後者は $\Omega=0^+$ の励起状態で解離した生成物であるので、この実験結果は、図 1 の理論計算では吸収強度が同程度であるとされている $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ に垂直励起した後、それぞれは透熱的に I^*+Cl と $\text{I}+\text{Cl}$ に相関するにもかかわらず(図 2), I^*+Cl が支配的であることを示唆する。

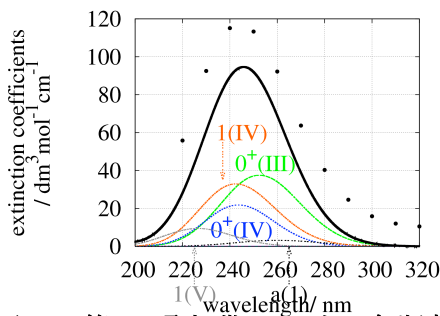


図 1. 第 2 吸収帯における各断熱電子状態の吸光係数. 点は実験値.

一方以前の理論計算で、 $0^+(\text{III})$, $0^+(\text{IV})$ 状態はそれぞれ断熱的に $\text{I}+\text{Cl}^*$ と I^*+Cl に相関することを踏まえ、吸収断面積とこれら 2 状態間に存在する回避交差(Av-1)における非断熱遷移確率から解離生成物の分岐比を計算したところ、 I^*+Cl と $\text{I}+\text{Cl}$ の比率は 2:1 となり実験値と矛盾した。

従来は分岐比の評価に断熱状態間の干渉効果を含めていなかったが、本来は回避交差 Av-1 における $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ 状態の de Broglie 波の位相差 $\Delta\phi$ に依存して断熱状態間に量子干渉が起きる(図 2)。Av-1 に至るまでの 2 つの断熱電子状態の de Broglie 位相は、Young の 2 重スリットにおける波の位相に対応する。

先に第一吸収帯の光解離生成物の角運動量分極では異なる対称性の励起状態($\Omega=0^+$, 1)間の位相干渉が重要であることを示した[4]。ここでは、同じ対称性($\Omega=0^+$)の状態間の量子干渉効果がこの分岐比に重要な寄与を示し、この効果を含めて初めて最近の実験結果を説明することが出来ることを報告する。

【理論と計算】 RECP 法によりスピン軌道(SO)相互作用を含んだ電子状態計算を、COLUMBUS を用いて行った。ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)と 1 次非断熱結合項(NACT)は SO 相互作用を含む多参照 2 電子励起配置間相互作用法により計算し、遷移双極子モーメント(TDM)は 1 電子励起配置までを考慮して計算した。これらの情報を用いて、Chebychev 展開法による波束計算を行った。この波束計算から、Franck-Condon(FC)領域の電子状態 J で展開した解離チャンネル I の散乱行列を吸収波長 λ に依存する関数として計算した。簡単のために、この散乱行列をその振幅 $r_{IJ}(\lambda)$ と

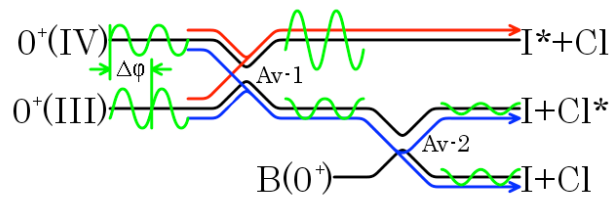


図 2. $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ の相関図. Av-1 において 2 つの状態が分岐する. $0^+(\text{III})$ に分岐した成分は再び Av-2 において分岐する.

位相 $\varphi_{IJ}(\lambda)$ を用いて $r_{IJ}(\lambda)\exp(i\varphi_{IJ}(\lambda))$ と表すと、解離チャンネル I の散乱部分断面積 $\sigma_I(\lambda)$ は次式で与えられる。

$$\sigma_I(\lambda) = \sum_J r_{IJ}^2(\lambda) + \sum_{J \neq J'} r_{IJ}(\lambda)r_{IJ'}(\lambda)\cos(\varphi_{IJ}(\lambda) - \varphi_{IJ'}(\lambda)) \quad (1)$$

