

## 2Ta03 スピン軌道 CI 法による簡単な分子の非断熱過程の理論的研究 (慶大理工) 藪下 聡

【序】量子化学計算で考慮する相互作用は、多くの場合、静的な電荷粒子間に働くCoulomb力のみで、磁気的な相互作用は無視している。しかし電子は単に負電荷をもった静的な粒子ではなく、その固有のスピンの基づく磁気モーメントをもつ動的な粒子である。このため現実の分子系では他の様々な相互作用が含まれ、多彩な化学現象を引き起こす。その中でも、特にスピン軌道(SO)相互作用は、分子内磁場と電子スピンの相互作用を表現するもので、例えば、一重項と三重項の励起状態間の項間交差(ポテンシャル面の非断熱相互作用)や、光励起による一重項基底状態から三重項励起状態への禁制遷移の観測など、いわゆる「重原子効果」の原因としてよく知られている。特に重原子のSO相互作用は、局所的な非断熱相互作用の原因としてだけでなく、解離領域のPESの概形を決定するほどに重要である。<sup>1)</sup>

SO相互作用を理論化学の立場から考えると、これは単に相対論効果の一つである。我々は、その多種多様な計算手法の中で、実際の問題に応用することを念頭におき、一成分のSOCIプログラムの開発・応用を行ってきた。比較的簡単な分子であっても、電子相関とSO相互作用に起因する配置混合は、複雑である場合が多い。計算時間の短縮のために、また波動関数の解析を容易にするために、スピン依存ユニタリー群、二重群、時間反転対称性などを駆使している。<sup>2)</sup>

SO相互作用は、原子が重くなるにしたがって強くなる。しかしいつも重原子系のSO相互作用が「顕著」で「面白く」、軽原子系では「つまらない」というと、それも極論である。確かにI原子のSO分裂は  $7603 \text{ cm}^{-1} = 0.94 \text{ eV}$  と非常に大きく、開殻電子状態では非常に顕著になる。それに対し、Cl原子のSO分裂は  $881 \text{ cm}^{-1} = 0.11 \text{ eV}$  と、I原子の1/10で、無視されることが多い。しかしいくら小さくても有限な値を持つので、分子の解離過程に何らかの影響を与えるはずで、小さいからこそ顕著に効く場合もある。実際、Band, Freed, Kouri らは、分解生成物が有限の電子角運動量を持つ場合、解離領域でその角運動量の組み替えが起こり、必ず Born-Oppenheimer 近似が破れることを明確にしている。本発表では、そのような例として、ハロゲン分子の光分解反応への応用と、また、 $\text{O}_2$  分子の Herzberg 吸収帯における回転線の微細構造の研究例を発表する。

### 【結果】ハロゲン分子の光分解反応

ハロゲン分子  $\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の光分解反応は、古くから研究されてきた。その第一吸収帯の分解によって  $\text{X}(^2\text{P}_{3/2})$  と  $\text{X}(^2\text{P}_{1/2})$  がともに生成するが、その分岐機構や、 $1/2, 3/2$  の角運動量の  $m_J$  分布など、最近、様々の進展が見られる。特に興味深い点は、同じ SO 準位に相関する異なる状態間の非断熱遷移まで詳細が明らかになったことである。図1に  $\text{Cl}_2$  のポテンシャル曲線を示す。ここで  $n$  番目の  $\Omega = 1_u$  断熱状態を  $1_u^{(n)}$  と記す。最近、 $\lambda = 355 \text{ nm}$  の光分解

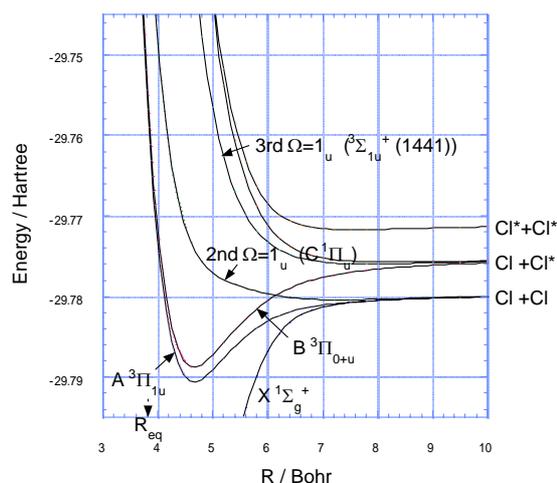


図1  $\text{Cl}_2$  のポテンシャル曲線

において、ともに  $\text{X} + \text{X}$  の解離極限に相関する  $\text{C } ^1\Pi_u (1_u^{(2)})$   $\text{A } ^3\Pi_u (1_u^{(1)})$  の非断熱遷移(図1)が、

$\text{Cl}_2$  では起こるが  $\text{Br}_2$  では起こらないことが見出された(Kitsopoulos)。また、 $\text{Cl}_2$  では  $\text{C } ^1\Pi_u (1_u^{(2)})$

