

3P117

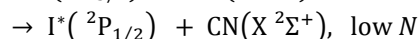
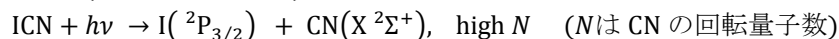
ICN 分子の光解離生成物 I+CN 間の相互作用ポテンシャルに関する理論的研究
(慶大院・理工) ○池崎 智哉、太田 悠介、藪下 聡

Theoretical study on the interaction potentials between the photoproducts of
I+CN in the photodissociation of ICN

(Keio Univ) ○Tomoya Ikezaki, Yusuke Ohta, Satoshi Yabushita

【序】

ICN 分子の A-band($\lambda \approx 230\sim 310$ nm) 励起による光解離反応には、次の 2 種類の生成物チャンネル



が存在する。CN は、Iチャンネルで高い回転量子数に、I*チャンネルでは低い回転量子数に分布する。さらに CN の回転準位は、その回転運動の角運動量と電子スピンの相互作用により、 $J = N \pm 1/2$ と表現される 2 つの微細構造準位 F_1, F_2 に分裂するが、特に興味深い点は、Iチャンネルにおける F_1, F_2 準位分布が非統計的で、さらにその割合が励起波長や N の大きさに応じて変化することである。これは、ICN の解離反応経路が、その途中で起こる非断熱遷移によって複数のポテンシャル面 (PES) に分岐し、それぞれの PES 上での核の de Broglie 波が量子干渉することに起因すると考えられているが[1,2]、詳細は不明である。ここで、この de Broglie 波同士の量子干渉が生成物の微細構造準位分布を通して観測されるためには、非断熱遷移領域を通過後、解離極限に至るまでの PES は断熱的に振る舞うことが必要である。Chen[3] は、比較的長距離領域における相互作用ポテンシャルは、主に I の電子四重極子モーメントと CN の双極子モーメントの間の静電的な相互作用で記述できることを指摘している。I 原子の四重極子モーメントは、基底状態($J = 3/2$)だけが有限な値を持ち、I*チャンネル($J = 1/2$) では 0 である。本研究では、これらの特徴を検討するために特に漸近領域の PES の振る舞いを調べた。

【理論・計算方法】

ICN の励起状態の計算には COLUMBUS プログラムを用い、 $^1\Sigma^+$ 、 $^1\Pi_x$ 、 $^3\Pi_x$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^3\Pi_y$ 、 $^3\Pi_z$ の 6 つの spin-free(SF)状態の CI 波動関数を基底とした縮約スピン軌道(SO)CI 法を用いた。また、漸近領域での CN の双極子モーメント μ_{CN} と I の四重極子モーメント Q_I との相互作用のモデルポテンシャルは以下の(1)式で計算した。ここで R は z 軸上においた CN の重心と I の間の距離を表している。

$$V(R) = (3\mu_{\text{CN}}Q_I/2R^4)\{\cos\theta_a(3\cos^2\theta_b - 1) - 2\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\theta_b\cos(\phi_a - \phi_b)\} \quad (1)$$

θ_a, θ_b は、 z 軸に対する、双極子と四重極子の天頂角、 ϕ_a, ϕ_b は、ICN が xz 平面上で屈曲型構造をとるときの x 軸からの方位角である。 μ_{CN} には実験値[4]を、 Q_I は最近の理論値[5]を用いた。

【結果・考察】

(1) 直線構造における C-I 間の伸縮に対するモデルポテンシャルについて

$R_{\text{Cl}} = \infty$ の解離極限で縮重したエネルギーからの変化量の絶対値を $\Delta E(\Sigma^+), \Delta E(\Pi)$ とおき、横軸に $\log R$ 、縦軸に各 $\log \Delta E$ をとると、(1)式のモデルポテンシャルのグラフは、 -4 の傾きを持つ直線となる。Fig.1 をみると、スピンフリー(SF)状態の CI 計算値は Σ 状態・ Π 状態ともに、それぞれのモデルポテンシャルの直線の上に重なっていることがわかる。同様に Fig.2 をみると、SO 相互作用を考慮した CI 計算値は、I チャンネルに相関する $^1\Sigma_0^+$ 、 $^3\Pi_2$ 、 $^3\Pi_0^-$ 、 $^1\Pi_1$ に注目すると、SO 相互作用を考慮したモデル PES の直線に乗っていることがわかる。また、I が四重極子をもたない I*チャンネルに相関する $^3\Pi_0^+$ 、 $^3\Sigma_1^+$ は、直線から大きく外れ、別の弱い遠距離相互作用で表現されることが示唆される。したがって、 $15 a_0 < R_{\text{Cl}} < 70 a_0$ の領域では、CN の双極子と I の四重極子との相互作用が $^1\Sigma_0^+$ 、 $^3\Pi_2$ 、 $^3\Pi_0^-$ 、 $^1\Pi_1$ の PES の振る舞いを支配していることが確認できた。

(2) 分子の変角に対するモデルポテンシャルについて

続いて、角度 θ_a, θ_b を変化させたときのモデルポテンシャルを計算した。 Σ^+ 、 Π_x 状態に関しては、角度 θ_a, θ_b に相関関係がある。与えられた θ_a に対して、最安定あるいは最不安定な四重極子の主軸の向き θ_b を求めるため、変分的に考えて、

