

三重項ケテン分子の理論的研究

(京大院理)○小城原佑亮、山本武志、加藤重樹

三重項ケテン(${}^3\text{CH}_2\text{CO}$)の光解離反応は350nm付近のエネルギー領域で起こる。この反応の速度定数は照射されたエネルギーに対して階段状の依存性を示す。この特徴的構造は量子化された遷移状態の直接的観測と見なされていて、興味を持たれている。しかし過去の多くの研究があるが、その詳細な理解には至っていない。

本研究ではこの特徴的構造の理解のために、遷移状態付近での高精度電子状態計算を行いポテンシャルエネルギー面を作成した。この時用いた計算法は second-order multi-reference perturbation theory(MRMP2)であり、基底関数は cc-pVTZ である。このポテンシャルを用いた基準振動解析結果として階段状構造に対応する基準振動は第一ステップが torsion(108cm^{-1})、第二ステップが CC0-bending (184cm^{-1}) であると結論付けた。

このポテンシャルエネルギーと基準振動解析の結果から重要な特定の自由度のみを変数として取り込んだ全角運動量 $J=0$ の rigid-body Hamiltonian を用いて transition state wave packet(TSWP)法による cumulative reaction probability(CRP)を計算した。取り込んだのは C-C 結合長のみを自由度とした 1次元モデル、C-C 結合長、torsion を自由度として扱う 2次元モデルで行った。この時残りの内部自由度は遷移状態の値で固定した。

a)1次元モデルの結果

このモデルで用いたポテンシャルが Fig.1 であり、CRP の結果が Fig.2 である。吸収ポテンシャルを掛ける領域を確保するために、ポテンシャルの両端を引きのばしている。この場合、反応座標以外の自由度の量子化された状態がないので、階段状構造は出なかった。しかし、約 -200cm^{-1} のエネルギー域から遷移状態を波束が通過しているが、これは torsion の基準振動よりも大きいので torsion に対応する階段状構造は見えない可能性が高い。

b)2次元モデルの結果

a の場合に加えて、Fig.3 で表される torsion(ϕ) のポテンシャル $V(\phi)$ を用いたこの場合は、

$$H\Psi = (-1/(2I)(d/d\phi)^2 + V(\phi))\Psi$$

の固有状態に相当する階段状構造が出てくるはずだが、そのような構造は出てこなかった(Fig.4 参照)。これは遷移状態付近でのポテンシャルの厚みがトンネル効果を遮蔽するのに十分でないためである。

Intrinsic reaction coordinate(IRC)を求めて、その構造上で計算方法を CASPT2 に変えたり基底を cc-pVQZ に変える等して厚みの変化を見たが、ポテンシャルの厚みはほとんど変化しなかった。また IRC のエネルギープロファイルにゼロ点補正を行っても、ポテンシャルの厚みはほとんど変化しなかった。つま

り電子状態計算と量子動力学計算のどちらの面からも階段状構造の再現はできないことになり、この特徴的構造の詳細な理解のためには単純な解離ではなく別のメカニズムや要因を考慮しなければならないと思われる。

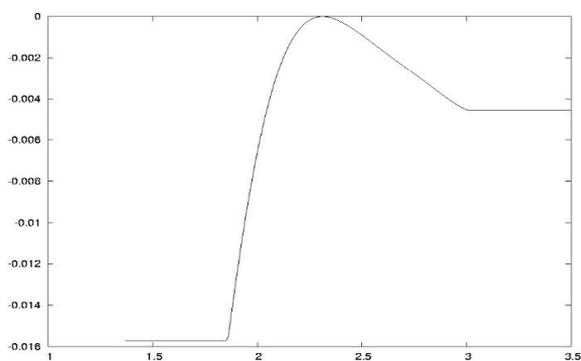


Fig1. 1次元モデルでの
ポテンシャルエネルギー
横軸:C-C(Å)
縦軸:エネルギー(hartree)

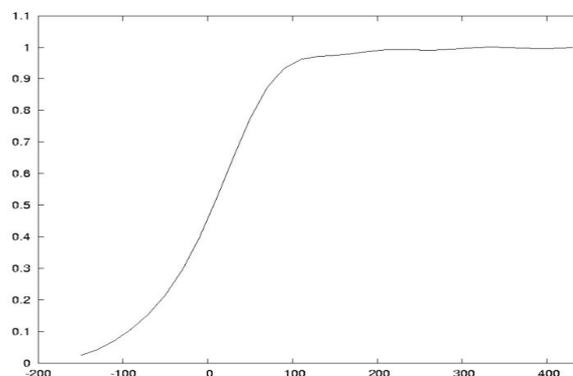


Fig2. 1次元モデルでのCRP
横軸:エネルギー(cm⁻¹)
縦軸:CRP

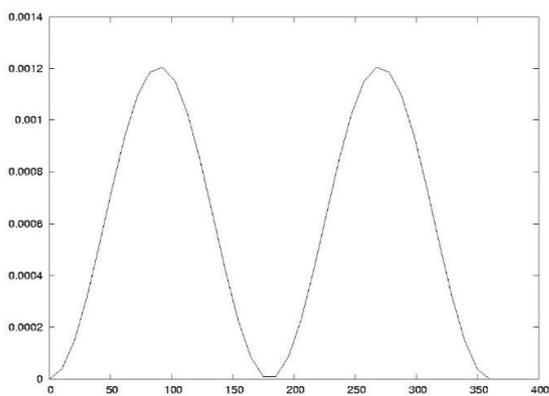


Fig3. 遷移状態における
torsionのエネルギー
横軸: ϕ (deg)
縦軸:エネルギー(hartree)

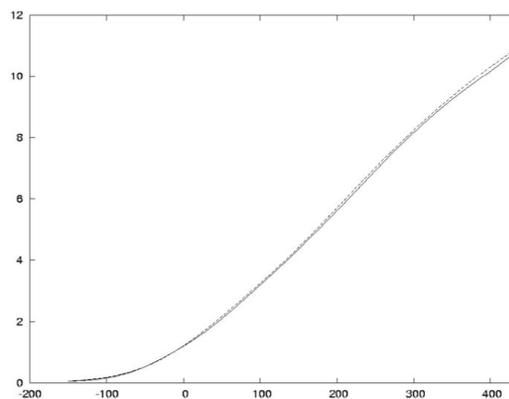


Fig4. 2次元モデルでのCRP
横軸:エネルギー(cm⁻¹)
縦軸:CRP