

ケテン分子の光解離反応の古典動力学計算

(京大院理) ○小城原 佑亮, 山本 武志, 加藤 重樹

ケテン分子は 350nm 付近のエネルギー領域で $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$ の解離反応を起こし、その反応速度は階段状構造を示すことが実験的に観測されている。この階段状構造は遷移状態を通過する際の固有量子状態に対応しており、また $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{CO}$, $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$, $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ 等の反応でも観測されており、その詳細な理解が求められている。一般にこの階段状構造は cumulative reaction probability(CRP)に表れる。そこでこの解離反応の起こる T_1 ポテンシャルエネルギー面を second-order multireference Moller-Plesset(MRMP2)法で作成し、その面上で CRP の量子動力学計算を行っても階段状構造は再現できなかった。これはポテンシャル面によるトンネル効果の遮蔽が十分でないためであるが、MRMP 法は高精度なためにポテンシャル面作成における精度不足は考えられない。

他の原因として考えられるのが S_0/T_1 の intersystem crossing であるので、 S_0/T_1 の intersystem crossing の seam の探索、及び S_0, T_1 のポテンシャルエネルギー面間遷移を含む classical trajectory 計算を行った。Fig1 は Cs-II 対称性において、 $V(S_0) - V(T_1)$ を complete active space self-consistent field(CASSCF)法, MRMP2 法でプロットしたものである。SEAM 自体は MRMP2 法で取り込まれている動的相関によって、ほとんど変化していなかった。しかし、 S_0, T_1 の解離反応の閾値は CASSCF では実験値を再現できず、MRMP2 でなければ再現できない。そのために classical trajectory 計算で用いる勾配も MRMP2 や complete active space with second perturbation theory(CASPT2)レベルの計算法を用いなければならないが、前者は package 化されておらず、後者は多くの計算時間を必要とする。また *ab initio* のエネルギーをある関数にフィットするのも、多次元の場合非常に多くの構造で計算しなければならず効率が悪くなってしまう。そこで S_0, T_1 の minimum energy path(MEP)を CASSCF, MRMP2 の両方で記述し、CASSCF の MEP と MRMP2 の MEP のエネルギーを結ぶ相関関数を定義して、CASSCF の勾配を利用することにした。具体的には、 S_0, T_1 の MEP 上でのエネルギーに対して補正関数 $f(R)$, $g(R)$ をそれぞれ

$$\begin{aligned} V(R) - V_{\text{mini}} &= f(R)(V'(R) - V'_{\text{mini}}) \\ V(R) - V_{\text{mini}} &= g(R)(V'(R) - V'_{\text{mini}}) + V'' \\ R &: \text{CC 結合長} \end{aligned}$$

で定義し、MEP 以外の構造においても同様の補正が成立するものとした。ここで V ,

V' はそれぞれ MRMP2, CASSCF でのエネルギー、 V_{mini} 等はそれぞれの計算方法での最安定構造でのエネルギー、 V'' は S_0 と T_1 の最安定構造同士のエネルギー差である。

この補正ポテンシャル及び CASSCF でのポテンシャルを用いて S_0 面上で classical trajectory を走らせてみたところ、どちらの場合も S_0 面上で平衡化してしまうと、 S_0/T_1 の intersystem crossing はほとんどの trajectory で起こらなかった。これはこの intersystem crossing の最安定構造が T_1 の最安定構造とほとんど同じであり、計算方法に依らず S_0 の最安定構造に対して約 53 kcal/mol あることに起因している。Fig 2 に S_0 , T_1 のポテンシャルエネルギーの時間変化を載せてある。 S_0 ポテンシャルエネルギー面上での平衡化の後は intersystem crossing が起きないということは、 S_0 で非平衡の状態と T_1 と交差していることを示している。 S_0 での classical trajectory 計算は intersystem crossing の search にだけ使い、その交差構造で初期速度を生成させ、その初期条件の trajectory の重みの元で T_1 ポテンシャルエネルギー面上での classical trajectory 計算を行った。詳細については当日述べる。本研究はグローバル COE プログラムによって支援されている。

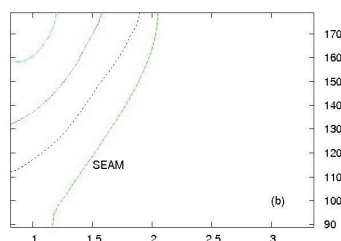
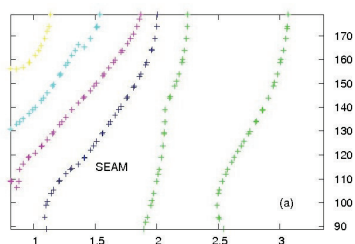


Fig 1. (a)CASSCF, (b)MRMP2 の $V(S_0) - V(T_1)$ のプロット。
横軸は CC 結合長 (Å),
縦軸は CCO の結合角 (deg)。

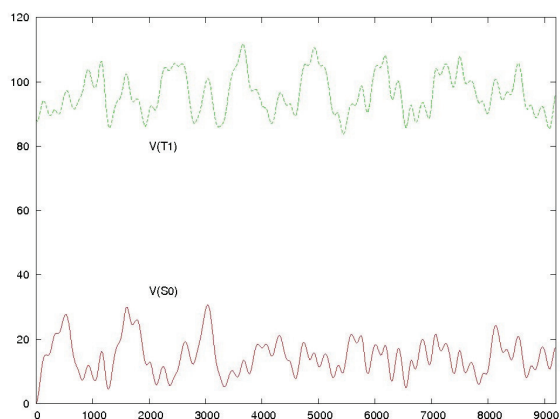


Fig 2. S_0 , T_1 のポテンシャルの時間変化。
横軸は時間 (a.u.),
縦軸はエネルギー (kcal/mol)。