

電子状態と分子動力学の接点

¹慶大理工
○藪下 聡¹

Interplay between electronic structures and molecular dynamics

○Satoshi Yabushita¹

¹ Department of Chemistry, Keio University, Japan

【Abstract】 In this talk, we present two subjects. 1) IR absorption intensities of the fundamental and overtone XH (X=C,O) stretching vibrational transitions. We introduce a graphical representation of the transition dipole moments as a comprehensive tool for discussing various aspects of vibrational intensities. 2) Quantum interference effects seen in several photodissociation reactions. Some quantum interference effects are exposed directly in experiments, but others are not and remain just hidden, thus require thorough theoretical analysis to be exposed.

【序】 1) XH(X=C,O)の IR 伸縮振動強度に見られる置換基効果、および、2) 光分解過程に見られる量子干渉効果の二つの題材について、最近の研究例を紹介する。

【方法 (理論)】

1) 分子内 CH, OH 結合の基音と倍音を含む振動吸収強度の理論計算。

RXH(X=C,O)分子の XH 伸縮振動強度には、量子数変化が $0 \rightarrow 1$ の基音吸収は置換基 R の電子求引性に強く依存するが、 $0 \rightarrow \nu (\nu \geq 2)$ の倍音は R にほとんど依存しないという性質があり、後者は Universal Intensity Concept (UIC [1]) と呼ばれる。特に UIC の理解には、振動の非調和性と双極子モーメント関数 (DMF) の非線形性が本質的である。Local mode 描像のもと、分子 A の DMF を XH の平衡核間距離からのずれ ΔR に関する多項式として $\mu^A(\Delta R) = \sum_n M_n^A \Delta R^n$ と展開すると、 $0 \rightarrow \nu$ の遷移モーメントは、二つのベクトル、 $\mathbf{M}^A = (M_1^A, M_2^A, \dots)$ と $\mathbf{I}_\nu = (\langle \phi_\nu | \Delta R | \phi_0 \rangle, \langle \phi_\nu | \Delta R^2 | \phi_0 \rangle, \dots)$ の内積 $\mathbf{M}^A \cdot \mathbf{I}_\nu$ として与えられる。気相中の多くの分子においてポテンシャル曲線の差異は小さく、 \mathbf{I}_ν の分子依存性は無視できる。この状況可下、分子 A, B の $0 \rightarrow \nu$ 遷移の遷移モーメントの差は $(\mathbf{M}^A - \mathbf{M}^B) \cdot \mathbf{I}_\nu$ である。これを図で表現し[2]、UIC の本質を説明する。

2) 分子の光分解過程に見られる複数の励起状態間の量子干渉効果。

始状態 i の親分子が光励起し、終状態 f の生成物を与える光分解過程の断面積は、Franck-Condon (FC) 領域における電子励起状態 n への遷移モーメント T_{ni} および励起状態における状態遷移 $f \leftarrow n$ の半衝突 S 行列要素 S_{fn} を用いて $\sigma_{fi} \propto |\sum_n S_{fn} T_{ni}|^2$ と表現される。つまり 1 光子励起で複数の状態 n が同時に励起される場合に、励起状態間の非断熱相互作用により異なる中間状態 n の間で量子干渉が起こり、終状態 f の分布に、FC 領域から漸近領域に至る分解過程の詳細な情報が反映される。以下では、最近の計算例 [3] を通して、分子解離に見られる量子干渉効果を説明する。

【結果・考察】

図1に、酸性度の大きく異なる12種類のROHのOH伸縮振動に、DFTとローカルモードを用いて得た2次元の $\mathbf{M}^A = (M_1^A, M_2^A)$ とメタノールで代表させた $\mathbf{I}_v = (\langle \phi_v | \Delta R | \phi_0 \rangle, \langle \phi_v | \Delta R^2 | \phi_0 \rangle)$ を直線として示す。先の理論を踏まえると、 $v=1$ の \mathbf{I}_v 直線(赤)は、ほぼ M_1 軸に平行で M_n 直線(黒)と小さい角度を持つため、基音励起において強い置換基依存性を示す。一方、 $v \geq 2$ (倍音遷移)の \mathbf{I}_v 直線は、 M_n 直線と 90° に近い交差角を持ち $(\mathbf{M}^A - \mathbf{M}^B) \cdot \mathbf{I}_v \approx 0$ だから、倍音強度の置換基依存性は小さい。 M_n 直線と \mathbf{I}_v 直線の傾きは、それぞれ振動分光分野で電氣的・機械的非調和性と呼ばれる情報を含み、特に前者は、置換基の電子求引性、酸性度などを反映する。このように、倍音吸収強度に見られるUICの特徴は、基音吸収強度と相補的な情報を与えていることが明らかになった。[2]