$1_u^{(3)}$  や(松見、川崎)  $1_u^{(3)}$   $1_u^{(4)}$  の(Zare)非断熱遷移も観測されている。これらの非断

熱遷移の原因は、概ね、その波動関数の角運動量の結合様式が、分子領域における LS 結合から解離領域における jj 結合に変化するため、交換相互作用と SO 相互作用の拮抗である。図 2 に、SOC1 波動関数から求めた、非断熱結合要素、 $g_{kn} = \langle 1_u^{(k)} | d/dR | 1_u^{(n)} \rangle$  のうち、 $g_{21}, g_{34}$  を示す。

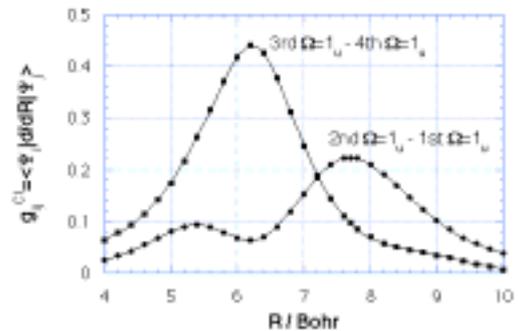


図 2  $Cl_2$  の  $g_{ij}^{Cl}$  の  $R$  依存性

要するに角運動量の結合様式の変化に基づく分子波動関数から原子波動関数への変化を表している。我々は、これらの情報をもとに、半古典的に断熱電子状態の変化を調べ、その非断熱性を詳細に解析した。<sup>3)</sup> その結果、

- (i)  $C^1\Pi_u(1_u^{(2)}) - A^3\Pi_u(1_u^{(1)})$  は非交差型で、その遷移確率は  $X$  が重くなるにつれて小さくなる。
- (ii) 逆に、 $1_u^{(3)} - 1_u^{(4)}$  は交差形で、その遷移確率は  $X$  が重くなるにつれて大きくなる。
- (iii) また、 $C^1\Pi_u(1_u^{(2)}) - 1_u^{(3)}$  が実質的に観測されるのは、 $X=F, Cl$  だけで、 $X=Br, I$  では無視できることなどが明らかになった。また、その主な原因は、(i) (ii) に対しては  $g_{21}, g_{34}$  の SO 相互作用の  $X$  依存性に、また (iii) に対しては、 $X=Br, I$  では遷移の起こる断熱エネルギー差 ( $X$  の SO 分裂に対応する。図 1 参照) が大き過ぎるためである。

### 酸素分子の Herzberg 吸収帯の吸収確率

$O_2$  の Herzberg 吸収帯はオゾン生成の key step であり、古くから多くの実験がなされてきた。3 つの禁制遷移からなり、その大部分は  $X(^3\Sigma_g^-) - A(^3\Sigma_u^+)$  の第一吸収帯である。いずれも、双極禁制であるため、近年までその強度の正確な解析はなかった。Yoshino らによって回転の微細構造を含む吸収スペクトルが観測され、また England らにより、SO 相互作用と分子回転に基づくコリオリ相互作用 (L-uncoupling) を用いた intensity borrowing 機構 (図 3) が考えられた。我々は、この単純な摂動論的モデルで回転線の吸収強度を計算しても必ずしも実験値との一致は良くないが、正確な 1 次の摂動波動関数、あるいは、変分的な SOC1 波動関数を用いて、遷移モーメントを計算することにより、良い一致を得た (図 4)。<sup>4)</sup> このように delicate な遷移モーメントの計算には、丁寧な理論的考察が必要である。

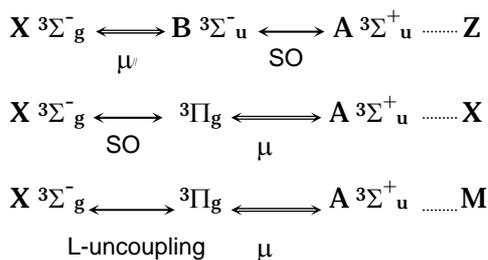


図 3 intensity borrowing モデル

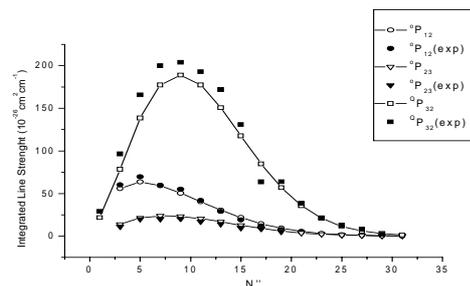


図 4 理論的回転線 ( $v' = 7 \leftarrow v'' = 0$ )

本研究は、浅野由花子君、竹上竜太君との共同研究によるものである。また、21stCOE KEIO-LCC プロジェクトに謝意。

**【参考文献】** 1) S. Yabushita, in *The Transition State - A Theoretical Approach*, T. Fueno, Eds: 267, Gordon and Breach, Amsterdam (1999). 2) S. Yabushita, Z. Zhang, R. M. Pitzer., *JPC A* **103**, 5791 (1999). 3) Y. Asano, S. Yabushita, *JPC A*, **105**, 9873 (2001); *CPL*, **372**, 348 (2003); *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 703 (2003). 4) R. Takegami, S. Yabushita, in preparation.