

3P106 臭化ビニルのラジカルカチオンの電子励起状態のMRCI計算

(財)産業創造研究所 山口 真*

【序】近年、新たな光源の開発で分子のイオン化状態への電子遷移の高分解能測定が可能となってきたが、Kimらは真空紫外の一光子吸収で生じたカチオンを検出する質量選別しきい値イオン化 (mass-analyzed threshold ionization: MATI) スペクトルにより、ハロゲン化ビニルのラジカルカチオンの X および A 状態の振電スペクトルを報告している¹⁾。最近彼らは真空紫外光で生成したカチオンのレーザー光解離カチオンを質量選別し検出する光解離収率 (photodissociation yield: PDY) スペクトルを測定したが、この方法はラジカルカチオンの電子励起状態の高分解能スペクトルの測定とダイナミクス研究への応用が期待される²⁾。一連の論文で彼らは TDDFT で構造最適化と基準振動解析を行っているが、実験値との一致は定性的にも十分ではない。演者はこれまで主に検討の対象としてきたビノキシ型ラジカルとハロゲン化ビニルのラジカルカチオンの電子状態が等電子的であることから、前者で良好な結果を収めた³⁾ State-Averaged CASSCF-MRCISD 法により、後者の電子励起状態も定量的に満足できる計算が可能と考え計算を行った。

【計算方法】計算プログラムは Columbus を用いた⁴⁾。基底関数は cc-pVDZ を使い、6 軌道 7 電子 (σ^* 軌道は 1 電子励起まで) から生成される CSF (配置数 135) で X~C 状態の State-Averaged CASSCF 計算を行い、その参照電子配置からの MRCISD 計算 (配置数約 600 万) で構造最適化、基準振動解析、遷移モーメントの計算を行った。Franck-Condon 因子の計算は、Molfc⁵⁾、回転構造のシミュレーションは SpecView⁶⁾ で行った。

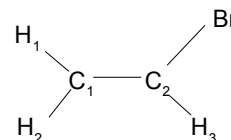


図1 臭化ビニルの構造式

【励起エネルギー】中性分子の最適化構造 (CAS(7,5)-MRCISD) で X~C 状態の垂直イオン化エネルギーを計算した。計算値は実測値⁷⁾よりも約 0.4eV 程度低い値を示すが、イオン化状態間のエネルギー差は実測値との差が 0.1eV 以下と非常によい一致を示している。

表1 イオン化エネルギー

State	IE(eV) Calc/Exp.	ΔE (eV) Calc/Exp.
X	9.374(9.804) ^a	
A	10.387(10.899) ^a	1.013(1.095)
B	11.840(12.27) ^a	2.466(2.47)
C	12.571(12.95) ^a	3.197(3.15)

a Ref.7

【構造最適化】X および B 状態の最適化構造および相対エネルギーを表に示す。X 状態の最適化構造は平面で、文献値とよく一致している。一方、B 状態の最適化構造は平面構造から CC 軸周りにねじれた非平面となったが、平面の最適化構造とのエネルギー差は非常に小さい。また CC 結合は X 状態とほぼ変わらず、CBr 結合は X 状態よりも長くなるが、その程度は既往文献値 (TDDFT 計算) と比較して小さい。なお、大きな CC ねじれと CHBr の非平面化を伴う最適化構造がビノキシ型ラジカルの場合と同様に得られたが、その最適化構造は平面付近の最適化構造よりも約 5400cm⁻¹ も高エネルギーであった。

表2 最適化構造

	X	B		
		Planar	Optimized	Nonplanar
E(Hartree)	-2679.92567	-2649.84109	-2649.84135	-2649.81655
ΔE (cm ⁻¹)	-18563 (-18210) ^a	0	-57	5386
R(C ₁ -C ₂)	1.394(1.380) ^a	1.382	1.373(1.305) ^a	1.427
R(C ₂ -Br)	1.818(1.818) ^a	2.067	2.090(2.176) ^a	1.936
A(C ₁ -C ₂ -Br)	120.9(121.6) ^a	122.2	121.8(119.7) ^a	114.0
Torsion ^b	180.0(190.0) ^a	180.0	155.0(130.1) ^a	-71.8

a. Ref.2

b. Torsion defined as half of sum of four dihedral angles around C₁C₂.