2) ハロゲン間化合物 IX(X=Cl, Br)の第二吸収帯には多くの励起状態が含まれ、その光解離過程は非常に複雑である。さらに生成物の分岐比は理論と実験で大きくずれていた[3-6]。

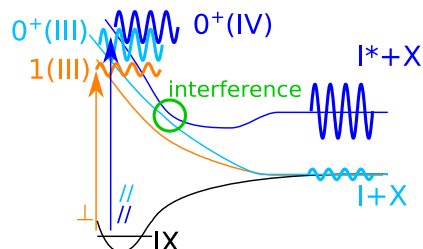


Fig. 2. Illustration of the interference between the $0^+(\text{III})$ and $0^+(\text{IV})$ states.

含まれる励起状態を電子状態と解離動力学の両面から調べた結果、図2と図3に示したように、上記不一致は、干渉項が非常に重要であることに起因することが分かった。特に光解離に関与する $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ の励起ポテンシャルは、FC($R=4.7a_0$)領域から $R=5.3a_0$ の非断熱遷移点までほぼ平行で、それらの作用積分の差は非常に弱い励起波長依存性を持ち、さらにその位相差は 2π に近い値を取るという特徴を持つ。

【参考文献】

[1] M.S. Burberry *et al.* *J. Chem. Phys.* **71**, 4768 (1979). [2] H. Takahashi *et al.* *J. Phys. Chem. A* **117**, 5491 (2013), *ibid.* **119**, 4834 (2015). [3] T. Matsuoka *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **592** 75 (2014). [4] T. Matsuoka *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 9609 (2015). [5] S. Yabushita, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **461-462**, 523 (1999). [6] P.C. Samartzis *et al.* *J. Chem. Phys.* **134**, 194314 (2011).

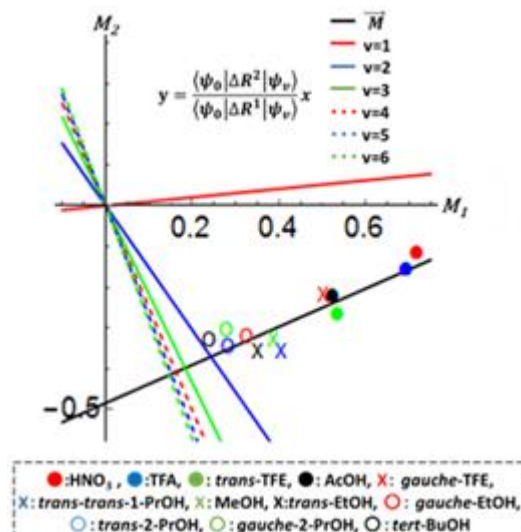


Fig. 1. Plots of (M_1^A, M_2^A) of 12 molecules as coordinate points, and \mathbf{I}_v lines for $v=1$ through 6.

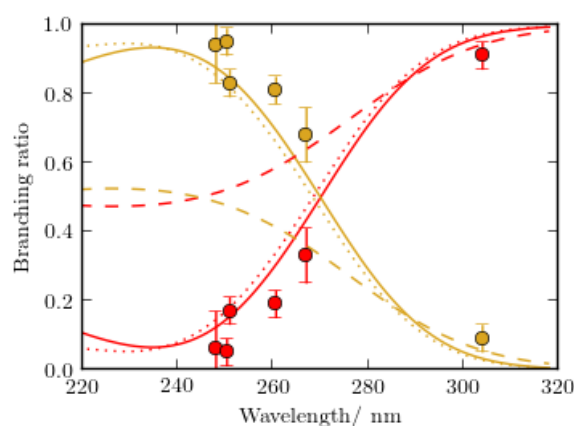


Fig. 3. Branching fractions of I+Br (red) and I^*+Br (yellow) channels for IBr. Solid (dashed) lines indicate wave packet calculations with (without) interference effect. Filled circles are experimental data.