

1P113

価電子励起安息香酸分子の内殻励起解離過程に関する理論計算

(広島大学大学院・理1、広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター2)

○乾遥香¹、平谷篤也¹、高橋修²

Theoretical calculations for core excitation and dissociation process of the valence excited benzoic acid molecules

(Hiroshima University) ○Haruka Inui, Atsunari Hiraya, Osamu Takahashi

【序論】

内殻励起における内殻正孔と価電子準位の相互作用や内殻励起状態からの反応機構の詳細を調べるには価電子励起状態、特に実験が容易となる長寿命の励起三重項状態からの内殻励起が有効である。安息香酸と安息香酸メチル(以下 **BzA**、**BzAMe**)は、長寿命の励起三重項状態が高い収率で生成されることが知られており[1]、価電子励起状態からの内殻吸収測定に適切である。本研究では、初めての試みとなる安息香酸系分子の励起三重項状態からの内殻励起測定に先立って、内殻吸収スペクトルと励起後の結合ダイナミクスを計算によって求めた。

【計算方法】

電子配置やスピン多重度による違いを検討するために励起三重項(T_1)だけでなく、基底状態(S_0)と励起一重項状態(S_1)からの内殻励起についても計算を行った。 S_0 、 S_1 、 T_1 状態の構造最適化には Gaussian09 プログラム[2]を用い、両分子とも MP2/cc-pVTZ レベルで計算した。内殻吸収遷移のエネルギーと強度の計算には Stobe-deMon プログラム[3]を使用した。基底関数は C, O(5211/411/1)を H(311/1)、補助基底関数は C,O(5,2;5,2)、H(3,1;3,1)、交換汎関数は Perdew と Wang(PD86)、相関汎関数は PD91 を用い、酸素 1s に対する相対論補正(+0.33eV)も行った。実験と比較する内殻吸収スペクトルはガウス関数によるたたみこみによって得た。 S_0 からの酸素内殻励起では LUMO から LUMO+3 まで、 S_1 、 T_1 については価電子励起によって正孔が生じた HOMO から LUMO+3 まで遷移先を指定して計算した。分子ダイナミクス(MD)計算では、各内殻励起状態でのポテンシャルエネルギー面上での構造変化を Newton 運動方程式で 20fs まで求め、各結合長の時間変化を求めた。

【結果と考察】

両分子の S_0 、 T_1 、 S_1 の XAS を Fig.1 に示す。 T_1 、 S_1 の XAS には $O_{(C=O)}$ 1s から価電子励起により生じた最低一電子占有軌道(L-SOMO)への遷移が S_0 -XAS の第一ピークより低エネルギー側の約 527 eV に現れるが、その強度は非常に弱い。ピーク位置は予測と合致しているが、価電子励起状態の L-SOMO が $O_{(C=O)}$ 2p 軌道性の高い非結合性(n)軌道であることにより $O_{(C=O)}$ 1s からの遷移強度は大きいという予測とは異なっている。遷移強度が小さい原因は、価電子励起状態での L-SOMO が $O_{(C=O)}$ 1s 内殻励起に起因する有効核電荷の増加によって大きく軌道エネルギーが下がり、下位の軌道と入れ替わった

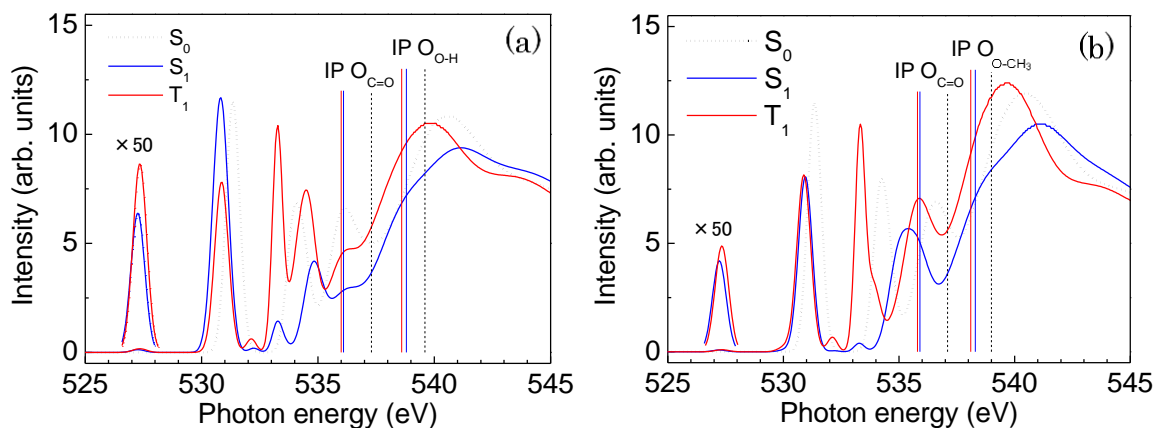


Fig.1. 安息香酸(a)と安息香酸メチル(b)の S_0 -, S_1 -, T_1 -XAS。鉛直線は $O_{(C=O)}$ と $O_{(O-CH_3)}$ のイオン化エネルギー。

2電子占有軌道となることによる。実際に527 eV付近に現れるピークの遷移先軌道は内殻励起前にはHOMO-1であり内殻励起によってL-SOMOとなった、ほぼベンゼン環に局在する π 軌道であるため、 $O_{(C=O)} 1s$ との重なり積分が無く遷移強度が小さい。実験的に S_0 -XASが無いこの領域に S_1 、 T_1 の強い内殻吸収があることが望ましい。しかし、 T_1 状態からのXASには両分子ともに、 S_0 状態からの吸収がほぼ無い533.3eV付近に $O_{(C=O)} 1s \rightarrow LUMO+2$ と帰属される吸収ピークがある。つまり、実験ではこのピークを検出することによって T_1 からの内殻励起を確認し、 S_0 の内殻吸収に邪魔されることなく T_1 を選択的に内殻励起することが可能となる。

