

## ICl の光分解過程における非断熱遷移の理論的研究

(慶大院・理工) ○大西 紗代, 藪下 聡

【序】近年、分子の光解離過程に関する研究が発展し、解離過程でのダイナミクスの詳細を研究することが可能となった。例えば解離生成物の  $m_j$  の偏り、すなわち微細構造準位まで考慮した電子状態の偏りを観測することで、化学結合の切断に対するより深い認識が得られるようになった。このため解離生成物の角運動量が 0 ではないハロゲン化合物は特に魅力的である。実際に LIF (レーザー誘起蛍光)法や、REMPI(共鳴多光子イオン化)法などを用いることによって、生成物の  $m_j$  状態の分布を表現する orientation や alignment の詳細な研究がなされ、解離領域までのポテンシャルカーブや、Landau-Zener, Rozen-Zener-Demkov, Coriolis タイプなどの様々な種類の非断熱結合について多くの情報が得られている。本研究は ICl 分子の核間距離の大きい所で見られる非断熱遷移をスピン軌道相互作用(SO 相互作用)を含む波動関数から計算される非断熱結合項により解析し、特に同じ解離極限に相関する状態間の非断熱相互作用について重点を置いて研究する。

【理論および結果, 考察】まず、SO 相互作用を含まない CI 計算(Hund's case (a))を I ( $^2P$ )+Cl ( $^2P$ )に相関する状態に行い、その結果得られた波動関数( $\Phi_j^{case(a)}$ )を基底とし、SO 相互作用を含む CI 計算 (Hund's case (c)) を行って

$$\Psi_i^{case(c)} = \sum_j C_{ij} \Phi_j^{case(a)} \quad (1)$$

のように展開し、各々の  $C_{ij}$  をもとめ、ポテンシャル曲線を得た (図 1)。

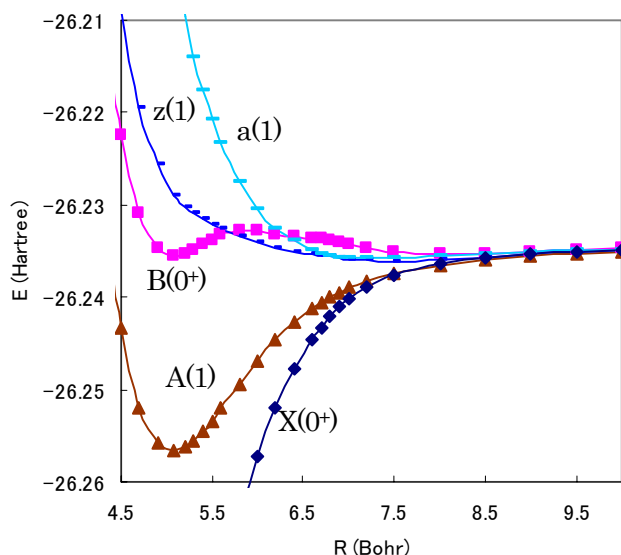


図 1 ICl のポテンシャルエネルギー

また ICl は、490-560 nm の範囲で光吸収を起こし、ポテンシャルエネルギー差がほとんど無くなるような、核間距離が大きい領域で、非断熱遷移を起こすという特徴がある。この核運動は主に動径運動によるものと考えられ、その選択則は  $\Delta \Omega = 0$  である。それゆえ A 状態、B 状態に遷移したものは、図 2 に示すように非断熱遷移し、それぞれ X, A, B, z, a の各状態に分岐する。図 2 の  $p$  は異方性パラメータ( $\beta$ )を用

異なるポテンシャル曲線上で解離が進行し、かつ同じ解離生成物の準位に確率が同程度の強度存在するとき、干渉という現象が起こる。また、干渉は  $m_j$  の偏りによって記述することができ、実験結果と比較することができる。以前 Zare<sup>1)</sup>らによって、A 状態と B 状態間、あるいは、B 状態と z 状態間の干渉項  $\text{Im}[\mathbf{a}_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$  のシミュレーションがなされた。その結果を実験結果と比較することで、A 状態と B 状態間での干渉が主に起こっていることが確認された。このことから、光励起後は A 状態と B 状態のポテンシャル上で主に解離が進行していくことがわかった。

