

ICN 分子の光解離反応に見られる量子干渉効果に関する  
理論的研究

2019 年度

鹿志村 達彦

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	鹿志村 達彦
主論文題名： ICN 分子の光解離反応に見られる量子干渉効果に関する理論的研究				
(内容の要旨) ICN 分子の気相中の光解離反応は、その解離生成物の分岐比や <b>stereo dynamics</b> が複雑な非断熱相互作用の存在を示唆することから、過去 30 年にわたって実験的にも、理論的にも盛んに研究されてきた。さらに生成物 CN の回転微細構造準位分布の非統計的な振る舞い、および CN の回転角運動量の <b>orientation</b> パラメータの振る舞いから、その解離過程における量子干渉効果の重要性も指摘されてきた。筆者は本学位論文で、最近の二原子分子の研究を基に、一光子で同時に複数のポテンシャルエネルギー曲面上に生じた解離波束間の量子干渉効果に焦点を当て、ICN 分子の光解離反応における量子干渉効果の重要性を解析した。 第一章では、非断熱遷移に関する理論をまとめた。さらに、光解離反応における吸収全断面積および、生成物の全断面積、異方性パラメータ、 <b>orientation</b> の理論表式をまとめた。 第二章では、ICN 分子の分子軌道や、重要となる励起状態について説明した。さらに、ICN 分子の光解離反応に関する過去の理論/実験的研究をまとめ、本論文の目的を述べた。 第三章では、ポテンシャルエネルギー、遷移モーメントをはじめとする電子状態計算と、半古典的動力学計算の方法をまとめた。 第四章では、ポテンシャルエネルギーの解析を行った。特に、I 上のラジカル電子と CN 上のラジカル電子の間の交換相互作用および、I 上の電子の四重極子と CN の双極子間の間の双極子-四重極子相互作用について議論した。そして、漸近領域における非断熱遷移のモデルを立て、回転微細構造準位分布差関数 $f(N)$ の理論表式を半古典的に導出し、その具体的な計算によってモデルの妥当性を示した。 第五章では、遷移モーメントと吸収断面積の計算から、 <b>non-Condon</b> 効果の重要性を指摘した。今まで 30 年間にわたって一度も指摘されていなかった、 ${}^1\Pi_1$ 状態への遷移モーメントの平行成分の重要性を指摘した。そして、生成物 CN の回転角運動量の <b>orientation</b> パラメータの理論表式を半古典的に導出し、その振る舞いを解釈した。 第六章では、本論文の統括を行い、量子干渉効果の重要性を議論した。				

# Thesis Abstract

No.

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. *Office use only	Name	Tatsuhiko Kashimura
Thesis Title			
Theoretical study of the quantum interference effects observed in the photodissociation of ICN.			
Thesis Summary			
<p>The photodissociation of ICN in the gas phase, especially its fragment branching ratios and the stereo dynamics, has suggested the presence of complicated nonadiabatic transitions, and prompted many experimental and theoretical studies over the past 30 years. It has been pointed out that quantum interference effects are important in this system because of the non-statistical behavior of the rotational fine structure level distributions and the observation of the orientation phenomenon of the rotational angular momentum of the photofragment CN. In this thesis, based on the recent investigations on photodissociation of diatomic molecules, the author focused on the quantum interference effects between the wavepackets which are generated on the multiple potential energy surfaces, and investigated importance of the quantum interference effects in the photodissociation of ICN.</p> <p>In Chapter 1, theories of nonadiabatic transitions were summarized. Moreover, the theoretical expression of the absorption cross section, the total cross section of the photoproduct, the anisotropy parameter, and the orientation parameter were summarized.</p> <p>In Chapter 2, the molecular orbitals and the relevant excited states of ICN were described. The past theoretical and experimental investigations were summarized, and the purpose of this thesis was clarified.</p> <p>In Chapter 3, the calculation method of the potential energy surfaces, the transition dipole moments, and the semiclassical dynamics were summarized.</p> <p>In Chapter 4, the details of the potential energy surfaces were analyzed. Especially, the exchange interaction between the radical electrons on the Iodine atom and CN radical, and the dipole-quadrupole interaction between the dipole of CN radical and the quadrupole of the Iodine atom were discussed. Then, the model of nonadiabatic transitions in the asymptotic region was established, and the semiclassical expression of the rotational fine-structure level population difference function <math>f(N)</math> was derived, and the validity of the model was shown by the practical calculation of <math>f(N)</math>.</p> <p>In Chapter 5, from the calculation of the transition dipole moments and the photoabsorption cross sections, the importance of the non-Condon effects in ICN photodissociation was suggested. The importance of the parallel component of transition dipole moment to <math>{}^1\Pi_1</math> which has never been pointed out over the past 30 years was established. The semiclassical expression of the orientation parameter <math>C(N)</math> of the rotational angular momentum of photofragment CN was derived, and its behavior was interpreted.</p> <p>In Chapter 6, the importance of the quantum interference was emphasized as conclusion of this thesis.</p>			