【基準振動解析】X および B 状態の最適化構造での基準振動解析を力の定数行列を数値微分で求め行った。基

*現所属: 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門

底状態の振動数は MATI スペクトルから得られた実験値と非常によく一致を示している。B 状態では特に v_8 および v_9 の振動数が B 状態では X 状態よりも大幅に小さくなっているが、MATI-PDY スペクトルからは 413 および 292cm^{-1} と求められており、計算値はこれらとよく一致している。

【Franck-Condon 因子の計算】X および B 状態の最適化構造および基準振動解析の振動ベクトルを用いて、X-B 状態間の Franck-Condon 因子を計算した。図 2 に結果を示すが、励起に伴う最適化構造および振動数変化から予測されるように、主要なピークは $8^m 9^n$ のプロダクションであり、 2000cm^{-1} 付近で最大となる。これらの特徴は B-X 遷移の MATI-PFY スペクトル(0-0 遷移から約 2200cm^{-1} まで)をよく再現している。また中性分子と X および A 状態の Franck-Condon 因子の計算結果も MATI スペクトルをよく再現した。

【回転構造】B 状態の平面最適化構造での遷移モーメントを求め、最適化構造での回転定数を用いて回転構造のシミュレーションを行ったところ、実測の非対称なピーク形状を再現することができた。

【解離機構】実験では光解離後の C_2H_3^+ イオンが検出されているが、Lee らは解離は X 状態への緩和の後に起きていると結論している。論文中の光解離スペクトルの形状は、計算された Franck-Condon 因子の形状とよく似ており、特定の励起エネルギー以上で解離が著しく速くなる兆候は認められない。ビノキシ型ラジカルでは、CC 軸周りにねじれた非平面構造を経由した A 状態への非断熱遷移が B 状態の緩和に寄与していると指摘されており、この構造と平面またはわずかに CC ねじれのある最適化構造とのエネルギー差が、蛍光消失のしきい値と相関していることが示唆されたが、今回の計算ではしきい値が 5400cm^{-1} 以上と見積もられ、B 状態からの蛍光検出の可能性も示唆される。

【結論】以上のように、SA-CASSCF-MRCISD 法により臭化ビニルのラジカルカチオンの電子励起状態の諸性質が定量的に計算できることがわかった。この結果は、一連のハロゲン化ビニルのラジカルカチオンの電子状態がビノキシラジカルと等電子的であり、同様の計算手法により実験結果を再現および予測する計算結果が得られることを示唆している。

【参考文献】1)M.Lee et al., JCP, **119**, 5085(2003); JCP, **123**, 174310(2005); JPC.A**110**, 9377(2006). 2)M.Lee et al., JCP, **126**, 154317(2007) 3)M.Yamaguchi et al., JPC.A**110**, 12419(2006). 4)H.Lischka et al., COLUMBUS release 5.9.1(2006).5)R.Borelli et al, JCP, **119**, 8437(2003). 6)V.Stakhursky, Specview45 (2004). 7)A.Hoxha et al., CP, **256**, 239(2000).

表 3 基準振動解析結果

	Mode	X	B
v1	$\text{C}_1\text{H}_1\text{H}_2$ asym.str.	3204	3184
v2	C_2H_3 str.	3142	3142
v3	$\text{C}_1\text{H}_1\text{H}_2$ sym.str.	3084	3062
v4	$\text{C}_1\text{H}_1\text{H}_2$ scis.	1474(1470) ^a	1504
v5	C_1C_2 str.	1312(1309) ^a	1345
v6	C_2H_3 rock	1243(1258) ^a	1163
v7	$\text{C}_1\text{H}_1\text{H}_2$ rock	1009(1037) ^a	946
v8	C_2Br str.	673(700) ^a	423
v9	$\text{C}_1\text{C}_2\text{Br}$ bend	339(348) ^a	259
v10	$\text{C}_1\text{H}_1\text{H}_2$ wag	980	907
v11	C_2H_3 wag	843(838) ^a	617
v12	C_1C_2 torsion	413(392) ^a	340

a. Ref.1

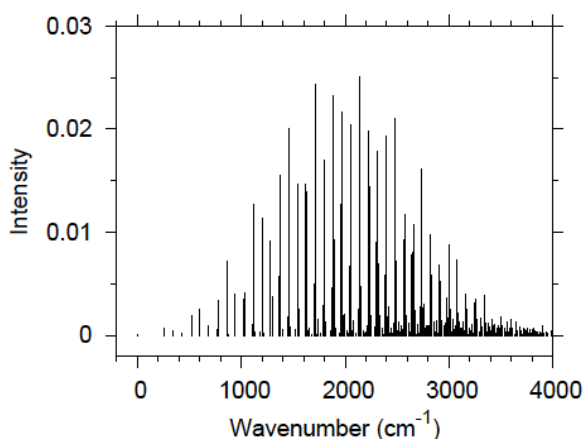


図 2 B-X 遷移の Franck-Condon 因子の計算結果

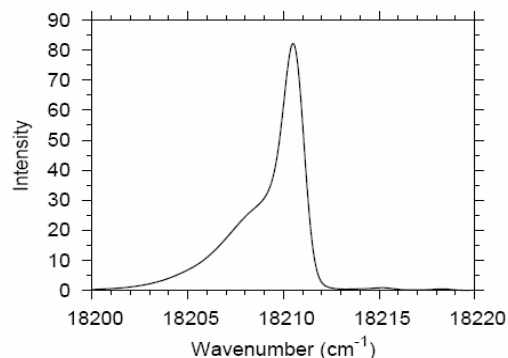


図 3 B-X 遷移の回転構造