

4P052

臭化ヨウ素分子の光解離生成物の異方性に対する理論的考察

(慶大理工) ○千田谷 直樹、藪下 聡

【序】

分子の光解離において、直接解離過程の解離速度は分子回転の速度に比べて速いため、回転運動は無視できるという仮定(Axial Recoil Approximation)が長年なされてきた。しかし、近年この仮定がある特定の波長領域の光解離においては破綻を来たことが報告されている。この現象は閾値を僅かに越えた領域に分子が光遷移することにより、分子の軸方向の運動の速度と親分子の回転運動の速度が同程度になることに起因するものと推測されている[1][2]。

本研究では、臭化ヨウ素(I₂)分子の光解離過程に対し COLUMBUS を用いた量子化学計算を行い、Axial Recoil Approximation が崩壊する場合が存在することを確認し、それに対する理論的考察を行った。

【計算】

各電子状態のポテンシャル曲線を、スピン軌道相互作用を含み二電子励起まで考慮した Second-Order CI(SOCI)計算により求めた。I 原子、Br 原子どちらに対しても Christiansen らの相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)[3]を用い、原子価殻の基底関数は Martin と Sundermann の SDB-cc-pVTZ(5s4p3d1f)[4]を用いた。全ての数値計算は COLUMBUS により行った。

SOCI 計算の結果得られる X¹Σ⁺(0⁺)と A³Π(1)状態のポテンシャル曲線を用いて、X¹Σ⁺(0⁺)から A³Π(1)及び B³Π(0⁺)の閾値近傍に遷移した際の光解離生成物(Br)の異方性因子の値を計算した。この異方性因子の値(β)は古典的には次式により計算

できるものである。

$$p(R) = \sqrt{2\mu\{E - V(R)\} - \hbar^2 J(J+1)/R^2}$$

$$\gamma = \int_{R_0}^{\infty} \frac{\hbar\sqrt{J(J+1)}}{p(R)R^2} dR$$

$$\beta = \beta_0 P_2(\cos \gamma)$$

[R:核間距離 p(R):分子軸方向の運動量

μ:換算質量 E:励起直後のエネルギー

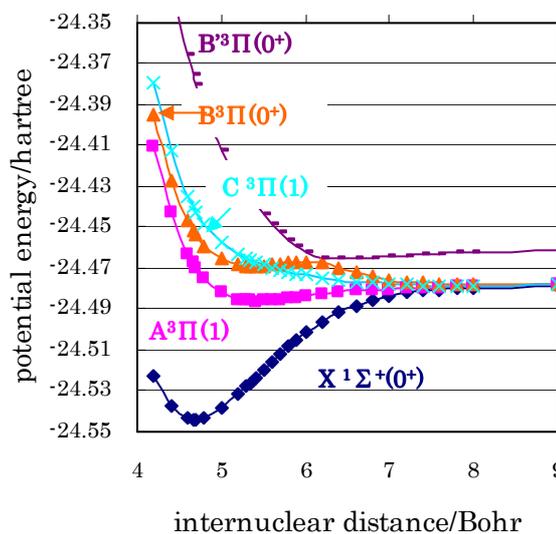
V(R):断熱ポテンシャル J:親分子の回転準位

γ:回転角度 β₀=-1(垂直遷移)or2(平行遷移)]

【結果及び考察】

SOCI 計算の結果、図 1 に示すようなポテンシャル曲線を得た。この計算結果は近年の IBr 分子の光解離実験によるもの[5]と比較的よく一致した。

これらのポテンシャル曲線のうち、X¹Σ⁺(0⁺)と A³Π(1)状態のポテンシャル曲線を用いて、X¹Σ⁺(0⁺)から A³Π(1)の閾値近傍に遷移した際(波長 λ=687nm)の光解離生成物(Br)の異方性因子の値を計算した結果が図 2、図 3 である。図 2 において横軸は画像分光法で得られる画像の半径(に比例するもの)の計算値であり、縦軸は親分子の振動準位 v''=0 の場合の光解離生成物の異方性因子である。図 3 では