BzAの $O_{(O-H)}$ 内殻励起後のO-H結合とBzAMeの $O_{(O-CH_3)}$ 内殻励起後のO-CH₃結合の時間発展をFig. 2に示した。BzAでは S_1 の $O_{(O-H)} 1s \rightarrow LUMO$ 、 $LUMO+1$ 励起でO-H結合が急速に伸長し、O 1sオーグメント寿命の4 fs時点でのO-H結合伸長の運動エネルギーはそれぞれ1.0、1.6 eVに達し、約8.0 fs以後には運動エネルギーが一定、すなわち力を受けない解離状態となる。BzAMeでも S_0 、 T_1 からの $O_{(O-CH_3)} 1s \rightarrow LUMO+2$ 励起でO-CH₃結合が急速に伸長する。特に T_1 からの励起では約8 fs以後には運動エネルギーが一定の解離状態になる。 S_0 からの励起では4 fs後の運動エネルギーは0.45 eVに達するが解離には至らず振動励起となり、O-CH₃結合は解離しないこと示している。一方、実験ではBzAMeと同じカルボン酸メチル基を持つ分子の S_0 からのO 1s内殻励起で、O-CH₃結合解離によるCH₃⁺イオンの収率が536.5eVで選択的に増大したピークとして観測されている[4]。このCH₃⁺収率のピーク位置は本研究の $O_{(O-CH_3)} 1s \rightarrow LUMO+2$ 励起に対応する。今回の内殻励起状態でのMD計算ではO 1sオーグメント寿命の4 fs時点でO-CH₃結合が解離していないことから、実験的に確認されているCH₃⁺を生成するイオン性解離は内殻励起状態ではなく、オーグメント終状態で起きていることを示している。このイオン性解離の促進は $O_{(O-CH_3)} 1s \rightarrow LUMO+2$ 内殻励起状態でオーグメント寿命までにCH₃が得る運動エネルギー(0.45 eV)とO-CH₃結合の伸長によって、イオン性解離極限を持つ準安定オーグメント終状態の局所バリアーを超える、あるいはバリアーの外側へのオーグメント崩壊確率が増大することによるものと考えられる。 T_1 からの内殻励起ではCH₃のオーグメント寿命での運動エネルギーが0.49 eVであり、 S_0 からの0.45 eVより大きいことから、CH₃⁺の選択的解離がより促進されると予想される。さらに、安息香酸 S_1 からの $O_{(O-H)} 1s \rightarrow LUMO$ 、 $LUMO+1$ 励起でのO-H結合では、オーグメント寿命での運動エネルギーがそれぞれ1.0、1.6 eVであることから、O-H結合の切断が起きると予測される。以上の結合切断はいずれも励起先軌道が σ^* 軌道であることに起因する。

$O_{(C=O)}$ からの内殻励起では、ほとんどの結合は振幅の小さい振動励起となるが、内殻励起原子を含むC=O結合では内殻励起の始状態(S_0 , S_1 , T_1)や励起先軌道に関わらず、また直接イオン化状態でもオーグメント寿命での解離運動エネルギーが0.5~1 eVと大きく、O-HやO-CH₃と同様にオーグメント終状態で解離に至る可能性が高いと予想される。このC=O結合解離はO 1s内殻正孔がもたらすC=OのC-Fへの置換と同様の効果によって、核間距離が伸長し高振動状態が励起されることが主たる要因と考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Baba and M. Kitamura, *J. Mol. Spectrosc.* 41 (1972) 302-309
- [2] M. J. Frisch et al., "Gaussian 09, Rev. D.01", Gaussian Inc., Wallingford CT (2013)
- [3] K. Hermann et al., *StoBe-deMon* version 3.1 (2011)
- [4] S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, R. Sumii, K. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) S1629

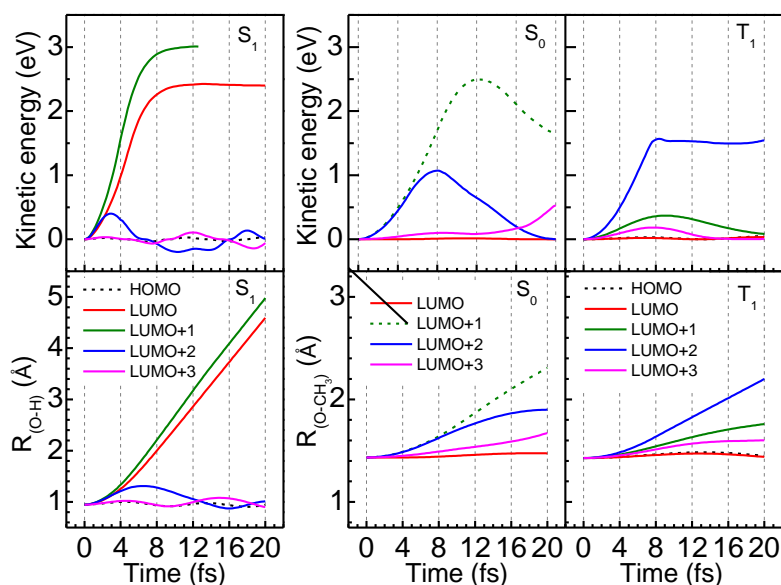


Fig. 2. 安息香酸の $O_{(O-H)}$ 内殻励起後のO-H結合(左図)と安息香酸メチルの $O_{(O-CH_3)}$ 内殻励起後のO-CH₃結合(右図)の核間距離(下部)と解離運動エネルギー(上部)の時間発展。遷移強度の無い励起状態は点線で示した。