

ICN分子のAバンド光解離反応における量子干渉効果

¹慶大院理

○鹿志村達彦¹, 池崎智哉¹, 太田悠介¹, 藪下聡¹

Quantum interference effect in the A-band photodissociation of ICN

○Tatsuhiko Kashimura¹, Tomoya Ikezaki¹, Yusuke Ohta¹, Satoshi Yabushita¹

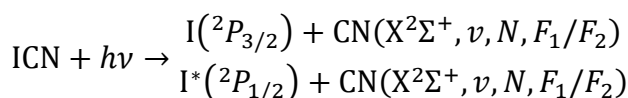
¹Department of Chemistry, Keio University, Japan

【Abstract】

One of the most spectacular yet unsolved problems for ICN \tilde{A} -band photodissociation is the non-statistical spin-rotation $F_1=N+1/2$ and $F_2=N-1/2$ populations for each rotation level N of the CN fragment. The F_1/F_2 population difference function $f(N)$ exhibits strong N and λ dependences with an oscillatory behavior. First, in the asymptotic region, we show that potential energy surfaces (PESs) are dominated by the exchange and dipole-quadrupole inter-fragment interactions. Then, we found that the adiabatic Hamiltonian exhibits Rosen-Zener-Demkov type nonadiabatic transitions reflecting the switch between the exchange interaction and the small but finite spin-rotation interaction within CN at the asymptotic region. Finally, we have derived semiclassical formulae for $f(N)$ and the orientation parameters with a two-state model including the $3A'$ and $4A'$ states. These two kinds of interfering models explain the F_1 and F_2 level populations observed by Zare's group and Hall's group, respectively.

【序】

ICN 分子の \tilde{A} バンド励起による光分解反応は、同種の光分解反応の中でも極めて詳細な情報が調べられてきた例である。実験的に、次の2つの解離チャンネルが知られている。



ICN 分子は直線分子であるにも関わらず、生成物 CN は I チャンネル、I*チャンネルともに回転励起しており、かつそれらの回転準位 N の分布は I/I*チャンネルに顕著に依存する。この N の分布や吸収断面積については理論計算によって再現がなされているが、CN 分子の回転微細構造準位 $F_1(J=N+1/2)/F_2(J=N-1/2)$ の非統計的な振る舞い^[2,3]に関しては未解決のままである。そこで、一光子によって同時に $3A'$ と $4A'$ のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上に生じた解離波束間の量子干渉効果が、解離の漸近領域における角運動量の再結合による確率 $p_{\text{RZD}} = 1/2$ の RZD 型の非断熱遷移を通して、 $f(N)$ に反映されるとモデルを立てた (Fig. 1)。^[1]

【理論】

Zare らによって、 $\text{CN}(X^2\Sigma^+, v=2, N, F_1/F_2)$ が生じる場合の F_1/F_2 分布 $P(F_1)/P(F_2)$ の差の指標である $f(N) = [P(F_1) - P(F_2)]/[P(F_1) + P(F_2)]$ が報告されている (Fig. 2)。^[2] この生成物はエネルギー保存則により I チャンネルにのみ生成

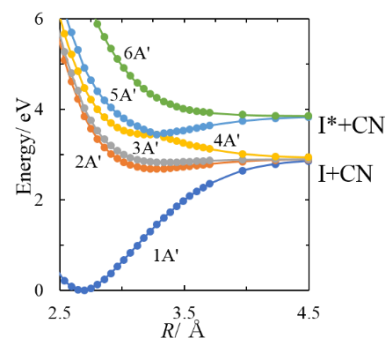


Fig. 1. PECs of a linear structure.^[1]

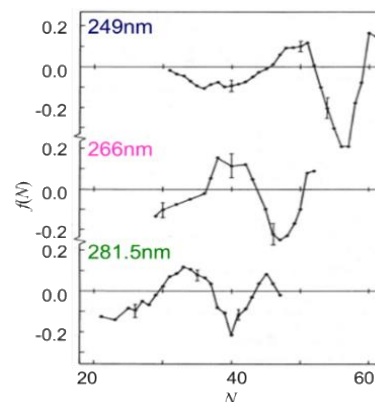


Fig. 2. $f(N)$.^[2]

するため、4A'と5A'間の非断熱遷移は無視し、角運動量の再結合に起因する3A', 4A'間のRZD型非断熱遷移のみを考慮する。始状態*i*から光解離反応によって終状態*f*を生成する断面積 σ_f は半衝突散乱行列*S*と遷移モーメント*T*を用いて $\sigma_f = |\sum_n S_{fn} T_{ni}|^2$ であり、さらに半古典的散乱行列は $S = P_\infty O_{RZD} P_A$ と書ける。ここで*P*は伝搬行列であり断熱状態*n*における位相 ϕ_n を用いて $[P_A]_{nm} = \exp[i\phi_n] \delta_{nm}$ である。還元散乱行列

$$O_{RZD} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_{RZD}} & -\sqrt{p_{RZD}} \\ \sqrt{p_{RZD}} & \sqrt{1-p_{RZD}} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

