4P113

ICN 分子の光解離反応における生成物 CN の回転運動に起因する非断熱遷移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 non-adiabatic transition caused by the rotational motion of CN fragment in the photodissociation of ICN

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

【序】ICN 分子の A-band($\lambda \approx 230\sim310$ 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。

$$\mathrm{ICN} + h\nu \rightarrow \mathrm{I}(\,^2\mathrm{P}_{3/2}) + \mathrm{CN}(\mathrm{X}\,^2\Sigma^+),\ \text{high } N \quad (N\text{は CN の回転量子数})$$
$$\rightarrow \mathrm{I}^*(\,^2\mathrm{P}_{1/2}) + \mathrm{CN}(\mathrm{X}\,^2\Sigma^+),\ \text{low } N$$

さらに生成物 CN の各回転準位は、回転角運動量と電子スピンとの相互作用により、2 つの微細構造準位 F_1, F_2 に分裂する。特にIチャネルでのF_1, F_2分布の差は、励起波長や回転量子数に応じて非統計的に変化する [1,2] (Fig.1 ,(5)式)。これは複数のポテンシャル曲面(PES)上に生成した解離波束が、同一量子状態の解離生成物に相関する際、それぞれの PES 上の de Broglie 波の間の量子干渉効果によるためと考えられる。しかしこの効果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、2 つの解離 PES 上の一方で非断熱遷移が起こり、それ以降は CN の回転励起にも関わらず同一 PES 上を解離極限に至るまで状態変化を妨げるような機構が必要である[3]。Chen[4] は、I-CN 間の比較的長距離領域の相互作用ポテンシャルが、主に I の電気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と指摘している。本研究では、Iチャネルに相関する漸近領域における PES の振る舞いと非断熱相互作用を調べ、量子干渉との関係を議論した。さらにF_1, F_2の微細構造準位と de Broglie 波の位相差との関係を調べるためモデル計算を行った。

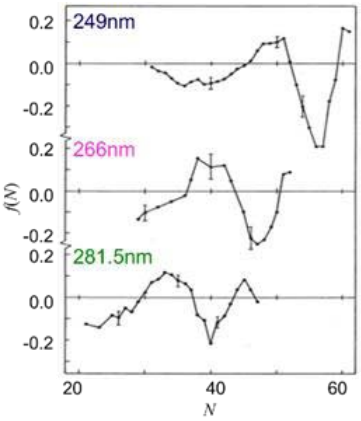


Figure 1　$f(N)$の分布[1]

【理論・計算方法】

遠距離の解離生成物間の相互作用は、Spin-Free(SF)相互作用である① 交換相互作用、② 静電相互作用、および③スピン軌道(SO)相互作用に分類される。(1)式は②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} との間の静電相互作用を示す[5]。ここでR は z 軸上においた CN の重心と I の間の距離、θ_a, θ_bはそれぞれ双極子と四重極子の主軸が z 軸に対する天頂角(Fig.2)、ϕ_a, ϕ_b はそれぞれ x 軸からの方位角（ICN は zx 平面上で屈曲型構造を取るとする）である。(1)の角度部分の表式を変形すると(2)式となる。

$$V(R, \theta_a, \theta_b) = (3\mu_{\mathrm{CN}} Q_{\mathrm{I}}/2R^4)\{\cos\theta_a\,(3\cos^2\theta_b - 1) - 2\sin\theta_a \sin\theta_b \cos\theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)\} \qquad (1)$$

$$\rightarrow (3\mu_{\mathrm{CN}} Q_{\mathrm{I}}/2R^4)\{(\frac{1}{2}\cos\theta_a + \frac{5}{4}\cos(\theta_a + 2\theta_b) - \frac{1}{4}\cos(\theta_a - 2\theta_b)\} \quad (\phi_a - \phi_b = 0) \qquad (2)$$