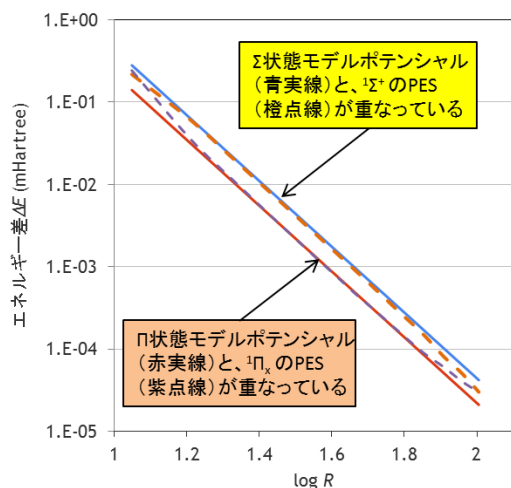


Figure 1 R_{CI} の伸縮に対する SF 状態の PES とモデルの比較($\theta_a = 0$) (ΔE は絶対値をとっている)

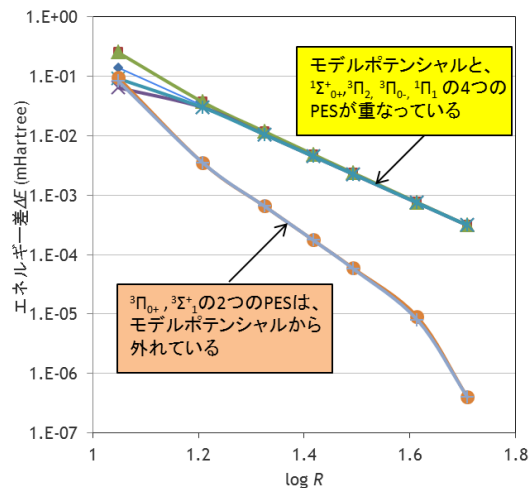


Figure 2 R_{CI} の伸縮に対する SO を含む場合の PES とモデルの比較($\theta_a = 0$) (ΔE は絶対値をとっている)

$$\frac{\partial V(R, \theta_a, \theta_b, \phi_a, \phi_b)}{\partial \theta_b} = (3\mu_{CN} Q_1 / R^4) \left\{ \frac{3}{2} \cos \theta_a \sin 2\theta_b + \sin \theta_a \cos 2\theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) \right\} = 0 \quad (2)$$

$$\rightarrow \tan 2\theta_b = -(2/3) \tan \theta_a \cos(\phi_a - \phi_b) \quad (0 < \theta_a, \theta_b < \pi), (\cos(\phi_a - \phi_b) = -1) \quad (3)$$

の相関があることがわかった。ここで得た θ_a, θ_b の関係をモデルポテンシャルに組み込んで、CI 計算の値と比較した。まず Fig.3 より、 Σ^+ , Π_x , Π_y の SF 状態のモデルポテンシャルはいずれも CI 計算のものと同様一致していることが分かる。さらに SO を考慮した Fig.4 より、モデルポテンシャルは、 $1A' \sim 4A'$ の PES の変化量の絶対値において良い一致を示し、四重極子を持たない $5A' \sim 6A'$ はほとんど変化しないことが分かる。

以上をまとめると、ICN 分子の光解離反応の PES の振る舞いは、 R_{CI} が $15 a_0$ 以上の領域においては、CN の双極子と I の四重極子との間の弱いながらも有限な大きさの静電的な相互作用によって支配され、その領域における断熱的な解離過程を保障する。このため、 $R_{CI} = 10 a_0$ 前後における非断熱相互作用による干渉効果の結果が生成物 CN の微細構造準位分布になめらかに「転写」されるものと考えられる。

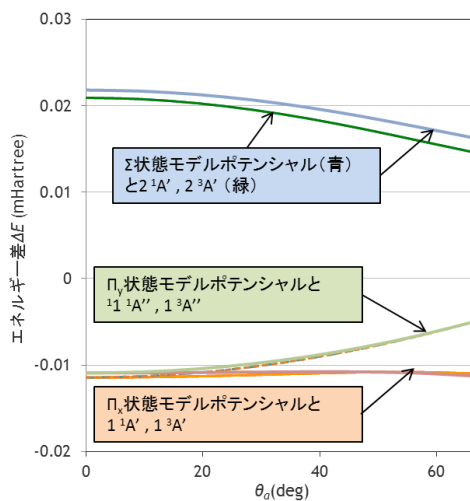


Figure 3 変角に対する SF 状態の PES とモデルの比較 ($R_{CI} = 20.0 a_0$)

【参考文献】

[1] H.Joswig *et al.*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **82**, 79(1986). [2] 太田悠介, 慶應義塾大学大学院 修士論文, 2009 年度. [3] K.M.Chen, *J.Chem.Phys.*, **126**, 214307(2007).[4] R. Thomson *et al.*, *Can.J.Phys.*, **46**, 2815(1968). [5] Q.K.Timerghazin *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **124**, 034313 (2006).

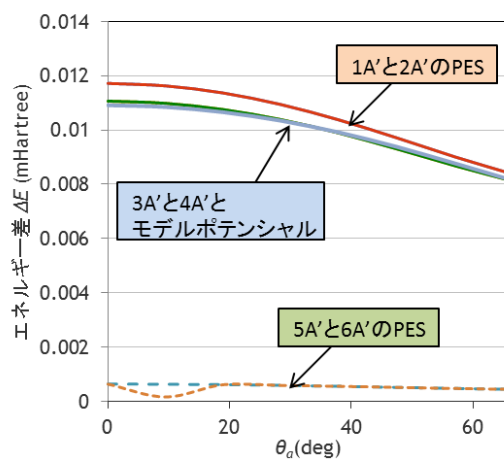


Figure 4 変角に対する SO を含めた場合の PES とモデルの比較($R_{CI} = 20.0 a_0$) (ΔE は絶対値をとっている)