親分子の回転準位の値を横軸にしており、 $v''=0,1,2$ の場合の各々の光解離生成物の異方性因子の値を縦軸にとっている。

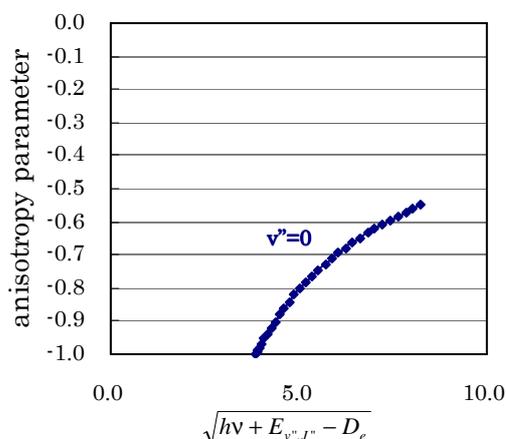


図 2 $\lambda=687\text{nm}$ の光解離生成物の異方性因子

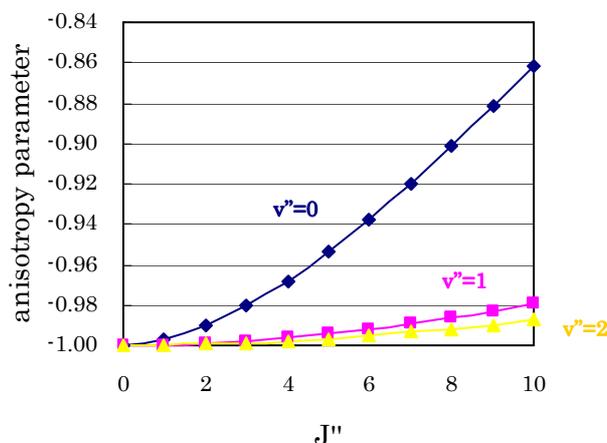


図 3 $\lambda=687\text{nm}$ の光解離生成物の異方性因子

図 2 に示した結果は報告されている実験結果を再現するものであった。図 3 に示した結果を見ると $v''=0$ の場合のみ、親分子の回転準位の値が大きいものほど Axial Recoil Approximation を仮定した場合に期待される値(-1)から大きくずれていることが分かる。これは $v''=1,2$ の場合は $A^3\Pi(1)$ 状態の閾値よりある程度上の状態に遷移するため、Axial Recoil Approximation がよい近似となるが、 $v''=0$ の場合は $A^3\Pi(1)$ 状態の閾値の直近に遷移するため、分子回転の影響が無視できないということを示唆している。

次に $\lambda=547\text{nm}$ の波長の光を照射した場合の光解離生成物(Br^*)の異方性因子の計算結果を図 4 に示す。この波長領域において、分子は $B^3\Pi(0^+)$ に遷移することが知られており、 $\lambda=547\text{nm}$ の場合は $B^3\Pi(0^+)$ 状態の閾値近傍に遷移する。このため図 3 の場合と同様に $v''=0$ の場合のみ、親分子の回転準位の値が大きいものほど Axial Recoil Approximation を仮定した場合に期待される値(2)から大きくずれ、Axial Recoil Approximation の崩壊が見受けられる。

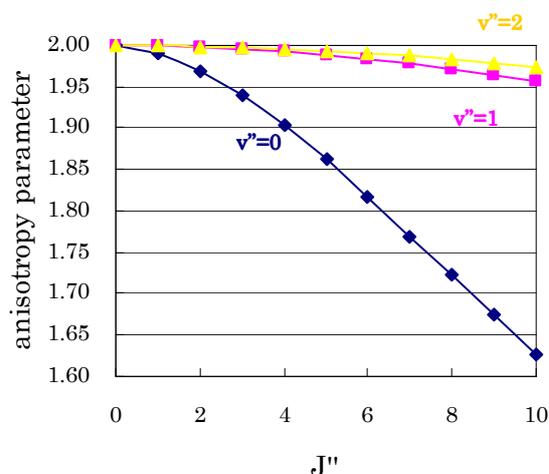


図 4 $\lambda=547\text{nm}$ の光解離生成物の異方性因子

【引用文献】

- [1] E. Wrede, S. Laubach, S. Schulenburg, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold, Chem. Phys. Lett. **326**, 22 (2000)
- [2] E. Wrede, E. R. Wouters, M. Beckert, R. N. Dixon, and M. N. R. Ashfold, J. Chem. Phys. **116**, 6064 (2002)
- [3] L. F. Pacios and P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. **82**, 2664 (1985)
- [4] J. M. L. Martin and A. Sundermann, J. Chem. Phys. **114**, 3408 (2001)
- [5] E. Wrede, S. Laubach, S. Schulenburg, A. Brown, E. R. Wouters, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold, J. Chem. Phys. **114**, 2629 (2001)