4P097

ICN 分子の dynamical state 間の非断熱遷移に関する理論的研究

(慶大院理工) ○鹿志村達彦・池崎智哉・太田悠介・藪下聡

Theoretical study on the non-adiabatic transition between dynamical states of ICN

(Graduate School of Keio University) ○Tatsuhiko Kashimura, Tomoya Ikezaki, Yusuke Ohta, Satoshi Yabushita

1. 序

ICN分子のA-band($\lambda \cong 230-310$ nm)励起による光解離反応には、次の2つの解離チャネルが存在し、生成物CNの回転準位Nの分布に顕著なチャネル依存性が知られている。

$$\mathrm{ICN} + h\nu \rightarrow \begin{array}{ll} \mathrm{I}(\,^2P_{3/2}) + \mathrm{CN}(\,^2\Sigma^+), & \text{high } N \\ \mathrm{I}^*(\,^2P_{1/2}) + \mathrm{CN}(\,^2\Sigma^+), & \text{low } N \end{array}$$

さらに, CNの各回転準位Nはスピン回転結合により$F_1 = N + 1/2, F_2 = N - 1/2$ の微細構造分裂を示すが, I/I*チャネルのCNともF_1, F_2の分布比は非統計的な振る舞いを示す[1], [2], [3]。F_1, F_2準位分布$P(F_1), P(F_2)$から

$$f(N) = \frac{P(F_1) - P(F_2)}{P(F_1) + P(F_2)}$$

と定義される指標を用いて示した実験結果(Fig.1) [2]から、$f(N)$は回転量子数と励起波長に特徴的な依存性を示すことが分かる。

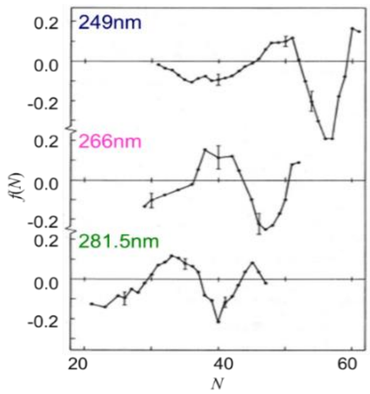

Fig.1 $f(N)$の分布[2]

2. モデル・計算方法

Fig.2 から分かるように、Iチャネルに相関する断熱状態は1A'~4A'である。CNの回転微細構造準位について考えるため、ICNの電子波動関数とCNの回転波動関数の直積を、断熱波動関数を展開する基底に選び、原子核の解離軸方向の運動エネルギーを除いた全ハミルトニアン$H^{\mathrm{dyn}} = H^{\mathrm{el}} + \boldsymbol{R}^2/2\mu r^2 + \boldsymbol{l}^2/2MR_{\mathrm{I-CN}}^2$の固有値問題を解くことで、断熱的なdynamical state(DS)[4]とそのポテンシャルエネルギー面(PES) E^{dyn}を評価する方針を取った。ここで$\boldsymbol{R}$: CNの回転角運動量, μ: CNの換算質量, r: CN間の距離, $\boldsymbol{l}$: IとCNの重心の相対運動の軌道角運動量, $M = m_{\mathrm{I}}(m_{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{N}})/(m_{\mathrm{I}} + m_{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{N}})$である。

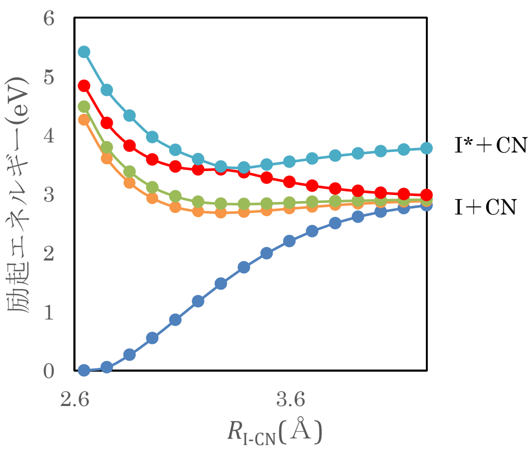

Fig. 2 ICN の PES($\theta = 0°$)(1A': 青, 2A': 橙, 3A': 黄緑, 4A': 赤: 5A': 水色) $R_{\mathrm{I-CN}}$: I と CN の重心間の距離

