

I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離反応に関する理論的研究(<sup>1</sup>慶大院理工・<sup>2</sup>東大院総合) 小鷲聡美<sup>1</sup>・阿部俊平<sup>1</sup>・菅原道彦<sup>1</sup>・中西隆造<sup>2</sup>・永田敬<sup>2</sup>・藪下聡<sup>1</sup>

## Theoretical Study on the Photodissociation Processes of Tri-iodide Anion

(Keio Univ. Faculty of Science and Technology; Tokyo Univ. Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences) S.Kowashi, S.Abe, M.Sugawara, R.Nakanishi, T.Nagata, S.Yabushita

【序】I<sub>3</sub><sup>-</sup>は可視・近紫外領域に光吸収帯 B(<sup>1</sup>Π<sub>1g</sub>), C(<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>), D(<sup>1</sup>Σ<sub>0+u</sub>) を有し、その光解離反応は 3 体解離生成物 I+I+I<sup>-</sup> および I<sub>2</sub>+I<sup>-</sup> や I<sub>2</sub><sup>-</sup>+I の 2 体解離生成物の複数の生成物チャンネルを持つこと、気相と液相で解離生成物が大きく異なること、さらに気相中における I<sub>2</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup> の分岐比が顕著な励起波長依存性を示すことなど興味深い結果が報告されているが<sup>[1][2]</sup>, その解離機構の詳細は不明確である. 本研究では *ab initio* 計算により C バンド励起後の解離反応に関するポテンシャルエネルギー面(PES)と非断熱結合項(NACT)を新たに求め、これらを用いた動力学計算により分岐比を求め、分岐比の励起波長依存性に関する考察を行った.

【計算】電子状態計算には COLUMBUS を用い、PES は縮約スピン軌道相互作用(COSOCI)法により求めた. 4d までを内殻、5s5p 軌道を原子価殻とする Stoll らの相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)を用い、基底関数は[6s5p4d2f]とした. NACT の計算では、Christiansen らの RECP を用い基底関数は[4s4p1d1f]とし、一電子励起配置間相互作用(FOCI)法による CI 波動関数の数値微分より求めた. いずれも一電子軌道は原子価軌道のうち 5p からなる活性軌道(2σ<sub>u</sub>1π<sub>u</sub>1π<sub>g</sub>2π<sub>u</sub>3σ<sub>g</sub>3σ<sub>u</sub>)に 16 電子を分配した状態平均 SCF 法によった. 動力学計算には Tully の fewest switches 法<sup>[3]</sup>を用いた.

【結果と考察】励起直後は直線構造が安定であり共線型の I<sub>3</sub><sup>-</sup> の計算を行った.

図 1 に C バンドの主成分と同じ Ω=0<sup>+</sup> の対称性の断熱 PES (S<sub>1-3</sub>)を示す. この結果から C バンド(S<sub>3</sub>)に励起した I<sub>3</sub><sup>-</sup> の軌跡として以下の運動が考えられる. 先ず S<sub>3</sub> 面の勾配に従い 3 体解離方向に進行し、(i) 円錐交差を通過して、S<sub>3</sub>に残るものと S<sub>2</sub> に遷移するものに分岐する.この領域の PES の詳細から、前者は 3 体に解離し、後者の一部はやはり 3 体に解離し、残りは S<sub>2</sub> の勾配に従い 2 体解離方向に進行して回避交差領域に到達したのち、(ii) さらに分岐して、最終的な生成物の I<sub>2</sub><sup>-</sup>+I と I<sub>2</sub>+I<sup>-</sup> が生成する.

