

多原子分子の高振動励起状態に関する理論計算：
振動状態混合と回転自由度

化学技術研究所 基礎部 青柳 睦

1. はじめに

ここ数年の間、少数多原子分子の高いエネルギー領域にある振動励起状態は、実験・理論両面での活発な研究対象となっている¹⁾。その背景には、非調和結合振動子のカオス的な古典運動と量子力学的運動との間の対応原理を明確化すること、さらに準周期的またはカオス的といった運動様式の質的な違いが、分子内エネルギー移動に代表される分子内諸過程にどのように反映されているかを解析し、RRKM理論に代表される化学反応の統計力学理論の基礎を再構築する、といった重要な課題がある。一方実験的には、Stimulated Emission Pumping(SEP)法、Dispersed Fluorescence(DF)法などの手法を用いることにより一般的な赤外分光手段では解析が困難であった高い振動励起状態を直接解析できる様になり、化学反応論と分子分光学は「高振動励起状態のダイナミクス」と言う接点を通じて新たな発展が期待されている。実験結果の一例として、Daiら²⁾はホルムアルデヒドの7000-9000 cm^{-1} 領域のSEPスペクトルの解析を行い、振動の非調和性と振動回転相互作用が非常に強いため、全角運動量(J)が増えるにつれて通常の摂動論的手法では解釈できない複雑な振動回転ラインのパターンが多く見られる領域があり、状態間の相関が低振動領域と著しく異なることを報告している。我々は、ホルムアルデヒド分子の回転自由度と4原子分子の全ての振動自由度を含めた量子力学的変分計算を行い、高振動励起状態における振動回転相互作用の重要性を定量的に示し、相関様式の違いをもたらす機構について理論的な解析を行った。

2. 計算方法

ホルムアルデヒドの電子基底状態(X^1A_1)のポテンシャルエネルギー曲面は、高精度のab initio分子軌道計算により決定し、これを基準座標による8次のテーラー展開に最適化した。振動回転状態を記述するハミルトニアンはWatsonによるものを用い、回転定数の座標依存性は4次の項まで考慮した。変分計算には振動運動の基底関数としてエルミートガウス型関数の積を、回転運動に対してWangによる対称こま分子の固有関数系を用い、展開の長さは $J=0$ の振動固有状態の計算に約4万次元、振動回転状態の計算に約1万次元を用いた。(方法については文献3を、 $J=0$ の結果については文献4を参照)。

3. 1 振動励起状態 ($J=0$) の解析

振動励起エネルギーの上昇に伴い、非調和共鳴を受けた準位の割合は増加してゆくことが予想されるが、その増加の割合は非調和共鳴によるエネルギーレベルのシフトを基に定量的に解析することができる。ある固有状態 (レベルを E とする) に対し、仮に単一の基準振動状態を用いて近似的なエネルギーレベル (E_0) を評価したとすると、エネルギーレベルの差 $D=|E-E_0|$ はモード間結合の尺度として使うことができる。図1は計算した全ての状態について、固有レベルと近似レベルのエネルギー差 D を求め、 D を励起エネルギーの関数としてプロットしたものである。図1より励起エネルギー 8000cm^{-1} 以上では 1000cm^{-1} 近くも離れた基準振動状態からの非調和摂動を受けた固有準位が存在することが分かる。しかし全体として D は励起エネルギーに対してほぼ線形に増大し少数の準位が例外的に大きな値を示していることがわかる。