Fig. 1にある$f(N)$の振る舞いを説明するモデルとして、過去にJoswigらは「単一PES上に生じた解離波束が非断熱遷移によって分岐し、漸近領域において同一状態に相関し、量子干渉する[2]」モデルを提唱したが、我々の具体的なPESを用いた位相差の計算でFig.1の振舞いは説明できなかった[5]。そこで本研究では新たに、「Iチャネルに相関する3A', 4A'PES上に生じた二つの解離波束が漸近領域まで同時に伝搬し、最終的に重原子Iが遠ざかることによるCN上スピン軌道相互作用の急激な減少に起因して生じる断熱DS間のRozen-Zener-Demkov(RZD)型の非断熱遷移を経由して、量子干渉が生じる」というモデルを立て、漸近領域におけるDS間の非断熱遷移の詳細について調べた。

まずDSのPESの計算に必要な、CNの変角（解離軸に対する天頂角θ）についての電子エネルギー$V^{\mathrm{el}}(R_{\mathrm{I-CN}}, r, \theta)$の計算を、COLUMBUSプログラムを用いた縮約スピン軌道CI(COSOCI)法により行い、その後、$V^{\mathrm{el}}(R_{\mathrm{I-CN}}, r, \theta)$をLegendre多項式 $P_N(\cos\theta)$で展開し、DSの固有値問題を解いた。

3.　計算結果・考察

DSのエネルギーを求める際に、次式の解離極限におけるF_1, F_2準位のエネルギー差Δの表式

$$\Delta = \frac{1}{2\mu r^2}\frac{4\langle\Sigma_{1/2}|L^+|\Pi_{1/2}\rangle\langle\Pi_{1/2}|H^{SO}|\Sigma_{1/2}\rangle}{E(\Pi)-E(\Sigma)}\left(N+\frac{1}{2}\right)=\gamma\left(N+\frac{1}{2}\right)$$

を用いた。ここで$\langle\Sigma_{1/2}|L^+|\Pi_{1/2}\rangle$には実験結果から誘導された値[6]を、$\langle\Pi_{1/2}|H^{SO}|\Sigma_{1/2}\rangle$にはCNの$\mathrm{A}\ {}^2\Pi_{3/2}, \mathrm{A}\ {}^2\Pi_{1/2}$状態間のエネルギー差の半分を代入した($E(\Pi), E(\Sigma)$: CNのA Π, X Σ状態のエネルギー, γ: スピン回転定数, γの実験値: $0.0072977\ \mathrm{cm}^{-1}$[7])。

RZDモデルで透熱基底の行列要素は、$H_{12}^{\mathrm{dyn}} = A\exp(-\alpha R_{\mathrm{I-CN}})$, $H_{22}^{\mathrm{dyn}} - H_{11}^{\mathrm{dyn}} = \Delta = \mathrm{const}$である。このモデルが成立すれば $\ln\left[\left(E_{4A'}^{\mathrm{dyn}} - E_{3A'}^{\mathrm{dyn}}\right)^2 - \Delta^2\right] = -2\alpha R_{\mathrm{I-CN}} + \ln(4A^2)$ の関係が成り立ち(Fig. 3)、その傾き-2αから遷移確率p_{RZD}、非断熱行列要素$\mathrm{g}_{3A'4A'}$(Fig. 4)が次式より求まる。

$$p_{\mathrm{RZD}} = [1+\exp(\pi\Delta/\hbar\alpha v)]^{-1}, \qquad \mathrm{g}_{3A'4A'} = \alpha/\{4\cosh[\alpha(R_{\mathrm{I-CN}} - R_{\mathrm{max}})]\}$$

以上より漸近領域においてDS間に非局所的なRZD型の非断熱遷移が生じることが分かった。これは、分子領域において交換相互作用によりCNのスピン角運動量$\boldsymbol{S}$はIの全角運動量$\boldsymbol{j}$と結合するが、解離領域では、スピン回転結合により$\boldsymbol{S}$は回転角運動量$\boldsymbol{N}$と結合するため、この漸近領域においてこれらの角運動量の再結合が生じるためと考えられる。

