

HgI₂ 光分解反応に関する理論的研究(東大院工¹, JST PRESTO²) 仁井谷聖実¹, 中嶋隆人^{1,2}, 平尾公彦¹

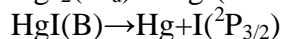
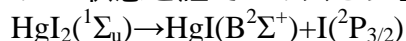
[序]

化学反応を理解するために、遷移状態にある分子の運動を観察することは非常に有効であり、それにより多くの情報を得ることができる。しかし、遷移状態の運動はフェムト秒という非常に短いスケールで進行するためリアルタイムで観察することは難しく、長年にわたり新しい実験方法の開発が試みられてきた。そして近年、レーザー技術の進歩により遷移状態の分子の運動の様子を直接観察することができるようになったが、それでもなお適用できる分子は限定される。そのため、量子化学計算による理論的手法は化学反応を理解するためのもっとも優れた方法となる。本研究では、HgI₂ システムにおいてスピン軌道相互作用を考慮した精度の高い計算を行い、HgI₂ 光分解のメカニズムを理論的に解析する。

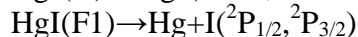
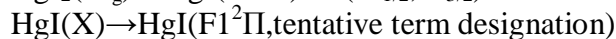
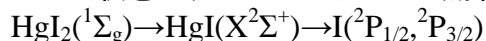
[HgI₂ System]

HgI₂ 光分解反応には主に 2 つの反応経路があると考えられる。

(I) HgI の B 状態を経て I のスピン基底状態が生成



(II) HgI の Π 状態を経て I のスピン基底状態とスピン励起状態が生成



HgI₂ の初期構造や照射するレーザー光の波長などにより様々な反応経路があり、HgI(X), HgI(B), I(^2P_{3/2}), I*(^2P_{1/2})の生成に関係している。

[計算方法・計算結果]

(1) HgI₂(¹Σ_g), HgI₂(¹Σ_u), HgI(X²Σ⁺), HgI(B²Σ⁺)の構造決定

3次 Douglas Kroll(DK3)法により相対論効果を考慮した CASSCF レベルで構造決定を行った。基底関数は MRCI 計算により ANO を求め短縮係数を決定、分子計算用に triple-ζ に修正して用いた。Active 空間は HgI₂ で 14 軌道 16 電子、HgI で 9 軌道 9 電子とした。

HgI の平行核間距離は HgI(X)で 2.75 Å (Exptl.=2.80 Å), HgI(B)で 3.03 Å (Exptl.=3.30 Å)となった。HgI(X)-HgI(B)間の遷移は、大きな構造の変化を伴うことが確かめられた。また HgI₂(¹Σ_g)は Hg-I の結合距離が共に 2.64 Å の直線構造となった。HgI₂(¹Σ_u)については当日発表する。

(2) HgI のエネルギー曲線の計算

先に決定した構造を元に、HgI の 6 つの状態について DK3 法を用いて CASPT2, MRCI レベルで計算を行った(Figure.1)。さらに 1次摂動法によりスピン軌道相互作用

を考慮した計算も行った(Figure. 2). 基底関数は(1)と同様のものを用いた. Active 空間は CASSCF では9電子9軌道, CASPT2 と MRCI では19軌道29電子とした. スピン軌道相互作用を考慮することで HgI の Π 状態が2つに分裂した.これにより, HgI(X)からは分裂した Π 状態のどちらに励起するかにより $I(^2P_{3/2})$, $I(^2P_{1/2})$ のどちらが生成するか決まる(反応経路 I). また, 実験により HgI(B)から HgI(X)への蛍光が観察されている. HgI(X)のポテンシャルは, $I(^2P_{3/2})$ が生成する方向に伸びていくため, 蛍光により HgI(X) へと遷移する HgI(B)からは $I(^2P_{3/2})$ が生成する(反応経路 I). また蛍光を起こさない HgI(B)は, $C^2\Pi$ 状態に励起し, $I(^2P_{3/2})$ が生成する(反応経路 I). C 状態のスピン軌道相互作用分裂については当日発表する. スピン軌道相互作用分裂幅は CASPT2 計算で 0.85eV, MRCI 計算で 0.86 eV(Exptl.=0.94eV)と求められた.

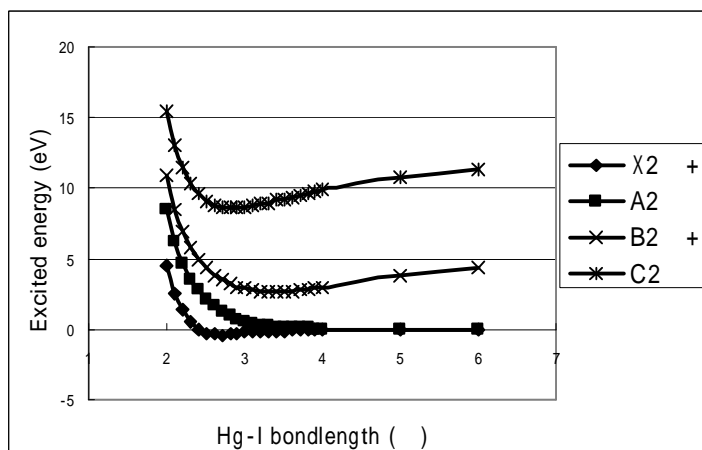


Fig1.HgI (MRCI,spin-free)

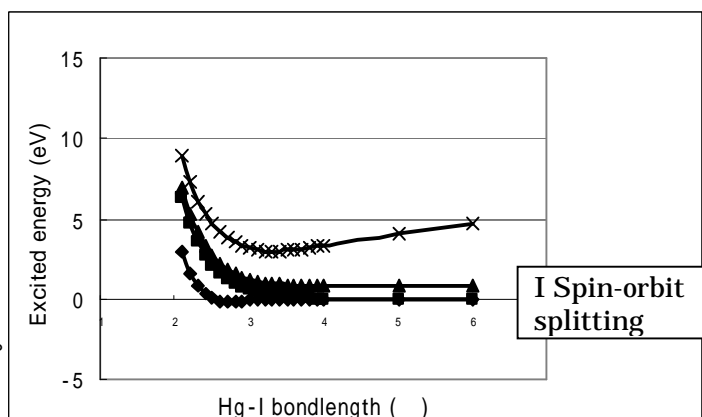


Fig2.HgI (MRCI,spin-orbit)

また, HgI(X), HgI(B)についてポテンシャルから分光学的定数を求めた (Table.1,2). CASPT2 計算よりも MRCI 計算が, またスピン軌道相互作用を考慮した計算の方が, より実験結果を再現することができた.

	r(Å)	ω (cm ⁻¹)	De(eV)
CASSCF	2.73	236	2.21
CASPT2(spin-free)	2.68	116	1.2
CASPT2(spin-orbit)	2.71	94	0.994
MRCI(spin-free)	2.71	121	0.554
MRCI(spin-orbit)	2.79	124	0.158
Exptl.	2.80	125	0.347

Table.1 分光学的定数(HgI(X))

	r(Å)	ω (cm ⁻¹)	De(eV)
CASSCF	3.54	228	1.72
CASPT2(spin-free)	3.22	98	5.69
CASPT2(spin-orbit)	3.18	111	5.18
MRCI(spin-free)	3.38	106	3.43
MRCI(spin-orbit)	3.31	97	3.09
Exptl.	3.30	110	2.38

Table.2 分光学的定数(HgI(B))

(3)HgI₂ の potential 計算

HgI₂ の2つの状態について, DK3 法を用いた MRCI 計算によりエネルギー曲面を計算した. 計算結果については当日発表する.