

I₃の光解離過程に関する動力学研究(慶大院理工¹、東大院総合²)小鷲聡美¹、大野智代¹、菅原道彦¹、中西隆造²、齋藤直哉²、永田敬²、藪下聡¹

satomi@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】近紫外領域に強い光吸収帯を有する I₃ は、光解離生成物 I₂ と異なった光吸収帯を持つことや、重原子系で解離速度が小さく光解離ダイナミクスを測定し易いことから、数多くの液相光解離実験に用いられてきた。近年、永田らによって気相における光解離実験が行われ、複数の光解離生成物が観測されるとともに、3 体、2 体解離や I、I₂ の分岐比が励起波長に強く依存することが見出された[1]。これは、液相中で光解離生成物が I₂+I のみである結果と対照的で興味深い。本研究では、気相における光解離過程を明らかにし、上記の分岐比に関する説明を与えるため、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を計算し、特に、Cバンドへの励起エネルギー(3.35, 3.49, 3.59eV)に関して半古典的軌跡計算を行った。

【計算】光励起後の解離過程に関与する PES は、COLUMBUS プログラムを用いて first-order のスピン軌道配置間相互作用(SOCI)法によって求めた。ここでは、Christiansen 等の RECP と基底関数[4s4p1d1f]を用いた。求めた共線形の PES は、2つの核間距離(R₁, R₂)の関数として解析関数にフィットした。動力学計算には、PES間の非断熱遷移を扱うことのできる Tully の fewest switches 法[2]を用いた。ただし非断熱相互作用は、遷移の可能性が高い隣接した2つの PES 間についてのみ考慮した。

【結果と考察】Cバンド(S₃面)励起後の解離過程に関与する PES を図1に、解離の軌跡を図2に示す。図2より、励起エネルギーが小さいほど2体解離が進行する割合が高いことがわかる。これは、励起エネルギーが小さいほど円錐交差通過後の速度が小さいため、2体解離方向に勾配を持つ S₂ 面の影響を受け易くなるためで、実験と一致する結果となった。発表では、半経験的 PES に関する軌跡計算の結果も示し、解離過程と、I、I₂ の分岐比が波長依存性を示す理由についても考察する。

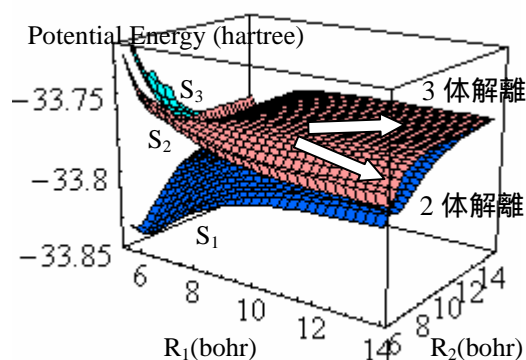
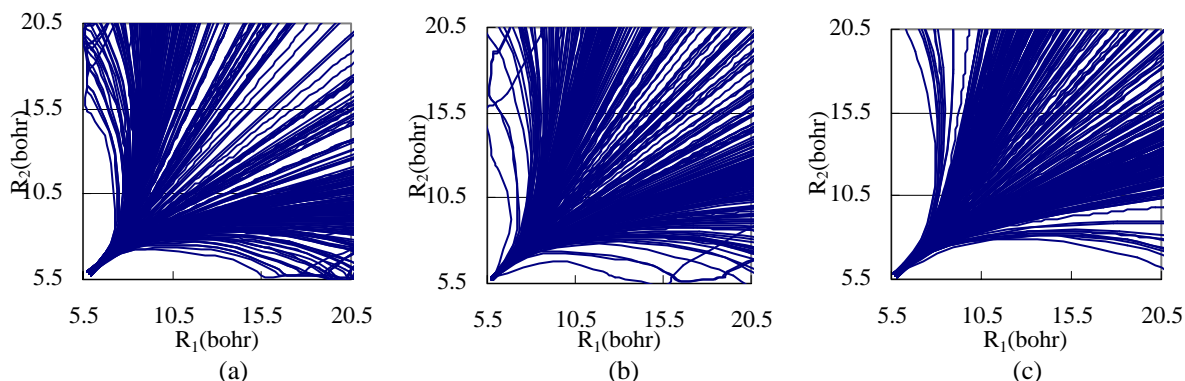


図1 Cバンド励起に関する PES

図2 核間距離(R₁, R₂)に関する軌跡 (励起エネルギー: (a)3.35, (b)3.49, (c)3.59eV)