

ICI 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。実際にレーザー誘起蛍光法や, 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 ICI 分子の核間距離 R の大きな所で見られる非断熱遷移を, スピン軌道 (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】SO 相互作用を含む CI 計算を行って ICI の基底状態 ($X(1^s0^+)$) と励起状態 ($A(1^s1)$, $B(2^{nd}0^+)$, $a(2^{nd}1)$, $z(3^{rd}1)$, $3^{rd}0^+$) のポテンシャル曲線を得た (図 1)。 $3^{rd}0^+$ 状態を除いて, 基底状態の生成物 $I+Cl$ に断熱的に相関する。 $3^{rd}0^+$ 状態はヨウ素の基底状態と塩素の励起状態 ($I+Cl^*$) に相関する。(ここでハロゲン X の基底状態 ($^2P_{3/2}$) を X と表し, 励起状態 ($^2P_{1/2}$) を X^* と表している。)

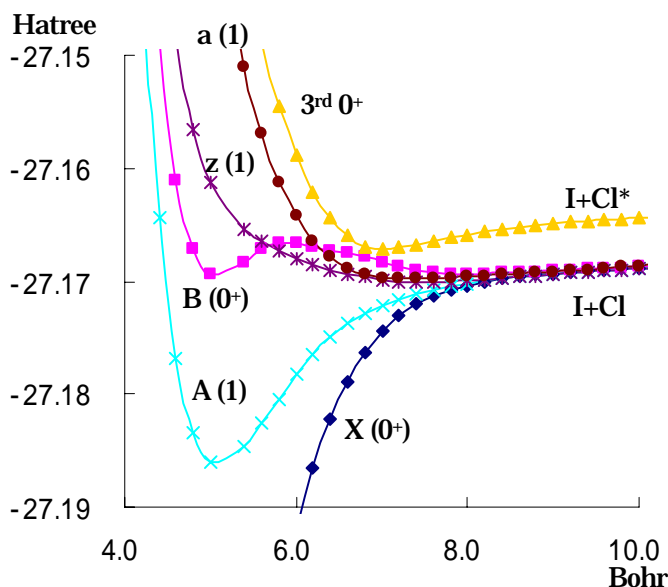


図 1 ICI のポテンシャルエネルギー

また, 光励起確率の波長依存性を調べるために吸光係数を理論的に計算した (図 2)。ICI には第一吸収帯 (370 ~ 550 nm), 第二吸収帯 (220 ~ 300 nm) があるが, それらの \max や, 光励起確率などが実験結果[1]とよい一致を示した。第一吸収帯の 490 ~ 560 nm の範囲では, 主に A または B 状態への光励起が起こっていることが Zare ら[2]によって報告されている。彼らは量子干渉という現象と, m_j の偏りを測定することによって得られる実験結果を比較している。干渉現象とは, 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起こる。彼らは, A 状態と B 状態間, あるいは, B 状態と z 状態間の干渉項 $\text{Im}[a_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$ のシミュレーションを行った。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と結論付けられている。490 ~ 560 nm の範囲での吸光係数の結果 (図 2) を見ると, 主に A または B 状態への遷移が起っていることがわかり, Zare らの結論と一致する結果が得られた。

また, 非断熱遷移を理論的に取り扱うために, SO 相互作用を含む CI 波動関数を用いて非断熱結合項

また, 光励起確率の波長依存性を調べるために吸光係数を理論的に計算した (図 2)。ICI には第一吸収帯 (370 ~ 550 nm), 第二吸収帯 (220 ~ 300 nm) があるが, それらの \max や, 光励起確率などが実験結果[1]とよい一致を示した。

第一吸収帯の 490 ~ 560 nm の範囲では, 主に A または B 状態への光励起が起こっていることが Zare ら[2]によって報告されている。彼らは量子干渉という現象と, m_j の偏りを測定することによって得られる実験結果を比較している。干渉現象とは, 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

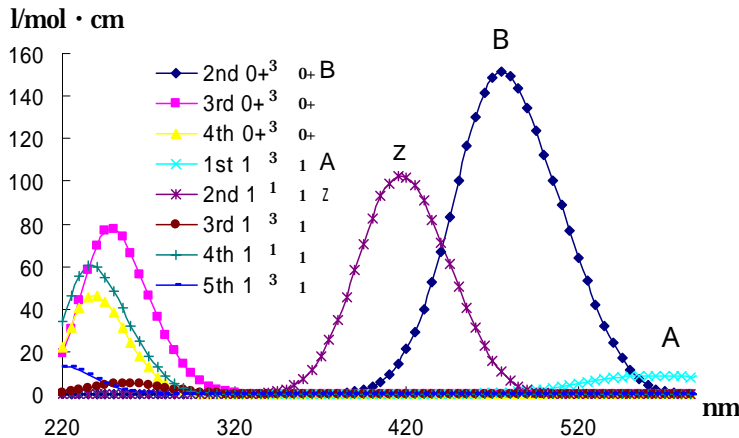


図 2 吸光係数の波長依存性

$$\mu \frac{d^2 R(t)}{dt^2} = -\frac{\partial E_i}{\partial R} \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial C_k(t)}{\partial t} = \sum_n [E_k \delta_{kn} - i\hbar v g_{kn}] C_n(t) \quad (2)$$

