

## 2P31 ICI の光分解生成物が持つ角運動量ベクトルの空間分布に関する理論的研究

(慶大院理工) 大西紗代、 藪下聡

yabusita@chem.keio.ac.jp

【序】近年、 $HX, X_2, XY$  ( $X = Cl, Br, I$ ) などいくつかの二原子分子において、同じ解離極限に相関する異なる解離経路間の非断熱遷移に関する実験結果が発表されている。これは、同じ解離生成物が、複数の経路を経由して生じる場合、その生成物が持つ角運動量ベクトル  $J$  の空間分布に量子干渉が見られることを用いたものである。この量子干渉や同じ解離極限に相関する状態間での非断熱遷移についての研究は、実験理論ともに未だ不十分である。ここでは、そのような現象を明らかにするため、特に ICI 分子の核間距離  $R$  の大きな所で見られる非断熱遷移<sup>1)</sup> について研究を行なった。

【計算方法】ICI のポテンシャル曲線を求めるため、COLUMBUS プログラムにより、スピン軌道配置間相互作用(SOCI)計算を行った。基底関数は、Dolg らの aug-cc-pVTZ の基底関数に I と Cl ともに(s,p,d,f,g)の基底関数をそれぞれ一つずつ diffuse 関数として加え、基底状態 (X) と励起状態 (A

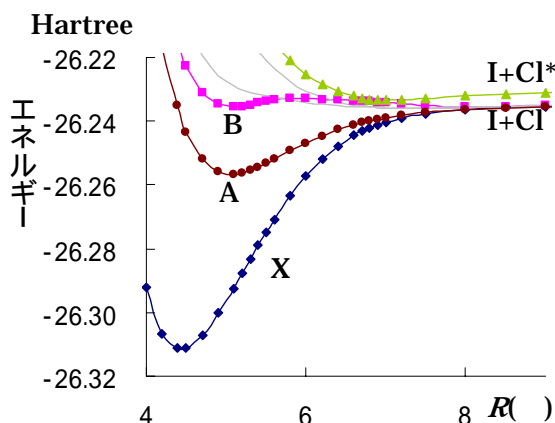


図 1 ICI のポテンシャル曲線

( $1^{st}1$ ), B ( $2^{nd}0^+$ ), a ( $2^{nd}1$ ), z ( $3^{rd}1$ ),  $3^{rd}0^+$ ) のポテンシャル曲線(図 1)と非断熱結合項を得た。 $3^{rd}0^+$  状態以外は I + Cl に断熱的に相関し、 $3^{rd}0^+$  状態は I + Cl\* に相関する。(ここで原子 X の基底状態 ( $^2P_{3/2}$ ) を X, 励起状態 ( $^2P_{1/2}$ ) を X\*と表している。)

【結果と考察】(a) 光吸収断面積および良く知られている B  $3^{rd}0^+$  の非断熱遷移確率の波長依存性<sup>2)</sup> を調べた結果、実験結果とよい一致を示した。

(b) 平行遷移と垂直遷移の二つの励起状態を経由することによって、生成物 Cl 原子の角運動量ベクトル

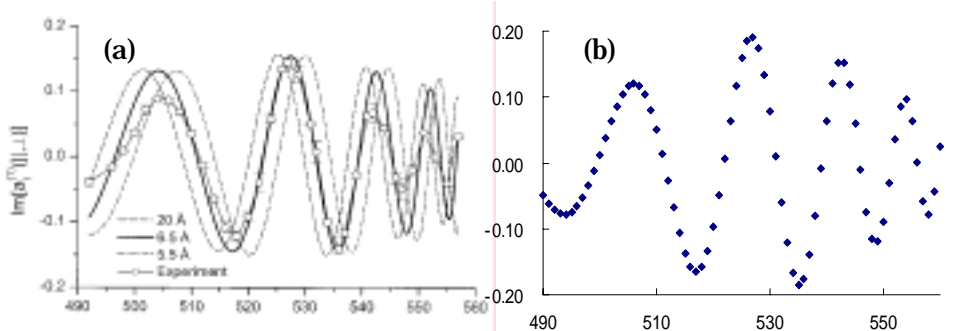


図 2 生成物の角運動量ベクトル偏り  $Im[a_1^{(1)}(||, \perp)]$  (a) 実験値; (b) 本理論値

$J$  の偏りを表す  $Im[a_1^{(1)}(||, \perp)]$  に量子干渉現象が見られるが、図 2 (a)にその実験値<sup>1)</sup> を、図 2 (b)に我々の理論値を示す。文献による非断熱確率と我々が理論的に得たものは、

かなり異なる場合もあるが、この種の実験<sup>1)</sup> によって得た非断熱遷移確率の推定値は必ずしも unique ではなく、結果として本研究で理論的に得た値は妥当なものであると考えられる。

1) A. J. Alexander, T. P. Rekitzys, *Mol. Phys.* **103** (2005), 1665. 2) 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. M. S. de Vries, N.J.A. Van Veen, M. Hutchinson, and A. E. DeVries, *Chem. Phys.* **51** (1980), 159.