【結果・考察】

$R = 9.5\,a_0$ に固定し、CN の回転に対する SF 状態の PES を Fig.4(左上)に示す。$\theta_a = 0° \rightarrow 180°$としたときの CI 波動関数の変化を調べると、I の四重極子主軸の回転によりΣ^+状態とΠ状態が入れ替わるが（Fig.2)、これは②の相互作用に起因する。つまり(2)式角度部分の振る舞いは、係数の違いにより第 2 項に支配される。このため遠距離での CN の回転(θ_a)において、I の四重極子の主軸方向(θ_b)が決定され、それぞれ共線構造($\theta_a = 0$)で不安定なΣ^+状態は$\theta_a + 2\theta_b \approx 2\pi$を、逆に安定なΠ状態は$\theta_a + 2\theta_b \approx \pi$を満たしながら、$\theta_b$ が CN と逆旋的に回転する（Fig.3）

また交換相互作用はラジカル軌道間の重なりの有無により、Σ^+状態では 1 重項 ＜ 3 重項、Π状態では逆に 3 重項 ＜1 重項となるため、$\theta_a = 110°$付近で$2\,^1\mathrm{A}'$と$2\,^3\mathrm{A}'$の間に交差が起こる。この交差は SO 相互作用を含めた PES の、$\theta_a = 110°$付近における$3\mathrm{A}'$-$4\mathrm{A}'$状態間の強い非断熱行列要素を生み出す（Fig.4（右上,右下）$3\mathrm{A}'$-$4\mathrm{A}'$は FC 領域においてそれぞれ $^3\Pi_1$, $^3\Pi_{0^+}$に相関)。すなわち CN の回転運動によって、$3\mathrm{A}'$-$4\mathrm{A}'$間の非断熱遷移（遷移確率＝0.98）が生じ、さらに長いR において軌跡は透熱的に

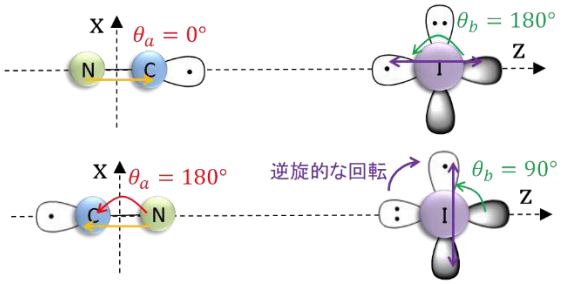


Figure 2　（上）$\theta_a = 0°$, Σ^+状態

（下）$\theta_a = 180°$, Π状態

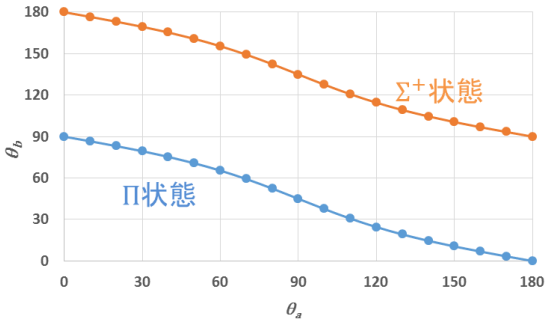
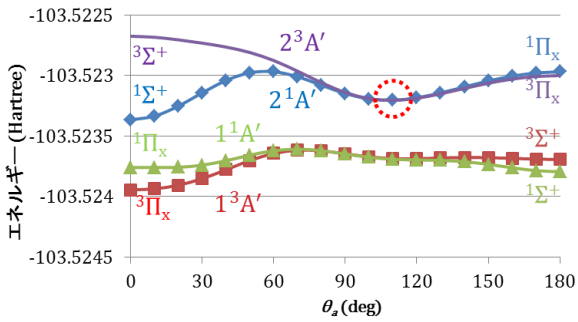
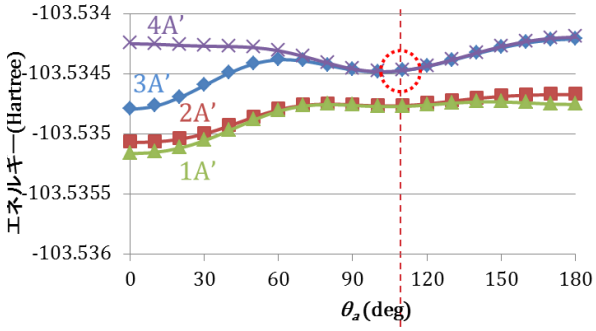


