

1P099 I₃⁻の光解離 生成物 I₂の電子状態とその生成機構

(慶大理工¹、東大院総合²)

小鷲 聡美¹、大野 智代¹、菅原 道彦¹、中西 隆造²、齋藤 直哉²、永田 敬²、藪下 聡¹

【序】I₃⁻分子の光解離過程は液相、気相ともに盛んに研究されているが、未だ不明確な点が多い。特に気相における光解離ダイナミクスは、永田ら¹⁾、Neumarkら²⁾により実験的に調べられ、Cバンド(3.5eV)、Dバンド(4.3eV)への励起後の解離生成物として I+I+I⁻、I₂⁻+I、I₂+I⁻が観測され、分岐比 I₂⁻/I⁻が強く励起波長に依存し、また溶液相と顕著に違うことなどが明らかになっている。

【計算】励起後の光解離過程に関するポテンシャルエネルギー曲面(PES)をスピン軌道(SO)配置間相互作用法によって求めた。Christiansen 等の RECP と基底関数[4s4p1d1f]を用いて SOCI 計算を行った。主として共線形の PES を 2つの核間距離(R₁, R₂)の関数として求めた。

【結果と考察】I₃⁻の平衡構造(R₁=R₂=2.9 =5.5bohr)において基底状態の電子配置は、5p 原子価軌道からなる分子軌道部分のみ記して、2σ_u²1π_u⁴1π_g⁴2π_u⁴3σ_g²3σ_u⁰である。SO 相互作用を考慮すると光学許容遷移の励起状態として ^{1,3}Π_u (1π_g 3σ_u) と ^{1,3}Σ_u⁺ (3σ_g 3σ_u) が考えられる。表1で、Cバンドの主成分である ³Π_u(0_u⁺)への遷移はスピン禁制であるが、¹Σ_u⁺(0_u⁺)状態とSO配置混合を持ち、大きな "intensity borrowing" によって許容遷移となる。

実験的に生成物の異方性分布から、また理論的に表1にある励起エネルギーの一致と遷移モーメントの大きさから、Cバンドの主原因は平行遷移である ³Π_u(0_u⁺)と帰属できる。このため、PESの計算は主にΩ=0⁺の状態について、また I₂+I⁻の電子状態を明確にするため、Ω=1の状態についても行った。

(a) Ω=0⁺の励起状態経由の解離過程。

Franck-Condon 領域において、ほとんど全ての励起状態の PES は直線構造が安定で、ほぼ共線形を保ったまま解離すると考えられる。Ω=0⁺の PES を求め、低い方から順に S₁(¹Σ_g⁺)、S₂(³Π_g, 0_g⁺)、S₃(³Π_u, 0_u⁺)として図1に示す。S₃面に励起した I₃⁻は最大勾配を持つ対角線方向 (R₁ = R₂)に進み、かなりの割合が円錐交差近傍で S₂面に遷移する。そして約半分の軌跡はそのまま対角線方向へ進み、I⁻(¹S) + I(²P_{3/2}) + I(²P_{3/2})を生成する。また、S₂面では R₁が大きくなるに従い2体解離の方向へ PES が勾配を持ち、さらに解離領域での S₁, S₂間の非断熱遷移により、I₂⁻(²Σ_u⁺) + I(²P_{3/2})と I⁻(¹S) + I₂(¹Σ_g⁺)に分岐する。

表1. SOCI法による遷移エネルギーと遷移モーメント

励起状態	E (eV)	μ ² (au)	E ^{exp} (eV)
³ Π _g (1 _g , 2π _u 3σ _u)	2.24	0	
³ Π _g (0 _g ⁺)	2.79	0	
³ Σ _u ⁺ (1 _u , 3σ _g 3σ _u)	2.30	0.002	
³ Σ _u ⁺ (0 _u ⁻)	2.31	0	
¹ Π _g (1 _g , 2π _u 3σ _u)	2.91	0.10 ^a	2.8
³ Π _u (1 _u , 1π _g 3σ _u)	3.13	0.0123	
³ Π _u (0 _u ⁺)	3.44	4.759	3.51
¹ Π _u (1 _u)	3.92	0.0119	
¹ Σ _u ⁺ (0 _u ⁺ , 3σ _g 3σ _u)	4.29	8.969	4.32

^a calculated at III=175°

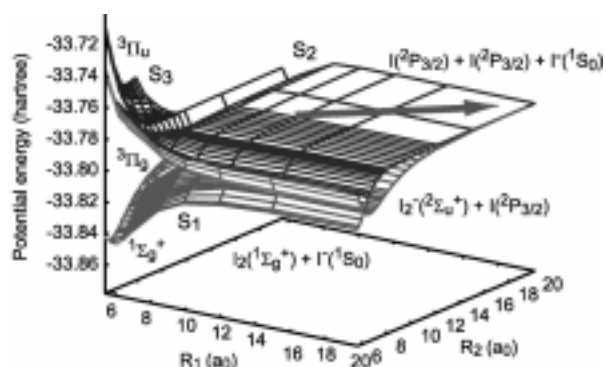


図1. I₃⁻のCバンド光解離に関する PES

(b) $\Omega=1$ の励起状態経路の解離過程。

最近 Neumark グループ²⁾は、特に C バンドの低エネルギー側からの 2 体解離生成物 I_2 に A 状態($^3\Pi_{1u}$)が含まれていることを明らかにした。(前述の $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ の生成を否定するものではないが。)共線形を考える限り、 $^3\Pi_u(0_u^+) + I^-(^1S) + I_2$ 全体の対称性は、 $\Omega=0^+$ で、 I_2 の電子状態は X あるいは $B^3\Pi_{0u^+}$ に制限され、A 状態には関係しない。これは、変角や逆対称伸縮振動により変形した I_3 構造からの励起の可能性、 $\Omega=0^+$ だけでなく $\Omega=1_u$ の励起状態への遷移の可能性、解離過程における新たな非断熱過程の可能性などを示唆するものである。

