

I<sub>3</sub>の光解離過程における非断熱遷移の理論的研究(慶大院理工<sup>1</sup>、慶大理工<sup>2</sup>、東大院総合<sup>3</sup>)小鷲 聡美<sup>1</sup>、大野 智代<sup>2</sup>、菅原 道彦<sup>1</sup>、中西 隆造<sup>3</sup>、齋藤 直哉<sup>3</sup>、永田 敬<sup>3</sup>、藪下 聡<sup>1</sup>

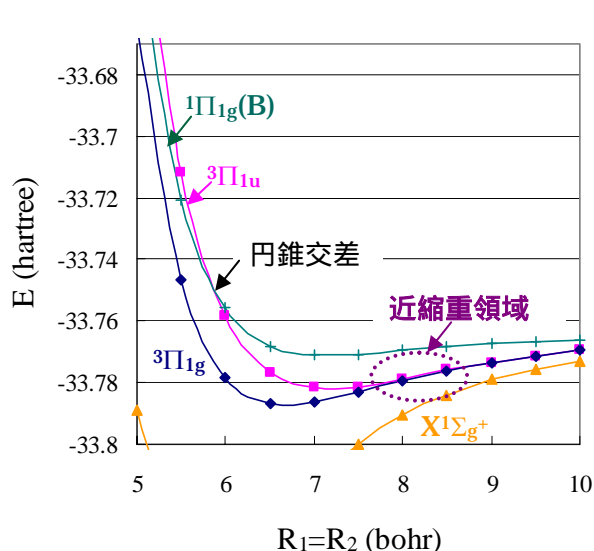
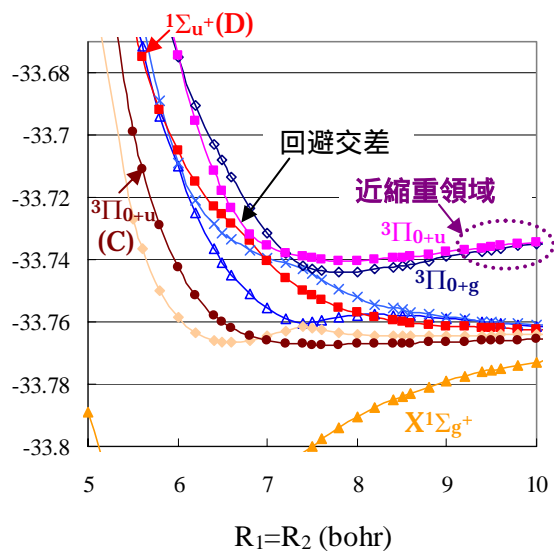
【序】I<sub>3</sub>の光解離実験は気相、液相において盛んに行われており、気相、液相中での解離生成物が異なることや、気相中での解離生成物 I<sub>2</sub>, I の分岐比が励起波長依存性を有することなど興味深い結果が報告されている。しかし、光励起後の解離過程は不明確なままである。本研究では、理論化学計算の立場から、光解離過程の詳細を解明するものである。

【計算】光励起後の解離過程に関するポテンシャルエネルギー曲面 (PES) をスピン軌道配置間相互作用 (SOCI) 法によって求めた。Christiansen 等の RECP と基底関数 [4s4p1d1f] を用いて SOCI 計算を行い、共線形の PES は 2 つの核間距離 (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>) の関数として示した。さらに、CI ベクトルを用い、非断熱相互作用行列要素を計算した。

【結果と考察】I<sub>3</sub>の光吸収帯 B バンド (2.8eV)、C バンド (3.5eV)、D バンド (4.3eV) へ光励起直後の PES は直線構造が安定であるため、解離は共線形で進行すると考えられる。共線形の PES より、気相における各光吸収帯へ励起後の解離過程を定性的に説明することができた。さらに、これらの解離過程では PES 間の非断熱遷移が重要であるため、非断熱相互作用行列要素を計算し、複数の構造について非断熱遷移確率の定性的な見積もりを行った。

## (1) 各光吸収帯へ光励起後の解離過程

まず、B バンド (<sup>1</sup>Π<sub>1g</sub>) への励起は変角振動によりわずかに曲がった構造から起こり、Ω=1 の PES 上 (図 1) において、直線構造への変形を伴いポテンシャルが安定化する 3 体解離方向へ解離する。円錐交差により遷移した <sup>3</sup>Π<sub>1u</sub> から、断熱的に I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)+I(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>)、I<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Π<sub>1u</sub>)+I(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) が生成し、さらに近縮重している <sup>3</sup>Π<sub>1g</sub> への非断熱遷移により、I<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) が生成する。この近縮重領域の非断熱遷移が分岐比の励起波長依存性に影響していると考えられる。

図 1 D<sub>h</sub> 構造のポテンシャル (Ω=1)図 2 D<sub>h</sub> 構造のポテンシャル (Ω=0<sup>+</sup>)

Cバンド ( ${}^3\Pi_{0+u}$ )へ平行遷移の後、 $\Omega=0^+$ の PES 上 (図2) で解離が進行する。円錐交差における非断熱遷移の後、3体解離方向と、 $I_2(X^2\Sigma_u^+)+I(^2P_{3/2})$ 、 $I_2(X^1\Sigma_g^+)+I(^1S_0)$ が生成する2体解離方向に分岐し、回避交差領域 ( $R_1>R_2$ ) での非断熱遷移を経て2体解離の解離極限に至る。