Figure 3　θ_a, θ_bの相関関係

振る舞う。実際に古典的軌跡は、$R = 8.5\sim10.5\ a_0$付近でこの非断熱相互作用領域に到達することがわかった。このとき②の静電相互作用により、1A′, 2A′と3A′, 4A′の 2 組の間の状態間混合は解離極限に至るまで起こらない。このため、$R = 8.5\sim10.5\ a_0$付近に到達するまでの3A′-4A′間の量子干渉の結果が、微細構造準位F_1, F_2 に反映されることになる。





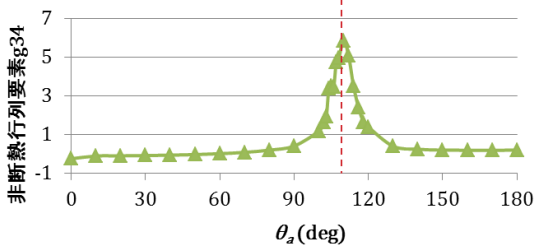


Figure 4　$R = 9.5\ a_0$における変角に対する（左上）SF 状態の PES，(右上) SO 相互作用を含めた状態の PES，(右下) 3A′-4A′間の非断熱行列要素

光励起直後の波動関数を(3)式のように複数の電子励起状態の線形結合で表す。これを終状態波動関数の線形結合の形へ変換し、F_1, F_2分布 $P(F_1), P(F_2)$を(4)式で計算した。分布比の指標である$f(N)$は、(5)式のように、3A′-4A′状態間の de Broglie 波の位相差$\Delta\phi(= \phi_{3A'} - \phi_{4A'})$を含む干渉項からなることがわかった。

$$|i\rangle = C_{3A'}\exp(i\phi_{3A'})\,|3A'\rangle + C_{4A'}\exp(i\phi_{4A'})\,|4A'\rangle \tag{3}$$

$$P(F_1) = \sum_{M_j, M_{F_1}} \left|\left\langle j = \frac{3}{2},\ M_j, F_1 M_{F_1} \middle| i \right\rangle\right|^2$$
$$P(F_2) = \sum_{M_j, M_{F_2}} \left|\left\langle j = \frac{3}{2},\ M_j, F_2 M_{F_2} \middle| i \right\rangle\right|^2 \tag{4}$$

$$f(N) = \frac{P(F_1) - P(F_2)}{P(F_1) + P(F_2)} \propto \mathrm{Im}[C_{3A'}C_{4A'}^{*}\, e^{i\Delta\phi}] \tag{5}$$

この位相差$\Delta\phi$を解離経路に沿った古典軌跡の作用積分により求めて計算した Fig.5 の結果は、半定量的に Fig.1 の実験結果を再現している[2]。従って、F_1, F_2状態の分布は、3A′, 4A′状態上の解離波束の位相差に起因する干渉項を含む形で決定されることが分かった。

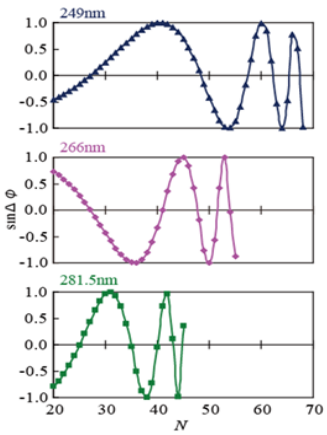


Figure 5　3A′と4A′間の位相差$\Delta\phi$[2]

【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] T.Matsuoka *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **592**, 75(2014). [4] K.M.Chen, *J. Chem. Phys.*, **126**, 214307(2007).[5] C.G.Gray, *Can. J. Phys.* **46**, 135(1968).