

## シクロオクタテトラエン単分子反応における遷移状態スペクトルの

## 理論解析

(埼玉大学大学院 理工学研究科) ○鴫崎千裕 吉田崇彦 高柳敏幸

## Theoretical analysis of the transition-state spectrum of the cyclooctatetraene unimolecular reaction

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.)

○Chihiro Tokizaki, Takahiko Yoshida, Toshiyuki Takayanagi

化学反応の理解において遷移状態の情報はとても重要であり、これを測定する方法として光電子脱離分光法は有用な手段である。この方法は安定なアニオンに照射し、余剰電子を脱離させる方法である。アニオンポテンシャルエネルギー曲面上の極小点から電子が垂直遷移し、その遷移した位置と中性分子ポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点、すなわち遷移構造の位置が近いとき、得られる光電子スペクトルは遷移状態の情報を含む。このように反応の遷移状態を観測する分光法は、遷移状態分光法と呼ばれている。

Lineberger らが行った電子脱離分光の実験に、シクロオクタテトラエン(COT、分子式  $C_8H_8$ )の単分子異性化反応の光電子スペクトルを測定したものがあ  
る<sup>[1]</sup>。反応のポテンシャルエネルギー曲面の概略図とスペクトルを Fig. 1 に示す。中性 COT の最安定構造は平面ではなく桶型構造( $D_{2d}$ )をしている。この  $D_{2d}$  構造は平面である  $D_{4h}$  遷移状態を経由し、等価な  $D_{2d}$  へ環反転する。また  $D_{4h}$  構造は  $D_{8h}$  遷移状態を経由し単結合と二重結合を交代する。等価な  $D_{4h}$  構造が 2 つあることから環反転反応は 2 つあり、それぞれが独立していることがわかる。また  $D_{2d}$  構造は 4 つ存在する。COT アニオン( $C_8H_8^-$ )の安定構造は  $D_{4h}$  構造であり、これは中性 COT の反応における遷移状態構造( $D_{4h}, D_{8h}$ )と近い。そのためスペクトル中のピークは結合交代反応に帰属できると予想される。Lineberger らはスペクトル中の電子結合エネルギーが低くブロードなピークは COT の一重項基底状態、高エネルギー側の鋭いピークは COT の三重項状態であると帰属した。本研究