と遷移モーメント $\mathbf{T} = [t_{3A'} \quad t_{4A'}]$ を代入することによって終状態の確率振幅を得る。

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

この結果を $P(F_1/F_2) = |C(F_1/F_2)|^2$ に用いて*f(N)*の理論表式を得る。^[1]

$$f(N) = \frac{P(F_1) - P(F_2)}{P(F_1) + P(F_2)} = \frac{2t_{3A'}t_{4A'}}{t_{3A'}^2 + t_{4A'}^2 + t_{2A''}^2 + t_{4A''}^2} \cos \Delta\phi$$

ただし $\Delta\phi = \phi_{3A'} - \phi_{4A'}$ である。指標*f(N)*は $\cos \Delta\phi$ に依存することから3A'と4A'間の量子干渉効果が*f(N)*に反映される。

【計算結果・考察】

ICN分子の遷移モーメント(TDM)をHellmann-Feynman (HF)型と応答量(Resp)型の二つの方法で計算したところよく一致する結果を得た(Figs. 3, 4)。過去のTDMの計算値^[4,5]は、今回の結果と振る舞いが異なる。さらに、CNを剛体回転子とみなし古典的軌跡 $\{R(t), \theta(t)\}$ に沿って、位相 $\phi_{3A'}, \phi_{4A'}$ を、次式的作用積分によって評価し、 λ, N ごとにプロットしたところ

$$\phi_n(t + \Delta t) = \phi_n(t) + \sqrt{2M(E - V_n(R(t), \theta(t)) - BN(t)^2 - E_{\text{vib}})} \cdot \frac{P(t)}{M} \Delta t$$

定性的に Fig. 2 の指標*f(N)*の振る舞いを再現することができた(Fig. 5)。ここで*M*はIとCNの換算質量、*E*は励起エネルギー、*V*はPES、*B*と E_{vib} は、CNの回転定数と振動エネルギー、*P*は解離方向の運動量である。

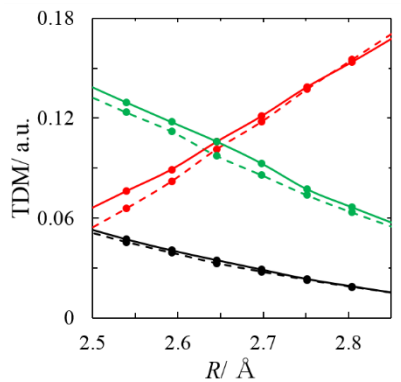


Fig. 3. *R*-dependence of TDM.

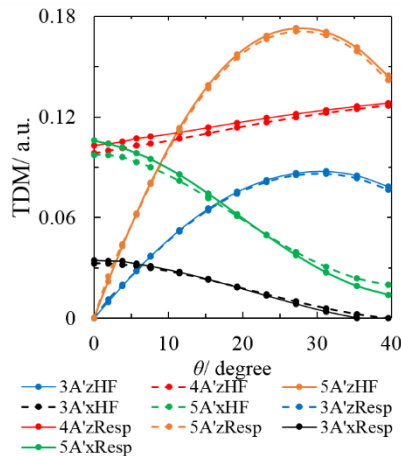


Fig. 4. θ -dependence of TDM.

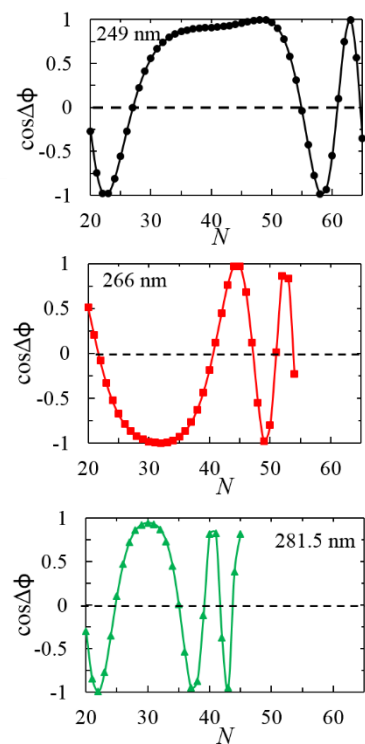


Fig. 5. $\cos \Delta\phi$.

【参考文献】

- [1] T. Kashimura et al. *J. Comput. Chem.* submitted. [2] R. N. Zare, M. S. Child et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1986, 82, 79. [3] G. E. Hall et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 272. [4] Y. Amatatsu et al. *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 4894. [5] F. N. Dzegilenko et al. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 264, 24.