

2E17

量子論と半古典論による ICl 分子の光解離過程における量子干渉効果

(慶大院理工) ○松岡 貴英, 藪下 聡

Quantum Interference Effect in the Photodissociation Processes of ICl molecule with
Quantum and Semi-classical Approaches

(Keio Univ.) ○ Takahide Matsuoka, Satoshi Yabushita

【序】ICl の第 2 吸収帯(200~300 nm)に含まれる断熱電子状態のうち $\Omega=0^+$ 対称のものは、それぞれ $2^3\Pi_0^+(2341)$ と $3^3\Sigma_0^+(2422)$ を主配置とする $0^+(III)$, $0^+(IV)$ であり、その遷移双極子モーメント (TDM) は二乗値 0.0179, 0.0099 bohr² を持ち、図 1, 2 のように各解離チャンネルに相関する [1]. ここで (pqrs) は $(\sigma^p\pi^q\pi^*\pi^*\sigma^*s)$ の電子配置を意味する. 第 2 吸収帯の光解離生成物は、振動電場に垂直方向では $I+Cl^*$ が、また平行方向では I^*+Cl が支配的に観測されている ($I=I(^2P_{3/2})$, $I^*=I(^2P_{1/2})$ など) [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. I^*+Cl に透熱的に相関するのは $0^+(III)$ であるので、 $0^+(III)$ の吸収強度は $0^+(IV)$ のそれよりも非常に大きい、と実験から予想された.

以前の理論計算 [1] で、 $0^+(III)$, $0^+(IV)$ 状態はそれぞれ断熱的に $I+Cl^*$ 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 $I+Cl$ の比率は 2:1 となり実験値と矛盾した. ただしこの理論計算においては断熱状態間の干渉効果を含めていなかった. しかし本来は回避交差 Av-1 における $0^+(III)$ と $0^+(IV)$ 状態の de Broglie 波の位相差 $\Delta\phi$ に依存して、解離波束の間に量子干渉が生じるため (図 1), これを含めた評価が必要である. Av-1 に至るまでの 2 つの断熱状態の 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.

本研究では、この干渉効果を含めることによって実験と理論計算の間の矛盾が解消されることを示す. 特に、Av-1 において $0^+(III)$ 状態の確率振幅が弱められ $0^+(IV)$ 状態のそれが強められることについて、その詳細を量子論と半古典論を用いて分析を行う.

【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、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、還元散乱行列を用いた半古典論による計算、および半古典的取り扱いに基づいた Classical Path Method [4] による計算を行った.

【結果と考察】 $0^+(IV)$ 状態の主配置は $3^3\Sigma_0^+(2422)$ であり、 $1^1\Sigma^+(2440)$ が主配置の基底状態 $X(0^+)$ からは 2 電子励起である. しかし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 $0^+(III)$ と同程度の吸光係数が計算から得られた. 第 2 吸収帯の同じ励起エネルギーにおいて、これら 2 状態の吸光係数は共に有限の大きさを持ち強く重なり合い、また Av-1 における非断熱遷移確率は $p_1 \cong 0.80$ であった. 第 2 吸収帯における $0^+(III)$ と $0^+(IV)$ の散乱部分断面積 (それぞれ断熱的に $I+Cl^*$ と I^*+Cl に相関) は、回避交差 Av-1, Av-2 にお

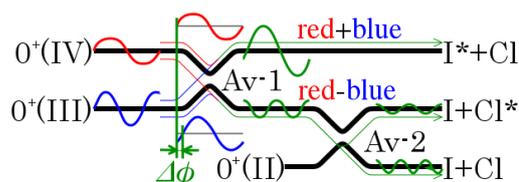


図 1. $0^+(III)$ と $0^+(IV)$ の相関図. Av-1 において 2 つの状態に分岐する. $0^+(III)$ に分岐した成分は再び Av-2 において分岐する.

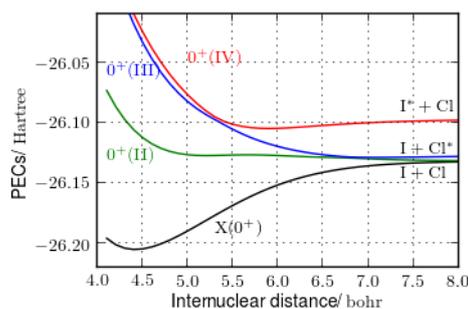


図 2. $\Omega = 0^+$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線.

る非断熱遷移確率 p_1, p_2 と基底状態から $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ 状態への TDM $\mu_{\text{III}}, \mu_{\text{IV}}$ を用いて、次のように表現される。

$$\sigma_{\text{I+Cl}}^* = (1 - p_2) \left[p_1 \mu_{\text{IV}} + (1 - p_1) \mu_{\text{III}} - 2 \mu_{\text{III}} \mu_{\text{IV}} \sqrt{p_1 (1 - p_1)} \cos(\Delta\phi) \right] \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{I+Cl}} = (1 - p_1) \mu_{\text{IV}} + p_1 \mu_{\text{III}} + 2 \mu_{\text{III}} \mu_{\text{IV}} \sqrt{p_1 (1 - p_1)} \cos(\Delta\phi) \quad (2)$$