まず、実験的な振動波数から、ゼロ点準位に対して 図 2 I_3 のポテンシャル図、3 体解離 D_{ch} 構造 応ずる構造変形を、変角振動： $\text{III}=3.3^\circ$ 、逆対称伸縮： $R_1=-R_2=0.06$ と見積もった。変角によって遷移モーメント μ が顕著に増加する励起状態は、 $^1\Pi_g(1_g, 2\pi_u, 3\sigma_u)$ で、表 1 にあるように $\text{III}=175^\circ$ において、 $S_3(^3\Pi_u, 0_u^+)$ の 2%の強度 (μ^2) を持ち、 170° では、1 割近くになった。逆対称伸縮によって強度の増加を示す状態は、 $^3\Pi_g(0_g^+, 2\pi_u, 3\sigma_u)$ で、 $R_1=-R_2=0.1$ において $S_3(^3\Pi_u, 0_u^+)$ の 5%程度の強度を持った。

図 2 に D_{ch} 構造における PES を示す。いずれも 3 体解離の生成物 $I+I+I^-$ に相関する。特に変角振動によって遷移強度を持つ $^1\Pi_g(1_g, 2\pi_u, 3\sigma_u)$ は、B バンドの主成分と考えられ、また、Franck-Condon 領域では、3 体解離方向に最大勾配を持ち、 $^3\Pi_u(1_u, 1\pi_g, 3\sigma_u)$ と、 $R=5.8$ bohr 付近で円錐交差を示す。そして、 $R=8$ bohr 以降では、 $R_1=R_2$ にそって $^3\Pi_g(1_g, 2\pi_u, 3\sigma_u)$ と近縮重している。これら 2 つの PES の 2 次元等高線を 図 3 に示すが ($5.5 < R_1, R_2 < 13.5$ bohr)、(b)の $^1\Pi_g(1_g)$ PES 上で解離が進行すると、3 体解離の生成物である $I+I+I^-$

より安定である 2 体解離の生成物 $I_2(A)+I^-$

の出口に至る。特に溶液相では g-u 対称性は失われ、上記の $^3\Pi_g(1_g)(2\pi_u, 3\sigma_u)$ との近縮重により (a) の PES に遷移することも可能で、その結果、生成物 I_2+I を得る。実験的に C バンドのピークから低エネルギー側に行くにつれ、 I_2/I^- の分岐比の増加が観測されている。これは B バンドの吸収が増加することで説明できる。またエネルギー緩和のある溶液相では、(a) の PES が主役を演じているものと考えられる。 $\Omega=0^+$ と $\Omega=1$ それぞれに円錐交差の存在、3 体解離と 2 体解離の拮抗などの類似点もあるが、生成物チャネルを決定する非断熱遷移の機構に相違点もあり興味深い。

【文献】¹⁾T.Nagata et al., *CPL*, **350** (2001) 233; ²⁾D.M.Neumark et al., *JCP*, **120** (2004) 7901.

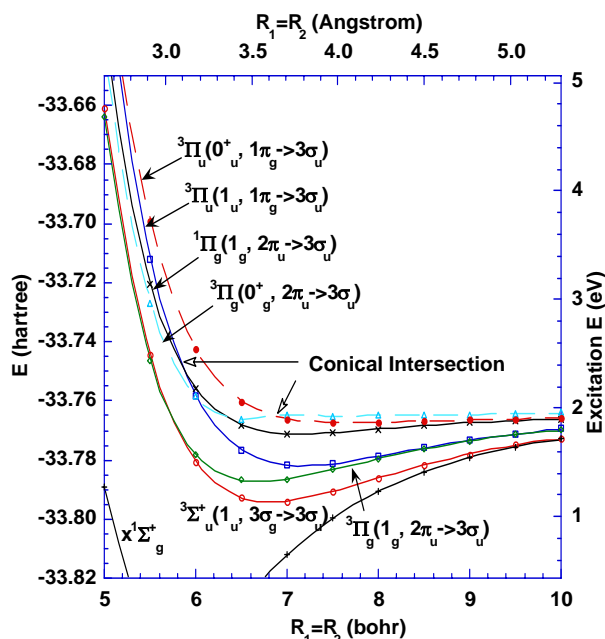


図 2 I_3 のポテンシャル図、3 体解離 D_{ch} 構造

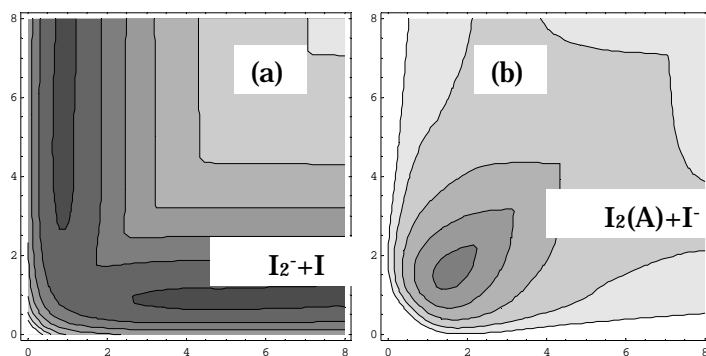


図 3 (a) $^3\Pi_g(1_g, 2\pi_u, 3\sigma_u)$ と (b) $^1\Pi_g(1_g, 2\pi_u, 3\sigma_u)$

の R_1, R_2 に対する 2 次元等高線図