

高振動励起した重水素置換アンモニアの紫外光分解: 解離分岐比の振動波動関数依存性に関する検討

(原研物質科学) ○ 赤木 浩・横山啓一・横山 淳

1. 序論

われわれは、部分重水素置換したアンモニア NH_2D および NHD_2 を対象に、振動励起分子の紫外光分解を用いることで NH および ND 結合を選択的に切断する研究を行ってきた。その結果、 NH 伸縮が高振動励起した $\text{NHD}_2(5\nu_{\text{NH}})$ を 243.1 nm の紫外光で $\tilde{A}$ 状態に電子励起すると NH 結合解離が促進され、その一方、 ND 伸縮が高振動励起した $\text{NH}_2\text{D}(5\nu_{\text{ND}})$ では ND 結合解離が促進されることを明らかにした。[1]

しかしながら、アンモニアの $\tilde{A}$ 状態のポテンシャルエネルギー曲面は、単純な直接解離性ではなく、 NH および ND 結合解離の反応経路上にエネルギー障壁が存在する。また、対称変角方向の安定構造が、電子基底 $\tilde{X}$ 状態と $\tilde{A}$ 状態との間で大きく異なり、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移によって対称変角振動が誘起されるため、解離ダイナミクスは対称変角振動の緩和過程を含んだ複雑なものとなり得る(図 1)。そのため、伸縮振動励起した NH_2D および NHD_2 の紫外光解離における結合選択性について、発現機構を推定するのは容易ではない。

本研究では、反応経路上のエネルギー障壁の及ぼす影響について見積もるために、3 つの伸縮振動モードを考慮した 3 次元の波束計算を行い、解離ダイナミクスおよび伸縮振動励起による結合選択性の発現機構を検討した。

2. 計算方法

$\tilde{A}$ および $\tilde{X}$ 状態のポテンシャルエネルギー曲面は、平面構造を保った状態で、3 つの結合距離の関数として $\text{CAS}(8,11)\text{SCF}$ 計算を用いて求めた。 $\tilde{X}$ 状態のポテンシャル曲面上で、試行関数を虚時間発展させ、低い固有値を持つ振動状態から順に振動波動関数を決定した。得られた振動波動関数からの解離ダイナミクスを調べるために、 $\tilde{A}$ 状態ポテンシャル曲面上での波束の時間発展を計算した。

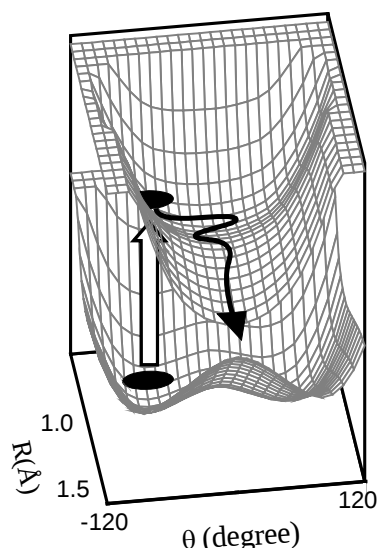


図 1. アンモニアの $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移による解離ダイナミクスの概念図

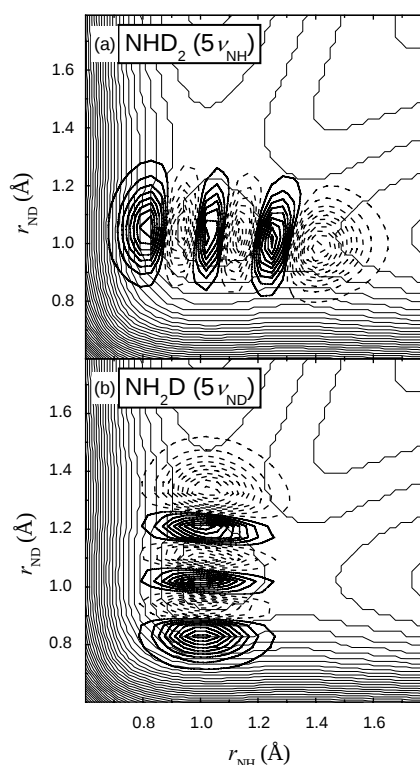


図 2. $\text{NHD}_2(5\nu_{\text{NH}})$ および $\text{NH}_2\text{D}(5\nu_{\text{ND}})$ の振動波動関数

3. 結果と考察

NHD₂(5ν_{NH})および NH₂D(5ν_{ND})の振動波動関数を図 2 に示す。NH 伸縮振動が励起した NHD₂(5ν_{NH})の波動関数は NH 伸縮方向に、ND 振動励起した NH₂D(5ν_{ND})の波動関数は ND 伸縮方向に極端に広がった、いわゆるローカルモード的な形状を持っており、このことが、結合選択的な解離を引き起こしていると推測できる。

