

三重項ケテン分子の光解離反応

(京大院理)○小城原佑亮、山本武志、加藤重樹

三重項ケテンの光解離反応は 350nm 付近のエネルギー領域で起こる。この反応の速度定数は照射されたエネルギーに対して階段状の依存性を示す¹。この構造は量子化された遷移状態の直接的観測結果であるため、非常に興味を持たれている。しかし、様々な電子状態計算や動力学計算が行われているにもかかわらず、この構造の詳細な理解には至っていない。

速度定数のこの特徴の理解のために重要なものとして、遷移状態での基準振動やトンネル効果が挙げられる。これは前者が階段状のピークに対応する可能性があり、後者は階段状構造を消すように作用するためである。このために遷移状態近傍での高精度電子状態計算を行い、局地的多項式関数にフィットした。この関数を用いて、遷移状態での基準振動や minimum energy path (MEP) をもとめた。用いた計算法は CCSD(T), CASSCF, MRMP2, CASPT2 であり、基底は cc-pVXZ (X=D, T, Q) である。

遷移状態における基準振動の解析結果と実験的に得られた速度定数のピークの値を照らし合わせてみると、第一ピークが torsion に対応し、第二ピークが CCO-bending に対応していることが分かる。これは実験的な速度定数のエネルギー依存性に H と D との同位体効果が見られること¹とも合致する。表 1 にあげた計算法による基準振動の違いは、計算法により動的相関の取り込みが異なるために遷移状態の構造、特に C-C 結合長が CASSCF で 2.000 Å、MRMP2 で 2.311 Å と異なることに起因する。つまり MRMP2 の C-C 結合長の方が長いために、基準振動が小さくなる。

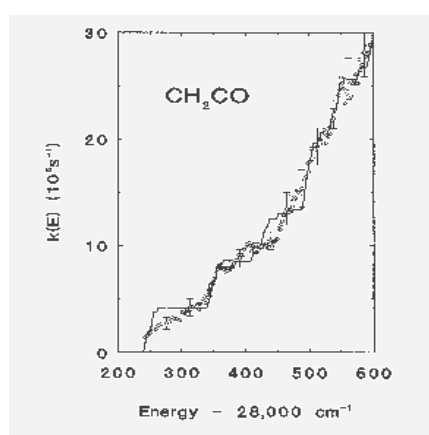


図 1. 速度定数のエネルギー依存性 (Ref. 1 より)

表 1. 遷移状態における基準振動

	CASSCF	MRMP2
asym CH-stretch	3428	3431
sym CH-stretch	3235	3162
CO-stretch	2014	2060
CH ₂ -scissor	1348	1123
CH ₂ -rock	555	344
CC-stretch	556i	328i
CCO-bend	286	184
CH ₂ -wagging	427	308
torsion	175	108

トンネル効果は遷移状態での解離方向の基準振動だけでなく、その近傍でのポテンシャルの形に左右される。そこで遷移状態近傍での MEP をもとめた(図 2 参照、横軸は R(Å)、縦軸は遷移状態からのエネルギー差で単位は kcal/mol)。具体的には、C-C 結合長を固定し他の内部自由度を最適化した。しかし、階段状構造の再現に必要なとされるような広い幅のポテンシャルの形状(解離に対して $100i\text{ cm}^{-1}$ の Eckart ポテンシャルに相当)をしていなかった。そこで得られた MEP 上の構造に対して、計算法や基底関数を変えて計算して検証してみた。更に同じ計算法毎に基底関数の補外を行い、complete basis set (CBS) limit の値を得た。これらを図 3 としてプロットした(横軸、縦軸は図 2 と同様)。それぞれの計算条件毎の遷移状態から -1.0 kcal/mol の箇所のポテンシャルの厚みの比を表 2 にまとめる。この表 2 より、計算精度を上げるとポテンシャルの厚みがますます分かる。しかし、このようなことを行っても階段状構造の再現が可能なポテンシャル形状をしていなかった。用いている計算条件がかなりの高精度であることを考慮すると、電子状態計算の面からは階段状構造の再現ができず、単純な解離ではなく別のメカニズムや要因を考慮しなければならないと思われる。

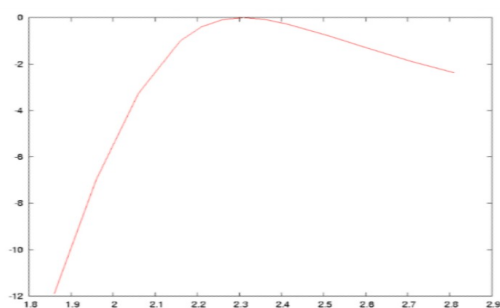


図 2. MRMP2/cc-pVTZ による MEP

表 2. ポテンシャルの厚みの比

	<i>CCSD(T)</i>	<i>MRMP2</i>	<i>CASPT2</i>
cc-pVDZ	0.82	0.84	0.85
cc-pVTZ	0.98	1	1.13
cc-pVQZ	1.01	1.04	1.16
CBS	1.07	1.09	1.27

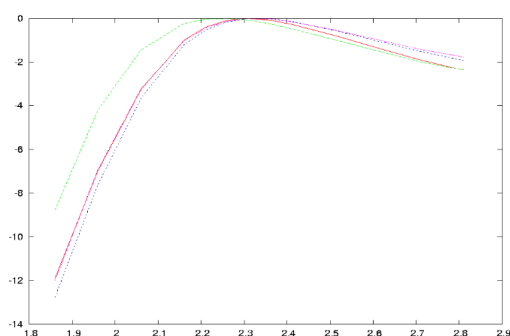


図 3. MEP に沿った CBS 計算

[Reference]

1. S. K. Kim, E. R. Lovejoy, and C. B. Moore, J. Chem. Phys. **102**, 3202(1995).