Dバンド ( ${}^1\Sigma^+_{0+u}$ )へ平行遷移した後も同様に $\Omega=0^+$ の PES 上 (図2) で3体解離が進行する。その後の解離過程は、数カ所での円錐交差、回避交差のため複雑となる。 ${}^1\Sigma^+_{0+u}$ のポテンシャル上で解離が進行した場合、断熱的に  $I^*(^2P_{1/2})+I(^2P_{3/2})+I(^1S_0)$ 、 $I_2(B^3\Pi_{0+u})+I(^1S_0)$ が生成し、さらにBバンド同様、近縮重する  ${}^3\Pi_{0+g}$  への非断熱遷移により  $I_2(X^2\Sigma_u^+)+I(^2P_{1/2})$ が生成する。

以上に述べた B、C、D バンド励起に関する解析は、最近の光解離実験より得られた結果を説明するものである。また、3体解離が進行した後、近縮重領域で非断熱遷移するという解離過程 (図3、4) が、B、D バンドともに考えられ、特徴的な非断熱過程であるといえる。

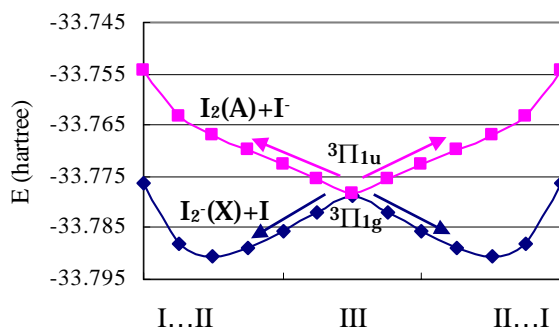


図3 近縮重領域のポテンシャル ( $\Omega=1$ )

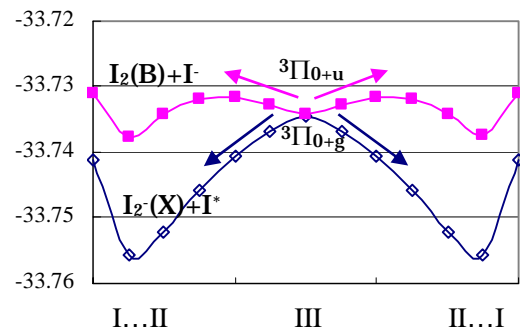


図4 近縮重領域のポテンシャル ( $\Omega=0^+$ )

## (2) 非断熱相互作用行列要素の計算

Bバンド、Dバンド励起後の解離過程に存在する近縮重領域は、解離過程が分岐する重要な領域である。よって、これらの領域における非断熱相互作用行列要素  $g_{ij}$  を式(1)により計算し、Landau-Zener型を仮定して非断熱遷移確率をおおまかに見積もった。

$$g_{ij} = \left\langle \Phi_i \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| \Phi_j \right\rangle \approx \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta x} \sum_k c_k^i(x) c_k^j(x + \Delta x) \quad (1)$$

( $c_k^i$ :  $i$ 番目のCIベクトルの $k$ 番目の要素)

Bバンドへ励起後の近縮重領域 ( $R_1=R_2=R=8.1, 8.4, 8.7(\text{bohr})$ ) における  $g_{ij}$  を図5に示す。横軸の  $x$  は斜交座標系における角度である。よって、 $x=30(\text{degree})$ では  $R_1=R_2$ 、 $x=30$  から離れるに従って  $R_1, R_2$  の差が大きくなる。

同図より、3体解離が進行するとともに  $x=30$  での非断熱相互作用が大きくなるのがわかる。さらに、 $g_{ij}$  の計算から、 $R=8.4(\text{bohr})$ 付近で非断熱遷移確率が約50%となることを見積もられた。よって、 $R<8.4(\text{bohr})$  では主に断熱的、 $R>8.4(\text{bohr})$  では主に透熱的な振る舞いをすると考えられる。

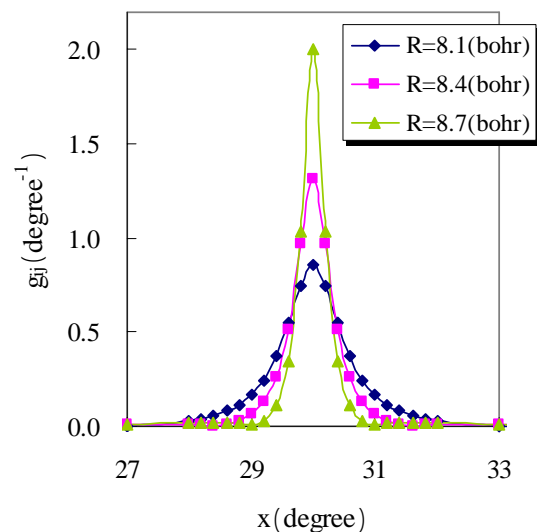


図5 非断熱相互作用行列要素