解離断面積に寄与する干渉効果は $2 \mu_{\text{III}} \mu_{\text{IV}} \sqrt{p_1 (1 - p_1)} \cos(\Delta\phi)$ と表される ($\Delta\phi$ は $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ 上の波が Av-1 通過時に持つ位相差 (図 1))。特にこの振幅は、TDM の二乗値と遷移確率の積 $\mu_{\text{IV}}^2 p_1, \mu_{\text{III}}^2 (1 - p_1)$ の幾何平均である。同じ平行成分の TDM を持ち、スペクトルが強く重なる $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ は、非断熱遷移が完全に透熱でも断熱でもない、という干渉効果が強く生じる条件を全て満たす。Franck-Condon 領域で $0^+(\text{III})$ 状態に遷移し回避交差を $(1 - p_1)$ の確率で断熱的に通過した成分 $\mu_{\text{III}}^2 (1 - p_1)$ と、 $0^+(\text{IV})$ 状態に遷移したのち p_1 の確率で非断熱遷移した成分 $\mu_{\text{IV}}^2 p_1$ が、ほぼ同程度の大きさであるため、強い干渉効果が生じることになる。

位相差 $\Delta\phi$ は、2 つの断熱状態の波数 $k_{\text{III,IV}}$ を座標 R について積分した作用積分の差として表される。2 つの断熱状態のポテンシャルエネルギーの差が小さいほど、(3) 式の位相差 $\Delta\phi$ の励起エネルギー依存性 $\partial\Delta\phi / \partial\Delta E$ は小さい。 $\partial\Delta\phi / \partial\Delta E$ は、Av-1 を通過する前の断熱 PEC の勾配差によって (4) 式のように表現される。ここで、 $R_{\text{III}}, R_{\text{IV}}$ は各励起エネルギー ΔE における $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ ポテンシャル曲線 (PEC) の転向点である。

$$\frac{\partial\Delta\phi}{\partial\Delta E} = \frac{\partial}{\partial\Delta E} \left\{ \int_{R_{\text{III}}}^{R_c} k_{\text{III}} dR - \int_{R_{\text{IV}}}^{R_c} k_{\text{IV}} dR \right\} \quad (3)$$

$$= \int_{\Delta E}^{E_c} \sqrt{\frac{\mu}{2(\Delta E - V)}} \left(\frac{dR_{\text{III}}}{dV} - \frac{dR_{\text{IV}}}{dV} \right) dV \quad (4)$$

SOCI 計算結果によると $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ の PEC は FC 領域で近接し、回避交差 Av-1 までほぼ平行であった (図 2)。干渉効果が長波長側で顕著に寄与するため、I+Cl の断面積の平行成分が減少 (異方性パラメータ β 値も減少) し、実験値との不一致は解消された (図 3)。通常、原子などの重粒子の干渉効果は励起エネルギー依存性が強く、乱雑位相的に打ち消される場合が多いが、 $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ の PEC の特異性により、(4) 式の被積分関数は小さく、励起エネルギー依存性が弱いとみなせる。

Av-1 通過後における $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ のノルムについて、いずれの計算方法も $0^+(\text{III})$ が弱められ、 $0^+(\text{IV})$ が強められる結果を示した (図 4)。この干渉効果は 2 状態間の位相差 $\Delta\phi$ を反映したものである。講演では、その位相差 $\Delta\phi$ を決定する要因について述べる。

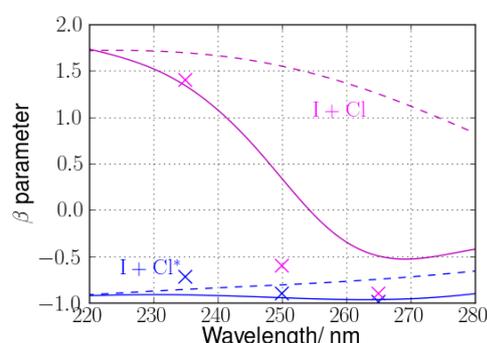


図 3. I+Cl チャンネル (赤) と I+Cl* チャンネル (青) の異方性パラメータ β の計算結果 (実線: 干渉効果有り. 点線: 干渉効果無し) と実験値 [2] (x)。

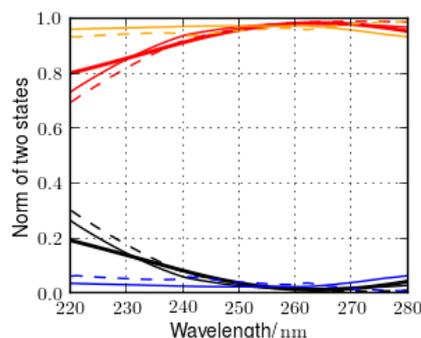


図 4. 断熱基底 (実線) と透熱基底 (破線) を用いて評価した Av-1 通過後における $0^+(\text{III})$ (黒・青) と $0^+(\text{IV})$ (赤・橙) のノルム. 黒と赤の太線: 波束計算. 黒と赤の細線: 半古典還元散乱行列. 青と橙の細線: Classical Path Method.

- [1] S. Yabushita, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **461-462**, 523(1999). [2] N. Diamantopoulou *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 194314(2011). [3] L. Rogers *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 159(1996). [4] E. E. Nikitin, *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Clarendon, Oxford, 1974).