

# Theoretical study on the photodissociation process of ICl molecule

March 2014

Takahide Matsuoka

# 主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	松岡 貴英
主 論 文 題 目 : Theoretical study on the photodissociation process of ICl molecule (ICl 分子の光解離過程に関する理論的研究)				
(内容の要旨)				
<p>量子論的効果が顕著な系にあって、その化学反応を定量的に予測することはいまでも困難である。特に、非断熱相互作用が重要になるとき、量子効果はその結果に顕著に現われる。筆者は、低励起状態において多くの非断熱相互作用の存在が分かっている ICl 分子に焦点を当て、その光解離過程において量子論的効果が及ぼす影響の詳細を理論的に解析した。</p> <p>第一章では、非断熱相互作用に関する基礎事項とそれが光解離過程に及ぼす影響について説明した。また、非断熱遷移の理論計算の現状および問題をまとめ、本論文の目的と背景を述べた。</p> <p>第二章では、ICl 分子の低励起状態、遷移双極子モーメントの計算に用いた線形応答理論、光解離生成物の角運動量分極が内包する量子論的情報、非断熱遷移の半古典論的取り扱い、のそれぞれについて説明した。</p> <p>第三章では、遷移双極子モーメントの定量性を検討するため、ICl 分子よりもスピン軌道相互作用の弱い Cl<sub>2</sub> 分子について、電子相関を異なるレベルで取り入れた計算方法を用いて length-form の遷移双極子モーメントと線形応答理論による遷移双極子モーメントの比較と検討を行った。遷移双極子モーメントが、計算に用いる一電子軌道に顕著に依存することを明らかにした。また、length-form の遷移双極子モーメントの有効性について述べた。</p> <p>第四章では、ICl 分子の第 1 吸収帯の光解離過程について議論した。解離生成物の角運動量分極、解離方向異方性、生成物分岐比を、波束伝搬法を用いて計算し、実験結果との比較検討を行った。短波長領域においては 1(II) 状態への光励起が支配的になるため、解離方向の異方性には垂直成分が強くなることを明らかにした。X(0<sup>+</sup>) 状態と 0<sup>+</sup>(II) 状態間の非断熱遷移が、顕著な回避交差を持たない状態間の非断熱遷移であることを明らかにした。非断熱遷移確率を計算するためにはポテンシャルエネルギーの情報だけでは不十分であることを指摘した。</p> <p>第五章では、ICl 分子の第 2 吸収帯の光解離過程について議論した。解離方向異方性と生成物分岐比について、波束伝搬法、半古典論、古典軌跡法の 3 種類の方法で計算し、実験結果との比較検討を行った。0<sup>+</sup>(III) 状態と 0<sup>+</sup>(IV) 状態間の量子干渉効果によって、I+Cl チャネルの平行成分が弱められることを明らかにした。基底状態 X(0<sup>+</sup>) からの 2 電子励起配置を主配置とする 0<sup>+</sup>(IV) 状態が、0<sup>+</sup>(III) 状態と同程度の光吸収強度を持つ機構について議論した。以上を踏まえて、同程度の吸収強度と励起エネルギーを持つ状態間で非断熱遷移が起きる場合において量子干渉効果が無視できないことを明らかにし、量子干渉効果を計算するためには電子状態の位相の情報を保持することの重要性について指摘した。ポテンシャルエネルギー曲線の形状から、この量子干渉効果の特徴を考察した。また、種々の動力学計算方法について、それぞれの問題点について議論した。</p> <p>第六章では、本論文の統括を行い、量子干渉効果が影響しうる場合について議論した。</p>				

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School School of Fundamental Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name MATSUOKA, Takahide
Title  Theoretical study on the photodissociation process of ICl molecule		
<p><b>Abstract</b></p> <p>Quantitative prediction of chemical reactions is still difficult task in systems with considerable quantum effect. Specifically, if the non-adiabatic interaction is significant, the quantum effect may have a large impact on the results. The author focused on ICl molecule, in which numerous non-adiabatic transitions among the low-lying excited states exist, and analyzed theoretically the quantum effects in its photodissociation process in detail.</p> <p>In Chapter 1, the fundamentals of non-adiabatic interactions and their effects on photodissociation process were described. The current status and the issues of the non-adiabatic transition theory were summarized, and the purpose of this thesis was clarified.</p> <p>In Chapter 2, the low-lying excited states of ICl, the linear response theory applied to the calculations of transition dipole moments, the quantum information included in the photofragment angular momentum polarization, and the semi-classical treatment of non-adiabatic transitions were reviewed.</p> <p>In Chapter 3, for the purpose of the accuracy assessment for transition dipole moments, those of Cl<sub>2</sub>, whose spin-orbit effect is weaker than those of ICl, were examined in the length-form and in the linear response treatment, including the electronic correlations at various different levels. A significant dependence of the transition dipole moments on the one-electron orbitals used in the calculation was clarified. The validity of the length-form was also discussed.</p> <p>In Chapter 4, the photodissociation process of ICl in the first absorption band was discussed. The photofragment angular momentum polarization, the anisotropy parameters, and the product branching ratios were calculated with the wave packet propagation method, and were examined in comparison with the experiments. The strong perpendicular component of the product angular distribution in the shorter wavelength region was attributed to the dominating photoexcitation to the 1(II) state. The non-adiabatic transition between the X(0<sup>+</sup>) and 0<sup>+</sup>(II) states was found to be of Landau-Zener type without explicit avoided crossing, implying the information of the potential energies alone is insufficient for calculating the non-adiabatic transition probabilities.</p> <p>In Chapter 5, the photodissociation process of ICl in the second absorption band was discussed. The anisotropy parameters and the product branching ratios were calculated with three methods, namely, the wave packet propagation method, the semi-classical method, and the classical path method, and were examined in comparison with recent experiments. The parallel component of the I+Cl channel products was significantly reduced by the destructive interference effect between the 0<sup>+</sup>(III, IV) states. The mechanism for the 0<sup>+</sup>(IV) state, which is dominated by the doubly excited configuration from the X(0<sup>+</sup>) state, to have a comparable transition dipole moment magnitude with the 0<sup>+</sup>(III) state was discussed. Based upon the results, the author clarified that the interference effect must always be considered whenever the relevant states have comparable excitation energies and photoabsorption intensities, and exhibit non-adiabatic transition. He also indicated the importance of conserving the phase information of the electronic state in the assessment of interference effect. The characteristics of the interference effect were examined from the potential energy curves of the 0<sup>+</sup>(III,IV) states. The issues of the various calculation methods of dynamics were discussed.</p> <p>In Chapter 6, the author summarized the results and discussed the cases in which the quantum interference can be effective.</p>		