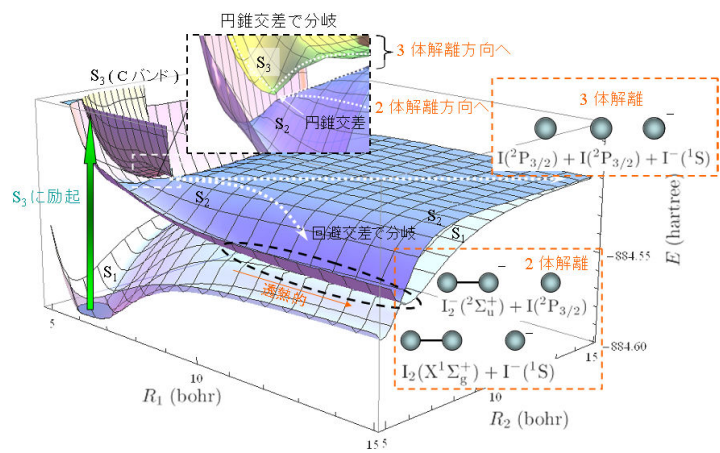


図1 I<sub>3</sub><sup>-</sup> のポテンシャルエネルギー面 (PES). S<sub>1</sub>~S<sub>3</sub> は断熱 PES.

解離生成物の分岐比は分岐過程(i), (ii)において円錐交差, 回避交差を横断する際の遷移確率で表現される. 次にこの遷移確率を正確に見積るために電子状態 I-J 間の NACT を計算した.

$$g_{IJ} = \langle \Phi_I | \frac{\partial \Phi_J}{\partial R_A} \rangle = \sum_K C_K^I \frac{\partial C_K^J}{\partial R_A} + \sum_{i,j} \rho_{ij}^{IJ} \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial R_A} \rangle = g_{IJ}^{CI} + g_{IJ}^{MO} \quad (1)$$

ここで R<sub>A</sub> (A=1,2) は I-I 間距離, C<sub>K</sub><sup>I</sup> は CI 法における電子状態 I における配置関数 K の CI 係数, ρ<sub>ij</sub><sup>IJ</sup> は遷移密度行列, φ<sub>i</sub> は i 番目の分子軌道を表している. NACT は CI 係数の微分項 g<sub>IJ</sub><sup>CI</sup> と分子軌道の微分項 g<sub>IJ</sub><sup>MO</sup> から構成される. 図 2 に g<sub>23</sub> を示すが, D<sub>∞h</sub> を維持する x 軸上 (称伸縮方向) において

$S_2$ ,  $S_3$  の電子状態はそれぞれ  ${}^3\Pi_{0+g}$ ,  ${}^3\Pi_{0+u}$  であり,  $g$  と  $u$  の異なる対称性のため  $g_{23}=0$  であるが, 円錐交差近傍でわずかに  $y$  軸方向 (反対称伸縮方向) にずれた位置では  $g, u$  対称性を失い非常に大きな値を持つ. このため分岐過程(i)で高い確率の遷移を引き起こす. さらに  $g_{23}$  は  $y$  に関して奇関数で,  $x$  に関しては Lorentz 関数的な振

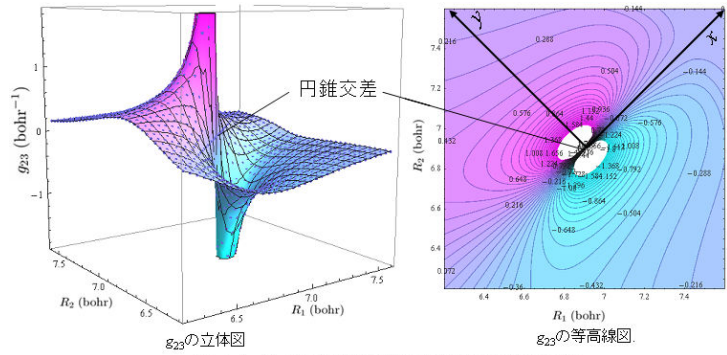


図 2  $S_2$ - $S_3$  間の円錐交差近傍における NACT  $g_{23}$

舞いを示すなど, 特徴的な形状を示している. 他方, 回避交差領域における  $g_{12}$  のピークは  $R_1$  が長いほど増加する性質(図 3)を持つため, 軌跡がこの回避交差を横断するとき,  $R_1$  が短い (長い) と断熱的 (透熱的) になる.

