

2P147 SEP 分光法を用いた HCP 分子の異性化反応の研究 ～異性化障壁付近の振動回転ダイナミクス～

(東北大院理・神戸大院自然*) ○村本泰彦・石川春樹*・三上直彦

【序】我々は、HCP 分子を対象として、HAB 型分子の $HAB \leftrightarrow ABH$ 型異性化反応を分子論的に理解するために、反応が進行する電子基底状態の高振動励起状態の分光研究を行ってきた。振動回転準位の解析からポテンシャルエネルギー曲面や反応ダイナミクスについての情報が得られると期待される。図 1 に理論研究により得られた HCP 型構造から CPH 型構造に至る最小エネルギー曲線を示す。理論計算によると CPH 型の構造は極小点ではなく極大点つまり異性化障壁 ($\sim 27400 \text{ cm}^{-1}$) にあたると予想されており、 $HCP \leftrightarrow CPH$ 型異性化反応は厳密な意味での異性化反応ではない。しかしながら H 原子が P

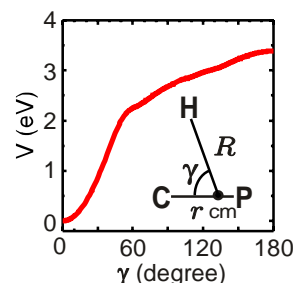


図1. HCP分子のポテンシャル曲線

原子側まで動くとき CH 結合から PH 結合へと化学結合が組み替わるので、HCP 分子の大振幅の変角運動は $HAB \leftrightarrow ABH$ 型異性化のプロトタイプとみなすことができる。これまでに多くの実験及び理論研究が行われてきた[1]が、異性化障壁付近の詳細な観測は行われていない。異性化障壁を越えるとそれまで変角振動だった運動が内部回転的な運動へとその形態を変化させると期待される。本研究では異性化障壁付近の振動回転準位の観測とその解析を行い、それらの準位における分子の運動について考察し、変角振動から内部回転への運動の性質の変化を検討した。

【実験】 Stimulated Emission Pumping (SEP) 分光法を用いて HCP 分子の電子基底状態の高振動励起状態 ($26280 - 26800 \text{ cm}^{-1}$) の観測を行った。

【結果と考察】 得られた SEP スペクトルの例を図 2 に示す。図中のシャープなバンドが SEP 信号である。非常に高いエネルギー領域であるにもかかわらず良い S/N のスペクトルが得られた。この測定では \tilde{C} 状態の $K_a = 0$ 準位を中間状態に用いているために、選択則から基底状態の振動角運動量 l が 0 の準位のみが観測される。最も高い振動準位のエネルギーは約 26700 cm^{-1} を超えており、理論研究で予想された異性化障壁に匹敵する。いくつかの振動準位について回転定数を求めたところ、振動基底状態とほぼ同じ大きさ (0.66 cm^{-1}) の準位もあれば、 0.75 cm^{-1} を超え、約 15% も増大した非常に大きな回転定数を持つ準位も見出された。さらに、非常に大きな回転定数 (0.80 cm^{-1}) を持ち、回転準位が大きくなるにつれて、Coriolis 相互作用による準位の分裂が激しくなっている振動準位を見出した。先に Jacobson と Child は理論的に異性化障壁を越える際の変角振動から内部回転への運動の特徴の変化を議論した[2]。彼らは変角振動の振幅が大きくなり、異性化障壁に近づくと、Coriolis 相互作用による実効的な回転定数の増大と相互作用による準位

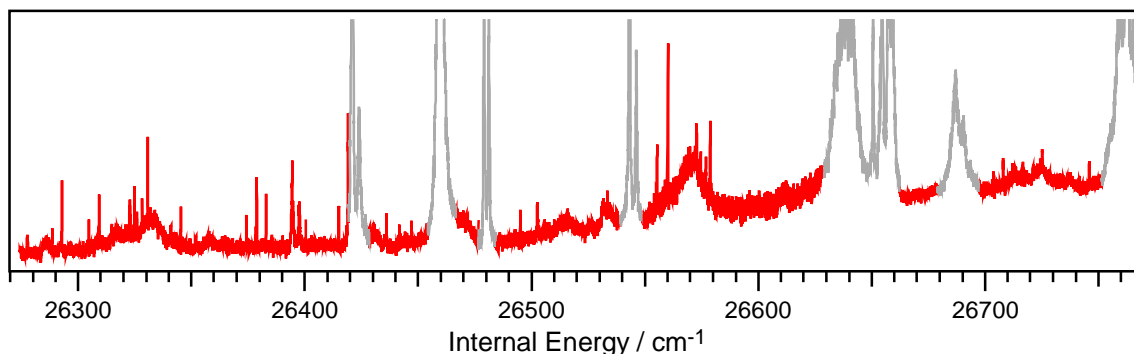
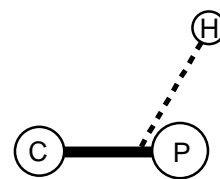


