

1P107 時間依存振動 CI 法の開発と振動緩和ダイナミクスへの応用

(東大総合) 八木清, 高塚和夫

【序】 振動エネルギー緩和過程は化学において、重要な基礎的過程である。^{1,2} O-H, C-H 結合などの伸縮振動を光励起することで、選択的・効率的に化学反応を促進する試みは古くから盛んに研究されている。しかし、一部成功例が報告されているものの、一般に多原子分子反応において振動励起による選択的化学反応の実現は未だ困難である。多くの場合、与えられた振動エネルギーが他の振動自由度へ再分配される、分子内振動エネルギー緩和(IVR)が反応に先立って起こるためとされている。現在は、IVR という現象によりやく定性的な説明が与えられた段階で、その詳細な機構や定量的議論には未だ至っておらず、さらなる研究の余地が多く残されている。仮に、IVR を制御することで特定の振動モードにエネルギーを押し込むことが可能になれば、新しい形態の反応制御の道が開け、化学全体に非常に大きなインパクトを与える。このような観点から、IVR の研究は今後の化学において非常に重要な課題である。

通常の見方では $\Delta v \geq 2$ となる振動励起状態への遷移は禁制である。しかし、X-H (X=O, C, N, etc.) 結合の伸縮振動は一般に非調和性が強く、かつ双極子モーメントの高次項の影響も大きいいため、高振動励起状態でも測定可能な吸収強度を持つことが多い。この状態は bright state であり、例えば倍音の場合 $5000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$ に存在するが、このような高エネルギー領域では他の振動モードの励起状態が極めて多数存在し、それは擬連続状態を構成している。IVR は bright state が擬連続状態へ緩和する現象のことを呼ぶ(図 1)。Bright state と各振動状態とのカップリングがほぼ等しいと仮定すると、統計的極限において bright state は指数関数 $\sim e^{-kt}$ で減衰する。速度定数 k は Fermi の Golden rule から、

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{V}_s^2 \rho(E),$$

と与えられる。ただし、 \bar{V}_s はカップリングの平均の大きさ、 ρ は状態密度である。この時、スペクトルはローレンツ型になりその半値幅 Γ は $k = 2\pi c\Gamma$ で対応づけられ、実験結果を解釈するうえで非常に役立つ。

近年、実験手法の開発により、振動緩和ダイナミクスに関する知見は非常に多くなってきた。その中で、速度定数は単純に状態密度では必ずしも決まらない例も多々発見され、上記の理論は十分でない。例えば、 H_2O_2 と HDO_2 において HDO_2 の方が状態密度は高いにも関わらず、IVR は H_2O_2 の方が速いと実験報告が最近なされた。³ 近年は、bright state とのカップリングの強さが何段階かに分かれており、それに伴い IVR も多段階を経ると理解されている。Bright state が最も強くカップルしており、従って最初に緩和が起こる状態は doorway state と呼ばれる(図 1)。ここで本質的な疑問は、doorway state はどのような性質を持った状態なのか、bright state から doorway state, doorway

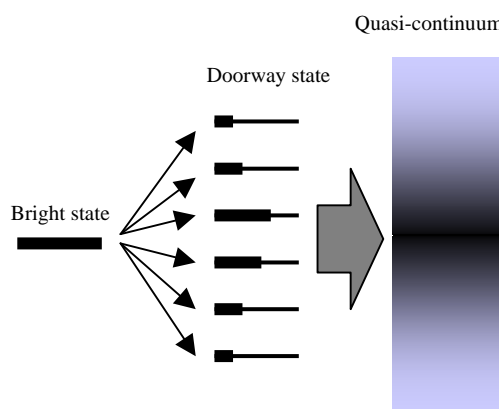


図 1. IVR の機構の概念図

state から連続状態へのそれぞれの緩和はどのようなダイナミクスを反映し、どのようなタイムスケールで起こっているのか、ということである。また、振動エネルギー緩和が古典力学によりどの程度良い記述を与えるか、量子的共鳴効果はどのような役割を果たすのか、といった疑問も重要である。これらの疑問に答えるためには新しい理論的手法の開発が必要不可欠である。

これまで、筆者らのグループでは電子状態計算により多原子分子のポテンシャル曲面を構築する手法を提案し、振動 CI 法により高精度に高振動励起状態のスペクトルの再現を可能にした。⁴ 本研究では、振動 CI 法を時間依存版へ拡張することで、多原子分子の分子内振動緩和過程を扱う量子動力学的手法の開発を行う。

【方法】 全波動関数を以下の形で表現する、

$$\Phi(\mathbf{Q}, t) = \sum_I c_I(t) \psi_I(\mathbf{Q}). \quad (1)$$

ここで、関数系 $\{\psi_I\}$ は 1 モード関数の直積で表現される配置関数である、

$$\psi_I(\mathbf{Q}) = \prod_i \phi_i^{(i)}(Q_i). \quad (2)$$

式(1)を時間依存 Schrödinger 方程式へ代入することで、係数 c_I の時間発展方程式が得られる、

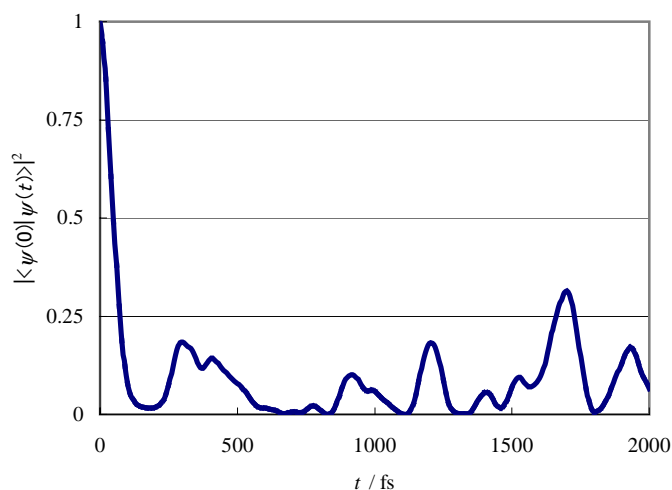
$$\frac{\partial c_J}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_I H_{JI} c_I. \quad (3)$$

ここで H_{JI} はハミルトニアン行列で、

$$H_{JI} = \langle \psi_J | \hat{H} | \psi_I \rangle = \sum_i \langle \phi_i^{(i)} | T_i | \phi_i^{(i)} \rangle \delta_{JI} + \langle \psi_J | V | \psi_I \rangle, \quad (4)$$

ただし、 T_i は i 番目のモードの運動エネルギー演算子である。ポテンシャル項は $3N-6$ 次元の多重積分となり、そのままでは実行不可能であるが、多体項を無視する近似が有効であることが知られている。Bright state に対応する初期値 $\{c_I(0)\}$ を与え、式(3)により IVR の様子を追跡できる。

右図は本研究で得られたホルムアルデヒドの C-H 伸縮振動の倍音を初期値とした IVR である。計算方法の詳細は当日発表する。



【参考文献】

1. D. J. Nesbitt and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1996).
2. T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, 1996.
3. B. Kuhn and T. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **112**, 7461 (2000).
4. K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **116**, 3963 (2002); K. Yagi, C. Oyanagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **118**, 1653 (2003).