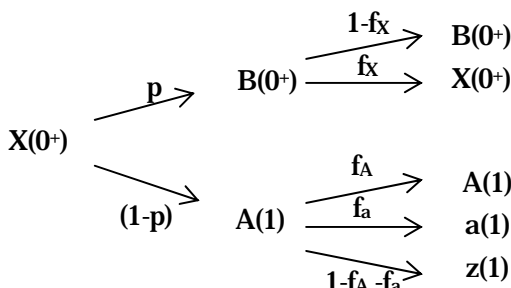


図 3 非断熱遷移の分岐の様子

の分岐の確率を、それぞれ f_A , f_a , f_x などを用いて示している。

これらの遷移のうち、B 状態から X 状態への遷移の非断熱結合項が、核間距離 $R = 8 \sim 10 \text{ Bohr}$ あたりで大きな値をとることが分かった。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。ICl の SO 相互作用を含む X 状態の電子波動関数中の主成分である 1^+ 成分の割合はこの領域でさほど変化しない。しかし、 R が小さいとき 1^+ 中の電子配置が主に (1441) [4] であったものが $R = 8 \sim 10 \text{ Bohr}$ 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、非断熱結合項が大きな値をとる。

最近 Alexander [5] らによって、他の状態間の非断熱遷移も調べられた。分極パラメーター $\mathbf{a}_0^{(2)}(\parallel)$, $\mathbf{a}_0^{(2)}(\perp)$, $\mathbf{a}_2^{(2)}(\perp)$ 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、図 3 の f_x , f_A , f_a などの分岐の確率が求められている。しかし、我々が理論的に非断熱遷移確率を求めた結果と、Alexander らの結果とは一致しなかった。干渉現象は、ポテンシャルカーブの変化に非常に敏感である。これまで、Christiansen らの比較的小さな基底関数を用いてポテンシャルカーブを得てきたが、より大きな基底関数を用いてポテンシャルを得て、再度 Alexander らとの結果と比較する予定である。

[1] T.S. Mashnin, A.V. Chernyshev and L.N. Krasnoperov, *Chem. Phys. Lett.* 207 (1993), 105. D.J. Seery, and D. Britton, *J. Phys. Chem.* 68 (1964), 2263.

[2] A. J. Alexander and R. N. Zare, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000), 199.

[3] M. S. de Vries, N.J.A. Van Veen, M. Hutchinson, and A. E. DeVries, *Chem. Phys.* 51 (1980), 159.

[4] (pqrs) という記号は電子配置を表し、($g^p u^q g^r u^s$) のそれぞれの占有電子の数の表現の略である。

[5] A. J. Alexander, T. P. Rekitzys, *Mol. Phys.* 103 (2005), 1665.

($g_{ij} = \langle \Psi_i | \partial / \partial R | \Psi_j \rangle$) を計算した。非断熱遷移確率の計算は、動径方向の原子核の運動方程式 ((1) 式) と時間に依存するシュレディンガー方程式 ((2) 式) を連立させて計算した。ここで E_i は状態 i のポテンシャルエネルギー、 $R(t)$ は時刻 t の核間距離、 $C_i(t)$ は時刻 t の電子波動関数を、断熱状態 i で展開したときの展開係数である。

この方法を用いて、B 状態に光励起した後の $3^{\text{rd}} 0^+$ 状態への非断熱遷移を計算した。その結果、500 nm で 0.73 となり、実験結果 0.75 (500 nm) [3] と良い一致を示した。また、遷移確率の波長依存性もよく再現することができた。

ICl は、490 ~ 560 nm の範囲で光吸収を起こした後、同じ解離極限に相関する状態間のポテンシャルエネルギー差がほとんど無くなるような R が大きい領域で非断熱遷移を起こす。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 $\Delta l = 0$ である。それゆえ A 状態、B 状態に遷移したものは、図 3 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 [5]。図 3 の p は、基底状態の生成物 (I + Cl) に相関するものの中で、B 状態を介して解離したものの割合である。異方性パラメータ (μ) を用いると $p = (1 + \mu) / 3$ の関係がある。ここで A 状態、B 状態から