図2. HCP分子のSEPスペクトル。励起にはP(2)回転線を用いた。図中薄く示したバンドはさらに高い電子状態への二重共鳴信号。

の分裂を予測している。彼らは実際の HCP \leftrightarrow CPH 系に即したポテンシャル曲面を用いた研究を行い、 0.80 cm^{-1} という大きな回転定数を与える振動準位における変角の最大振幅に対応する構造は右図に示したように H 原子が C 原子側から P 原子側へ移動していると予測している。このことから、今回我々が観測した振動準位でも H 原子が P 原子側まで近づくような大振幅の変角振動が起こっていると考えられる。



上述のように理論研究から異性化障壁付近の振動準位では Coriolis 相互作用が重要となることが示唆されており、実際に我々の結果もそれを支持している。 $\ell = 0$ の準位との Coriolis 相互作用が大きくなるのは $v_{\text{CH}} = 1$ で $\ell = 1$ の準位であるので、そのような準位を観測することができれば、Coriolis 相互作用の様子やさらには異性化を含めた変角振動の性質の変化についての有用な知見を得ることが期待される。また、異性化の途中で CH 結合距離は大きく変化するはずなので、CH 伸縮の励起は異性化に大きく寄与すると考えられ、この点からも $v_{\text{CH}} = 1$ の振動準位の情報は重要である。しかしながら、そのような準位 ($v_{\text{CH}} = 1, \ell = 1$) を観測するためには、選択則などの制限のため、困難であった。ところが、我々は HCP の電子遷移を再検討した結果、励起状態における Coriolis 相互作用により、従来の方で $v_{\text{CH}} = 1$ かつ $\ell = 1$ の準位の測定が可能となるような都合の良い振動準位を見出した。そこで先に測定した $\ell = 0$ の準位と同じエネルギー領域について新たな SEP スペクトルの測定を始めた。

図 3 に新たに測定した SEP スペクトルの例を示す。励起に Q 枝を用いているにもかかわらず SEP 信号に P、R 枝が強く現れているのは、上で述べたように中間状態で摂動が起こっているためである。図 2 とほぼ同じエネルギー領域の測定をしたが、スペクトル中に強く現れたバンドは異なっていた。これは予想通り $v_{\text{CH}} = 1$ や $\ell = 1$ の準位を観測できたものと考えている。図中に示した 2 つの振動準位は

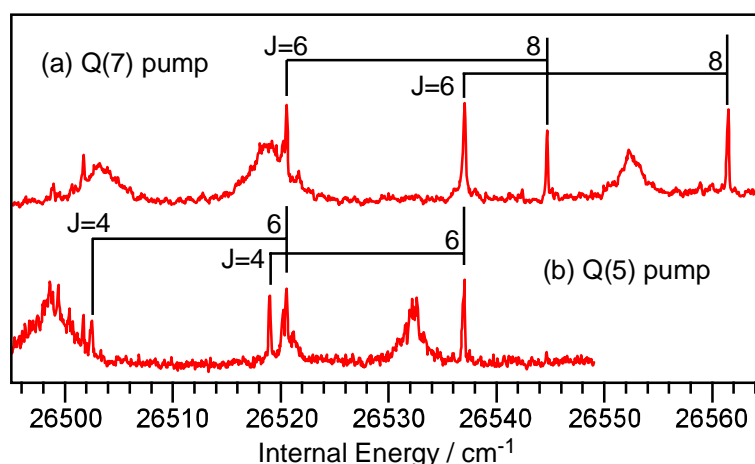


図3. HCP分子のSEPスペクトル。励起に用いた回転線は図中に示した。

どちらも回転定数が 0.8 cm^{-1} を超える非常に大きなものであり、やはりこのように高いエネルギー領域では異性化を伴うような大振幅の変角振動が起こっていることを示している。しかしながら、 $\ell = 0$ の場合では回転定数が非常に大きい準位では摂動が激しかったのとは異なり、これらの準位には摂動の影響はほとんど見られなかった。この相違については現在検討中ではあるが、大振幅の変角振動に与える CH 伸縮振動励起の影響ではないかと考えている。さらにデータを増やして講演では CH 伸縮振動の励起の効果や Coriolis 相互作用について議論する予定である。また予備的な測定ではあるが、振動エネルギーが 27400 cm^{-1} を超える準位の観測にも成功しており、その結果も併せて述べる。

[1] H. Ishikawa *et al.* Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 443 (1999).

[2] M. P. Jacobson and M. S. Child, J. Chem. Phys. **114**, 262 (2001).