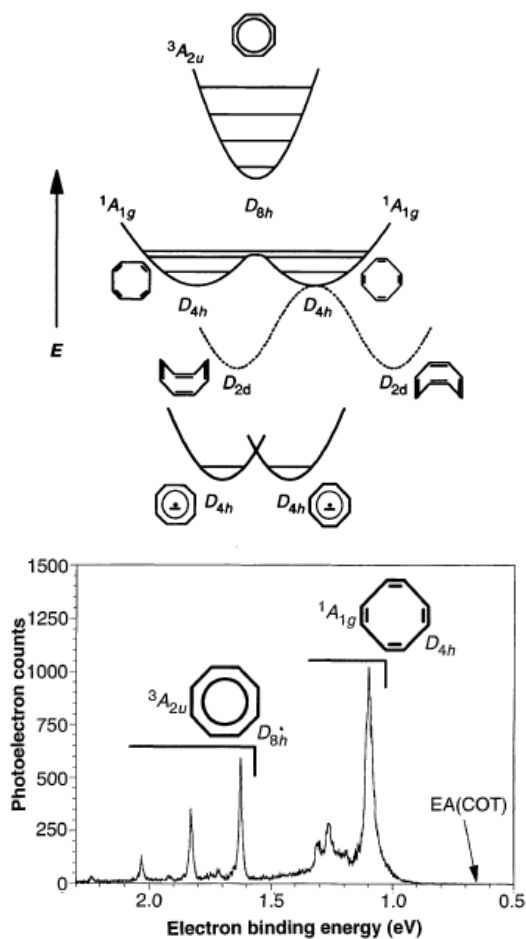


Fig. 1 (上)COT ポテンシャル曲面概略図<sup>[1]</sup>  
(下)COT 光電子スペクトル<sup>[1]</sup>

の目的はこれらのスペクトルを定量的に説明することである。

我々はこの反応について *ab-initio* 計算に基づくポテンシャルエネルギー曲面を中性 COT と COT アニオンについて作成し、量子波束計算によるフランクコンドン因子の算出からスペクトルシミュレーションを行った。COT 単分子反応を記述するためには、結合交代と 2 つの環反転を表す座標が必要である。そのため  $D_{8h}$  構造の振動解析から得た基準振動を 3 つの座標として用いてポテンシャルエネルギー曲面を作成した。先の研究より CASSCF(8e,8o)が結合交代と環反転反応のバリアの高さを正確に与えることが分かっているため<sup>[2]</sup>、CASSCF(8e,8o)/cc-pVTZ を用いて計算を行った。

Fig. 2 にシミュレーションしたスペクトルと Lineberger らの実験スペクトルを比較した。ここでは実験値の電子結合エネルギーを  $E_b$ 、理論値を  $E$  とし、 $E_b = A + E$  を用いてスペクトルをシフトさせている。A 値は 1.308 eV とし、シミュレーションスペクトルと実験スペクトルの最も強いピークの位置を合わせた。Fig. 2 よりスペクトルがよく一致していることが分かる。ここで用いた 3 自由度モデルは COT 単分子反応をリーズナブルに記述することができると思われる。

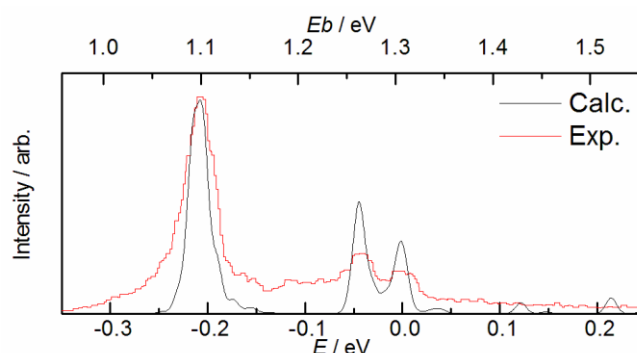


Fig. 2 計算スペクトル(黒)と実験スペクトル(赤)

Fig. 3 に 3 つのスペクトルピークに位置に相当する波動関数の確率密度を示す。 $Q_1$  は結合交代の反応座標、 $Q_2$ 、 $Q_3$  は環反転の反応座標に対応している。波動関数は  $E = -0.209$  eV では  $D_{4h}$  構造付近に存在しているが、 $E = -0.044$  eV、 $E = -0.002$  eV では  $D_{8h}$  遷移状態付近にも広がり、 $Q_1$  方向にノードが現れていることが分かる。そのためこれら 3 つのピークは結合交代方向に沿った振動準位に関連していると言える。このことは Lineberger らの帰属が正しいことを示している。

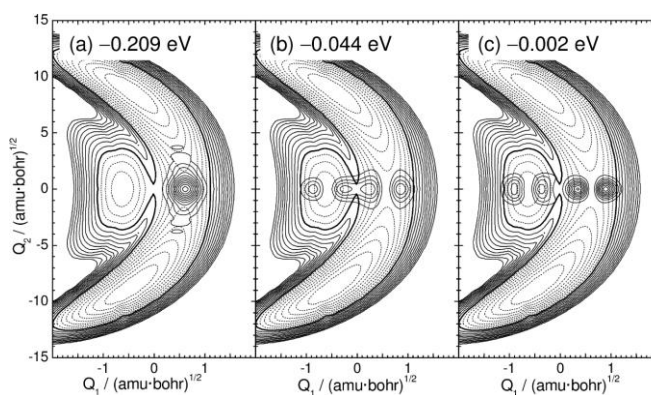


Fig. 3 スペクトルピークにおける波動関数の確率密度 ( $Q_3=0$ )

三重項状態の結果については当日報告する。

文献

- [1] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science*, 272 (1996) 1456.
- [2] A. Schild, P. Paulus, *J. Comp. Chem.* 34 (2013) 1393.