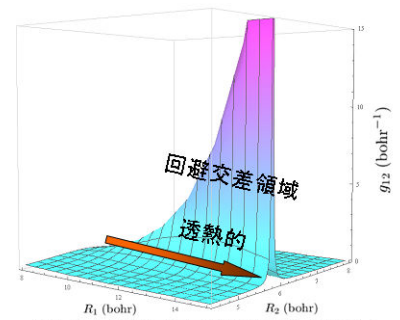


図 3  $S_1$ - $S_2$  間の回避交差領域における NACT  $g_{12}$

以上の結果を踏まえ定量的に分岐比を求め, 分岐比の励起波長依存性の理由を明らかにするため, PES, NACT を解析関数にフィットし, 動力学計算<sup>[3]</sup>を行った. 軌跡の初期座標と初期速度の分布には基底状態における振動基底状態の Wigner 分布を用いた.

$$W(Q, P) = \prod_i \frac{1}{\pi \hbar} \exp\left(-\frac{\omega_i Q_i^2}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{P_i^2}{\hbar \omega_i}\right) \quad (2)$$

ここで  $i$  は対称振動および反対称振動,  $\omega_i$  は角振動数,  $Q_i$  は基準座標,  $P_i$  は運動量を表している. この分布による各励起エネルギーにおける吸収確率は平衡位置における垂直励起エネルギー (およそ 3.4 eV) にピークを持ち, C バンドのスペクトルと対応した(図 4). また各励起エネルギーで核配置  $\mathbf{R}(t)$  と最終的な分岐比を計算した. 表 1 に分岐比を, また図 5 に 3.26 eV での軌跡の例を載せる. 表 1 から,  $I_2 + I^-$  の収量は少なすぎるものの, 実験的な  $I_2^- + I$  の分岐比の特徴が再現されていることがわかる. 軌跡計算の詳細は発表当日報告する.

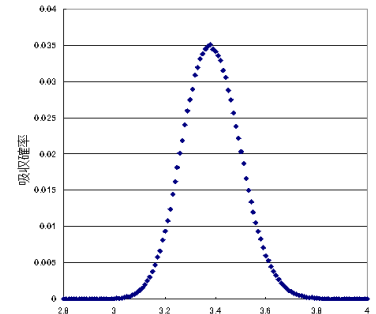


図 4 吸収確率

表 1:  $I_3^-$  の光解離反応による解離生成物の分岐比 (%)

$h\nu$ (eV)	Expt1. <sup>[1]</sup>			Expt2. <sup>[2]</sup>			Calc.		
	$I_2 + I^-$	$I_2^- + I$	$I + I + I^-$	$I_2 + I^-$	$I_2^- + I$	$I + I + I^-$	$I_2 + I^-$	$I_2^- + I$	$I + I + I^-$
3.18	27	37	36				10.3	17.2	72.4
3.26				51±2	17±4	32±8	11.7	16.9	71.4
3.31	36	24	40				9.03	15.5	75.5
3.35						5	10.9	12.2	76.9
3.44	27	22	51				8.03	9.36	82.6
3.49				46±4	11±3	43±6	2.93	11.3	85.8
3.59				51±0	7±0	41±10	4.11	12.3	83.6
3.64	20	17	63				0.00	12.0	88.0

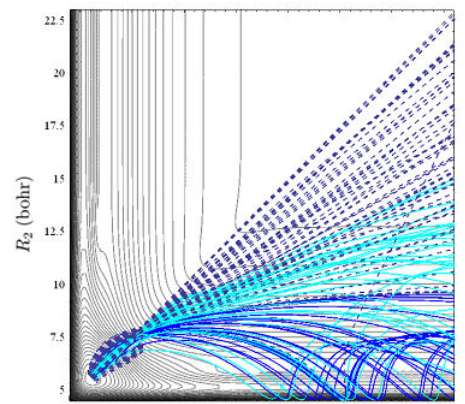


図 5 軌跡

- [1] A. A. Hoops, et al., *J. Chem. Phys.*, **120**, 7901 (2004).  
 [2] R. Nakanishi et al., *J. Chem. Phys.*, **126**, 204311 (2007).  
 [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1061 (1991).