いて  $p=(\beta+1)/3$  と表される値である。A 状態, B 状態からの分岐の確率を  $f_x, f_A, f_a$  などを用いて示す。

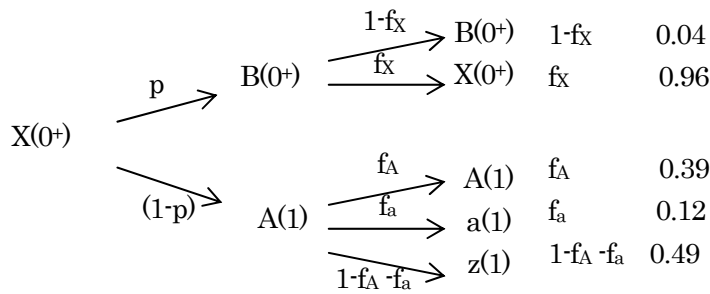


図 2 非断熱遷移の分岐の様子

最近 Alexander<sup>2)</sup>らによって、再度分極パラメータ  $\mathbf{a}_q^{(k)}(P)$  の値が求められた。  $\mathbf{a}_0^{(2)}(\parallel)$ ,  $\mathbf{a}_0^{(2)}(\perp)$ ,  $\mathbf{a}_2^{(2)}(\perp)$  と  $m_j$  の偏りによって記述される干渉項  $\text{Re}[\mathbf{a}_1^{(2)}(\parallel, \perp)]$ ,  $\text{Im}[\mathbf{a}_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$  から、分岐の確率が計算された。その結果も図 2 の右端に示す。

この解離領域での非断熱遷移を理論的に取り扱うために、(1)式の CI 波動関数を用いて非断熱結合項( $g_{ij} = \langle \Psi_i | \partial / \partial R | \Psi_j \rangle$ ) を計算した。B 状態と X 状態について行った結果は、図 3 のように Landau-Zener (LZ) モデルでよく表されるようなローレンツ型の曲線となった。LZ モデルの非断熱結合項の理想的な形は次の(2)式で表される。

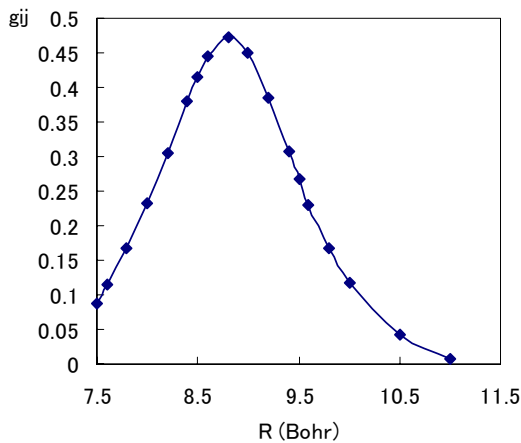


図 3 B から X への遷移に対応する非断熱結合項

$$g_{ij}^{LZ} = \frac{H_{ij}}{\Delta F} \frac{1}{(R - R_{\max})^2 + (2H_{ij} / \Delta F)^2} \quad (2)$$

得られた結果と(2)式より、B 状態から X 状態への非断熱遷移確率として、次の(3)式を用いて 0.68 という値を得た。

$$P_{LZ} = \exp\left(-\frac{2\pi H_{ij}^2}{\hbar v \Delta F}\right) \quad (3)$$

この値は、実験値 0.96 ほど大きくない。Alexander<sup>2)</sup>らの計算では非断熱遷移に伴う位相のずれを考慮しておらず、その点などがこのような差につながったのではないかと考えられる。このような大きな非断熱遷移確率は次のような電子配置の変化に起因する。ICI の X 状態には  $1\Sigma^+$  成分が含まれるが、(1)式の  $C_{ij}$  の値は図 3 で非断熱結合項が大きい領域 ( $R=8\sim 10$  Bohr) であまり変化しない。しかし、はじめ  $1\Sigma^+$  中の電子配置が主に (1441)<sup>3)</sup> であったものが  $R=8\sim 10$  Bohr の領域で (1441) と (2332) の占める割合の交換が起こる。それゆえ、 $g_{ij} = \langle \Psi_i | \partial / \partial R | \Psi_j \rangle$  の値が大きくなり、図 3 で示すように非断熱結合項が大きな値をとる。

ICI の B(0+) から X(0+) への非断熱遷移は同じ解離極限に相関する状態間のもので、対応する非断熱遷移は  $\text{Cl}_2$  や  $\text{Br}_2$  でも  $\Omega=1_u$  の対称性で最近見出され<sup>4)</sup>。主に  $3\Pi_{1u}$  状態と  $1\Pi_{1u}$  状態の間の遷移で、計算から得られた確率はそれぞれ 0.25, 0.15 であった。これらは、いずれも ICI の遷移確率より小さくなっている。

今後、ICI の A 状態から、a, z 状態の遷移の非断熱結合項や非断熱遷移確率も求め実験値と比較する予定である。

今後、ICI の A 状態から、a, z 状態の遷移の非断熱結合項や非断熱遷移確率も求め実験値と比較する予定である。

- 1) A. J. Alexander and R. N. Zare, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000), 199.
- 2) A. J. Alexander, T. P. Rekitzis, *Mol. Phys.* 103 (2005), 1665.
- 3) (pqrs) という記号は電子配置を表し、( $\sigma_g^p \pi_u^q \pi_g^{*r} \sigma_u^{*s}$ ) のそれぞれの占有電子の数の表現の略である。
- 4) Y. Asano, S. Yabushita, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003), 348.