しかしながら、これらの振動状態のフランク - コンドン領域は、主に $\tilde{A}$ 状態ポテンシャル曲面上のエネルギー障壁の内側にある(図 2)。従って、結合選択的な解離が起きるためには、NH 振動励起した初期波束では NH 解離方向の、ND 振動励起した初期波束では ND 解離方向のエネルギー障壁を、優先的に越えて解離する必要がある。そこで、NHD₂(5ν_{NH})および NH₂D(5ν_{ND})の振動波動関数を初期波束とした、 $\tilde{A}$ 状態ポテンシャル曲面上での波束の時間発展を計算した。NHD₂(5ν_{NH})および NH₂D(5ν_{ND})に対する波束計算の結果を図 3 および 4 に示す。

NH 振動励起した

NHD₂(5ν_{NH})では 4.8 fs 後に波束の 72 %が、12.1 fs 後には 95 %が NH 解離方向のエネルギー障壁($r_{\text{NH}} \sim 1.4$ Å)を越えて NH 解離している(図 3)。また、ND 振動励起した NH₂D(5ν_{ND})でも、ND 解離であるために解離の速度はいくぶん遅いが、12.1 fs 後には 86 %が ND 解離方向のエネルギー障壁($r_{\text{ND}} \sim 1.4$ Å)を越えて ND 解離が進行している(図 4)。すなわち、これらの計算結果は、エネルギー障壁があるにも関わらず、伸縮振動励起によって高い結合選択性が現れることを示している。

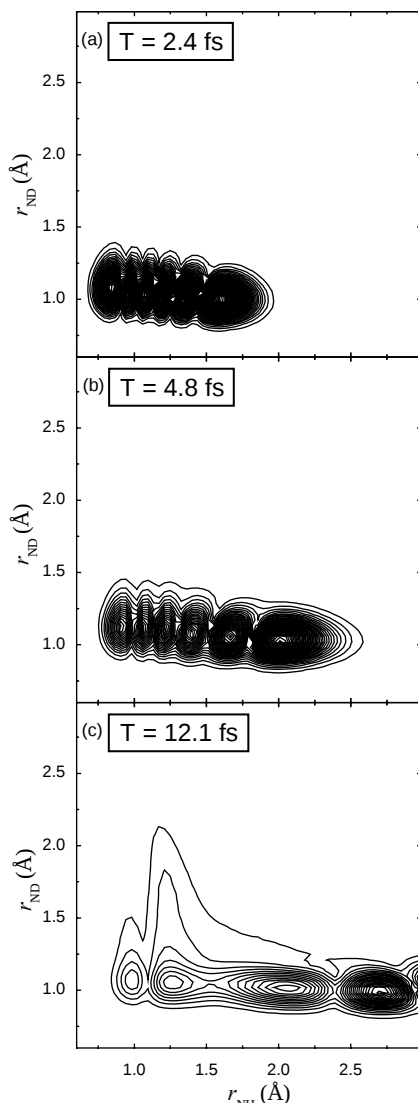


図 3. NHD₂ (5ν_{NH})からの波束の時間発展

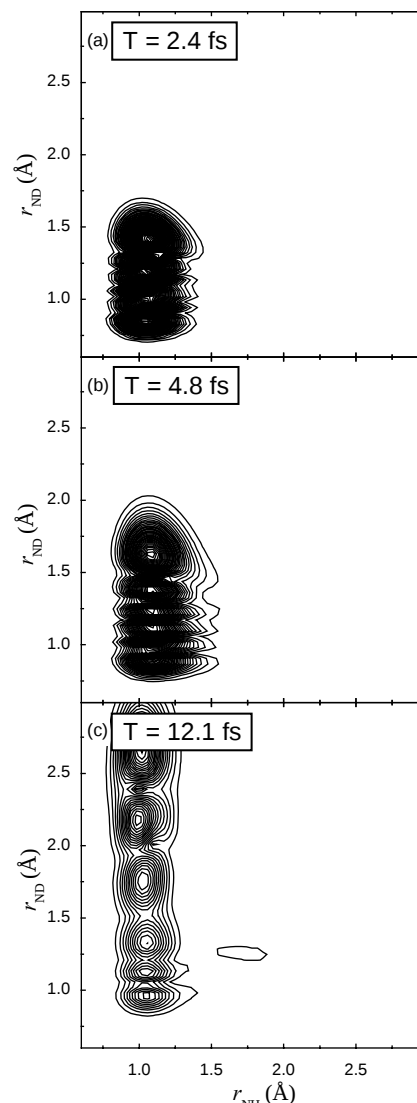


図 4. NH₂D (5ν_{ND})からの波束の時間発展

参考文献

- [1] 赤木ら, 分子構造総合討論会 2001 講演予稿集, 168 (2001).