(1)式の第2項が位相干渉効果に対応する。この第2項を含めた場合と無視した場合の散乱部分断面積を計算して、実験値との比較を行った。

【結果と考察】 $0^+(\text{IV})$ 状態の主配置は基底状態 $X(0^+)$ の主配置 $1^2\Sigma^+(2440)$ から2電子励起配置である $3^2\Sigma^+(2422)$ であるが、スピン軌道相互作用による $2^3\Pi_0^+(2341)$ からの intensity borrowing のため $0^+(\text{III})$ と同程度の吸光係数が計算から得られた(図1)。 $0^+(\text{III})/0^+(\text{IV})$ 状態間の非断熱遷移確率は $0.83(200\text{ nm})\sim 0.74(300\text{ nm})$ と計算され、[1]の理論計算の 0.80 と同程度の大きさであった。従来は、実験も計算も各チャンネルの散乱部分断面積を吸収強度と非断熱遷移確率の単純な積の和として評価しており[2,3]、解離過程における断熱状態間の位相干渉効果を無視していた。

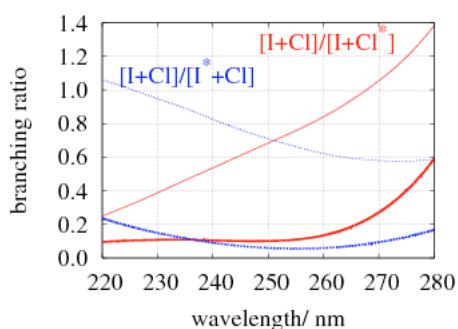


図4. 解離チャンネルの分岐比. 細線: 干渉項を含まない場合. 太線: 干渉項を含む場合.

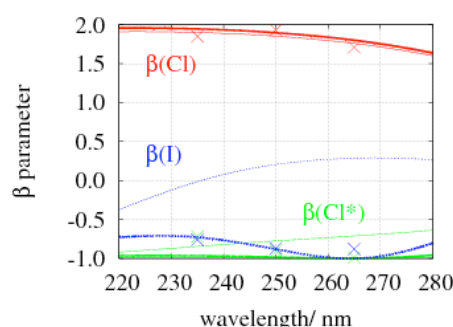


図3. 解離生成物の異方性パラメータ β . \times 印: 実験値[3]. 細線: 干渉項を含まない場合. 太線: 干渉項を含む場合.

(1)式に従って、干渉項を含む場合と無視した場合で、分岐比と異方性パラメータ β に顕著な違いが得られた(図3, 4). 分岐比の計算に干渉項を含む場合、これは最近の実験値[3] $[I+Cl]/[I^*+Cl] \approx 0.1$ と $[I+Cl]/[I+Cl^*] \leq 0.1$ と良く一致する。また異方性パラメータ β についても同様である。第2吸収帯における $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ の散乱部分断面積は、回避交差 Av-1 , Av-2 における遷移確率 p_1, p_2 と $0^+(\text{III})$, $0^+(\text{IV})$ 状態の吸収断面積 $\tilde{\sigma}_{\text{III}}, \tilde{\sigma}_{\text{IV}}$ を用いて、(1)式より次のように表現される。

$$\sigma_{\text{III}}(\lambda) = (1-p_2) \left[p_1 \tilde{\sigma}_{\text{IV}} + (1-p_1) \tilde{\sigma}_{\text{III}} + 2\sqrt{p_1(1-p_1)\tilde{\sigma}_{\text{III}}\tilde{\sigma}_{\text{IV}}} \cos(\Delta\varphi) \right] \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{IV}}(\lambda) = (1-p_1) \tilde{\sigma}_{\text{IV}} + p_1 \tilde{\sigma}_{\text{III}} - 2\sqrt{p_1(1-p_1)\tilde{\sigma}_{\text{III}}\tilde{\sigma}_{\text{IV}}} \cos(\Delta\varphi) \quad (3)$$

ここで位相差 $\Delta\varphi$ は回避交差 Av-1 に至るまでの PEC とその非断熱遷移過程からの寄与および TDM の位相差を含んでいる。先に調べた第1吸収帯の光解離生成物 $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ の角運動量分極パラメータ $\text{Im}[a_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$ についても干渉効果は確認されており、励起波数を変化させると干渉による強弱が周期的に繰り返され、その励起波数のサイクルは $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 程度であった[4]。一方、今回の位相差 $\Delta\varphi$ の1サイクルは 10000 cm^{-1} 以上であり波長依存性は弱い。これは FC 領域から Av-1 の領域における $0^+(\text{III})$, $0^+(\text{IV})$ 状態の PEC がほぼ平行でその差が小さいことによる。

[1] S. Yabushita, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **461-462**, 523(1999). [2] L. Rogers *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 159(1996). [3] N. Diamantopoulou *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 194314(2011). [4] T. Matsuoka *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*(2012), doi: 10.1002/qua.24203.