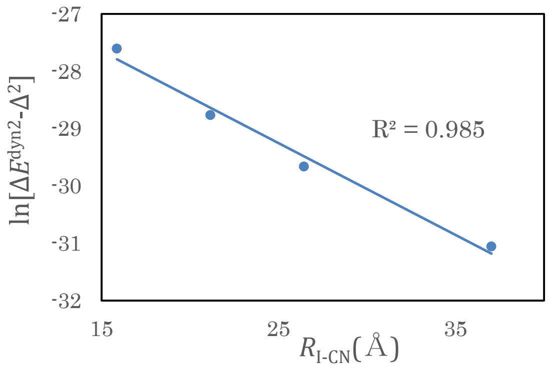

Fig.3 対数プロット

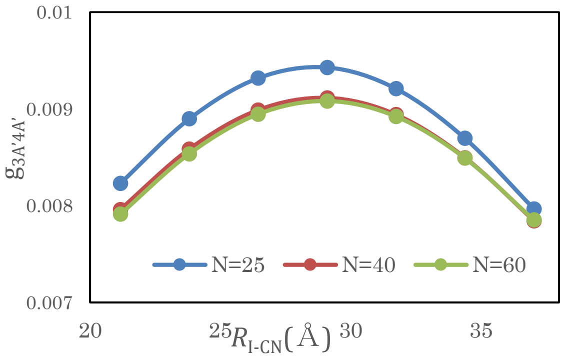

Fig.4 非断熱行列要素$\mathrm{g}_{3A'4A'}$(N=25, 40, 60)

Δが十分に小さいことから、漸近領域において3A', 4A'のDS間で$p_{\mathrm{RZD}} = 1/2$のRZD型の非断熱遷移が生じ、F_1, F_2準位に相関すると考えられる。半古典論を用いると、これら二準位の確率振幅$C(F_1), C(F_2)$は、平衡構造における遷移モーメント$\mu_{4A'}, \mu_{3A'}$、励起断熱状態上の解離波束の位相$\phi_{4A'}, \phi_{3A'}$、非断熱遷移による付加的な位相δを用いて

$$\begin{bmatrix} C(F_1) \\ C(F_2) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & -e^{-i\delta} \\ e^{i\delta} & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} e^{i\phi_{4A'}} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_{3A'}} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \mu_{4A'} \\ \mu_{3A'} \end{bmatrix}$$

と表せることから[8]、指標$f(N)$の理論表式を得ることができる。

$$f(N) = \frac{P(F_1) - P(F_2)}{P(F_1) + P(F_2)} = \frac{2\mu_{3A'}\mu_{4A'}}{\mu_{3A'}^2 + \mu_{4A'}^2}\sin(\phi_{4A'} - \phi_{3A'} + \delta - \pi/2)$$

以上より$\phi_{4A'}, \phi_{3A'}$を作用積分により計算をしたところ定性的に$f(N)$の振る舞いを再現できた(Fig.5)[5]。(B:CNの回転定数)

$$\phi_i = \lim_{R'\to\infty}\int_{R_0}^{R'}\sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}\left\{E - BN(N+1) - V_i(R_{\mathrm{I-CN}}) - \frac{l(l+1)^2\hbar^2}{2MR_{\mathrm{I-CN}}^2}\right\}}\,dR_{\mathrm{I-CN}}$$

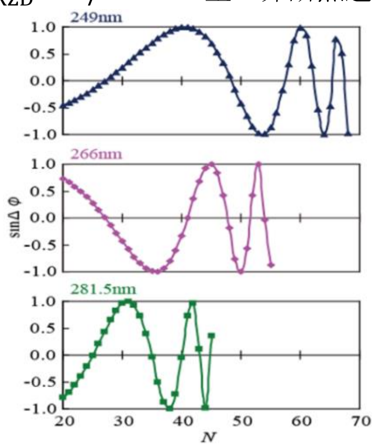

Fig.5 位相差$\sin\Delta\phi$[5]

参考文献

[1]I.Nadler *et al*, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3885 (1985).[2]H.Joswig *et al*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **82**, 79(1986).[3]J.F.Black *et al*, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3519(1990). [4]H. Nakamura, *Phys. Rev. A.*, **26**, 3125(1982). [5]太田悠介, 慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士論文, 2009年度. [6] S. Saito *et. al.*, *Chem. Phys Lett*, **186**, 539(1991).[7]R.S. Ram *et. al.*, *J. Mol. Spectrosc*, **263**, 82(2010). [8] Y. Asano *et al*, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9873(2001)