

シクロオクタテトラエン単分子反応における 周波数および時間依存領域の遷移状態分光

埼玉大院理工

○嶋崎千裕, 吉田崇彦, 高柳敏幸

Frequency-domain and time-domain transition state spectroscopy for the cyclooctatetraene

○Chihiro Tokizaki, Takahiko Yoshida, Toshiyuki Takayanagi

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Japan

【Abstract】 One of the most successful methods for observing the transition state of a chemical reaction is to use a photodetachment process of a molecular anion. When the geometry of a stable anion is similar to the transition state structure of the neutral reaction, the photodetachment of the anion can be used to directly access to the transition state region. However, detailed theoretical calculations should be performed to interpret the experimental spectrum. In this work, we analyze the two types of transition state spectroscopy experiments; frequency- and time-domain studies, of the cyclooctatetraene (COT) unimolecular reaction by using the reduced-dimensionality quantum dynamics and the full-dimensional classical dynamics calculations. The simulated frequency-domain spectrum was found to agree with experiment, where the observed progression was associated with the bond-alternation mode. On the other hand, we found that time-domain experiment provides the information on the ring-inversion dynamics.

【序】 化学反応の遷移状態はポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点として定義され、反応の速度や生成物分岐を決定する重要な状態である。近年、理論・計算化学の発展により、遷移状態の構造を求めることが可能になった。しかし、計算によって求まる遷移状態がどの程度実態を反映しているかを確認することは困難である。これは遷移状態を直接観測する方法が難しいためである。その中でも成功を収めているのがアニオンを用いた手法である。中性分子における遷移状態の構造と、アニオン分子の安定構造が近いとき、アニオンの光電子脱離によって遷移状態構造をつくりだすことができる。この実験が適用されている系としてシクロオクタテトラエン(COT; C_8H_8)単分子異性化反応がある。LinebergerらはCOT-アニオンの光電子脱離スペクトルを観測し、Zewailらはフェムト秒レーザーを用いた時間分解分光実験を行った[1, 2]。前者は周波数領域、後者は時間領域の遷移状態分光であるといえる。しかし、それぞれの結果の解釈は定性的なものにとどまっている。そこで本研究では、これらの実験のシミュレーションと解析を理論計算を用いて行った[3, 4]。

COT単分子反応のポテンシャルエネルギー曲面の概略図をFig. 1に示す。COT

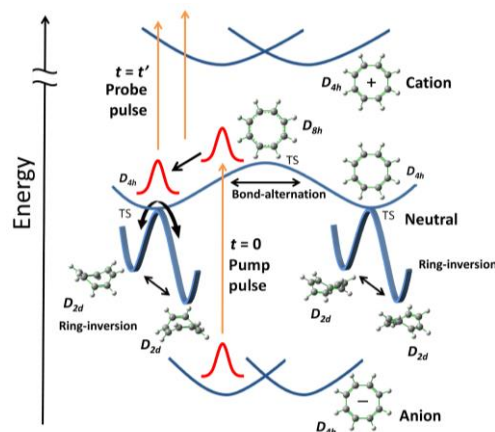


Fig. 1. Schematic potential energy surfaces of the COT reaction system.

の最安定構造は桶型構造(D_{2d})であり、この構造は 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 C-C 単結合と C-C 二重結合を交代する。

【方法】 光電子スペクトルの計算では、3 自由度を考慮した量子波束計算を行った。まず D_{8h} 構造における基準座標のうち3つを選び出し *Ab-initio* ポテンシャルエネルギー曲面を作成した。その後、アニオンの振動波動関数を初期波束として中性ポテンシャルエネルギー曲面上で量子波束計算を行い Franck-Condon 因子を計算した。Zewail らの実験では、アニオンからポンプレーザーによって遷移状態付近に波束を発生させ、その後の発展をプローブ光を用いたイオン化によって追跡している。そのため本研究では、中性状態におけるイオン化エネルギーからイオン化効率を計算した。また3次元量子波束計算と比較のため、全自由度古典動力学計算も行った。計算は CASSCF レベルを用いた。

【結果・考察】 光電子脱離スペクトルの結果を Fig. 2 に示す。計算したスペクトルは実験スペクトルをよく再現している。このことは3次元ポテンシャルエネルギー曲面が正確であることを示す。また各スペクトルピークにおける波動関数を Fig. 3 に示す。各波動関数が結合交代方向(Q_1)に沿った振動準位に関連していることが分かる。

Fig. 4 に時間分解分光実験の結果を示す。量子波束計算と古典動力学計算ともに 150 fs 付近でイオン化エネルギーが極小値をとっている。波束とトラジェクトリーの動きから、これは環反転反応を示していることが分かった。

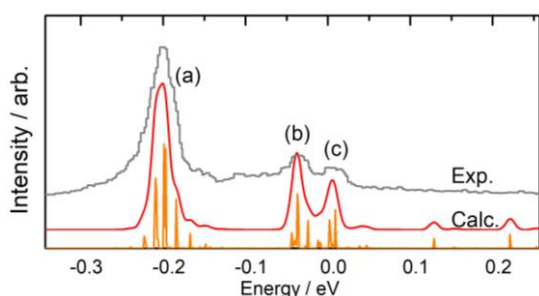


Fig. 2. The simulated and experimental spectra.

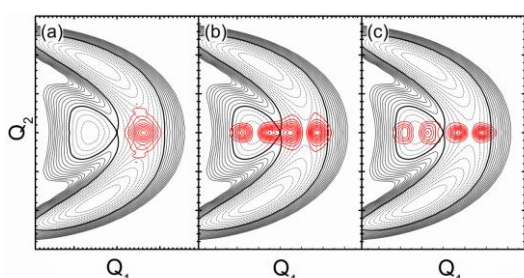


Fig. 3. The wavefunctions at the transition peaks.

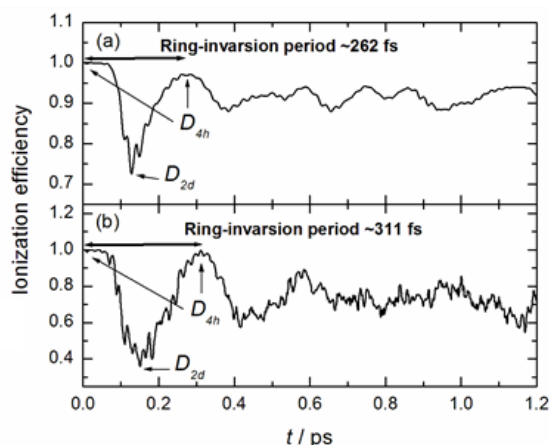


Fig. 4. The calculated ionization efficiency

(a) the reduced-dimensionality quantum dynamics calculations.

(b) full-dimensional classical dynamics calculations.

【参考文献】

- [1] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **272**, 1456(1996).
- [2] D. H. Paik, D. -S. Yang, I. -R. Lee, A. H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2830(2004).
- [3] C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, *Chem. Phys.* **469-470**, 97(2016).
- [4] C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, *Comp. Theo. Chem.* **1112**, 20(2017).