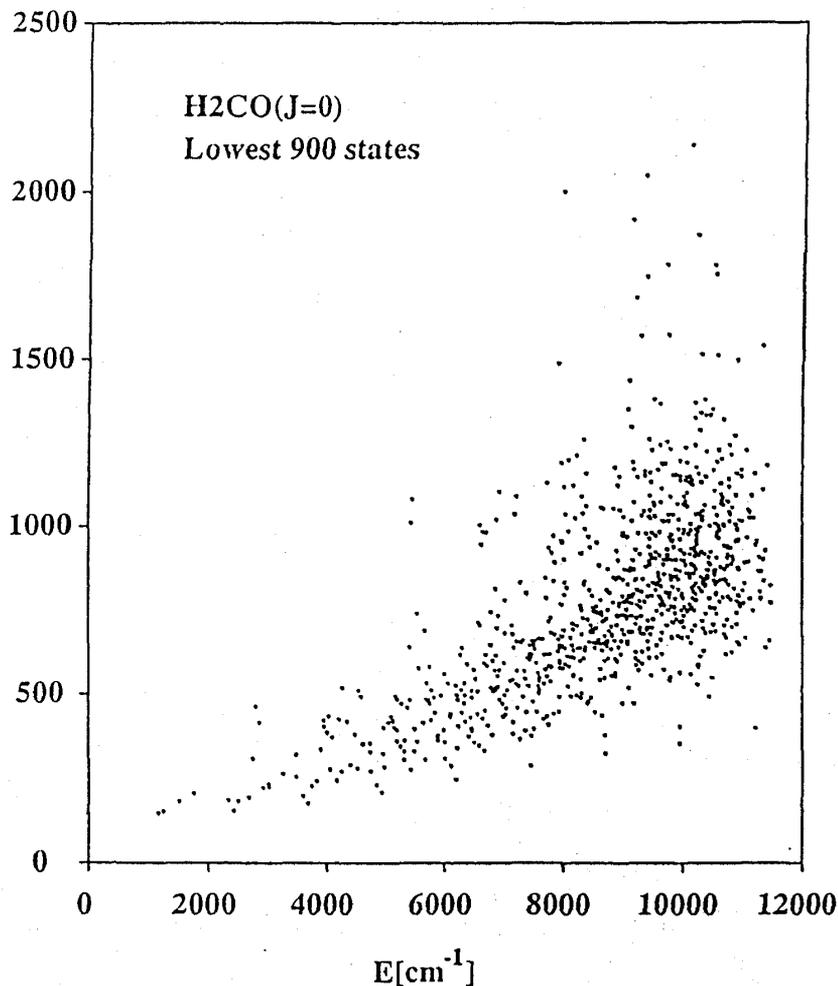


図1. 振動固有状態の非調和性によるエネルギーシフトの計算値

3. 2 振動回転励起状態 (J = 16) の解析

振動回転励起状態の変分試行関数は振動固有状態とWang関数の積によって表現されているため、得られた振動回転固有状態はコリオリ相互作用の選択則を使って分類することができる。すなわち注目している状態がa軸(ほぼC-O結合の方向)、b軸、c軸の内どのタイプの相互作用によって強く影響を受けているかを展開係数の重率によって知ることができる。図2は2000-8500 cm^{-1} の間に計算されたJ=16の振動回転状態に対し上記の分類を500 cm^{-1} ごとに行った結果である。図3は振動の固有レベルは変分計算の値を使い、振動の波動関数を前記の近似レベルに対応する基底関数で置き換えて得た結果である。図2から7000 cm^{-1} 以上の励起エネルギーでは、aまたはb,c-軸タイプそれぞれのコリオリ相互作用の影響を受けた振動回転状態(図でa-axisまたはb,c-axisと表示)の数は励起エネルギーの上昇に伴う変化が小さいこと、一方複数のタイプのコリオリ相互作用が関与し結果として振動対称性が大きく崩れた状態(mixedと表示)の数が急激に増加していることが分かる。これは低い振動状態では弱い摂動として考えることができるがb,c-軸タイプコリオリ相互作用がこのエネルギー領域では顕著な働きを示すと考えられる。次に、振動運動の非調和性を考慮せずに上と同様の解析を行った結果(図3)からは、コリオリ相互作用の影響が小さい状態(pureと表示)とa軸タイプによって結合した状態の数が全サンプルの半数以上を占め、図2のモデルで得られたmixed状態の急激な増加は見られなかった。以上より高い振動回転励起状態ではコリオリ相互作用による状態間結合を議論する際、振動の非調和性の評価が非常に重要であることが分かる。

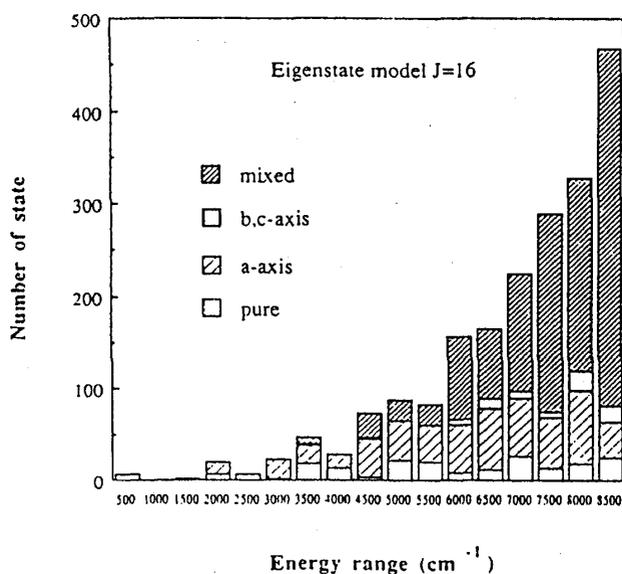


図 2. コリオリ相互作用タイプの励起エネルギー依存性

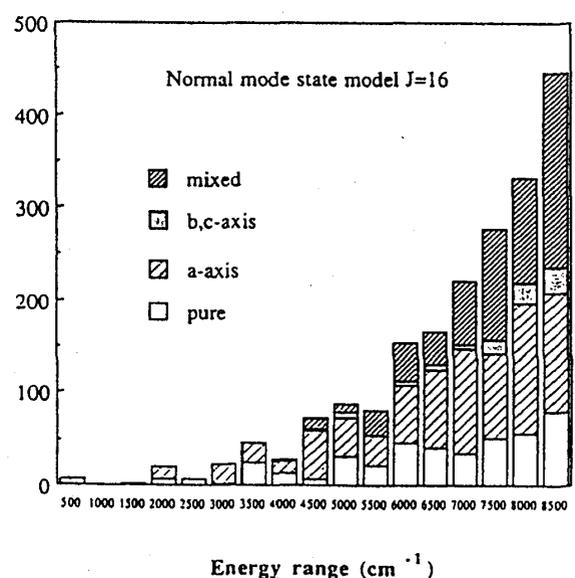


図 3. 非調和性を無視した場合

上で得られた結果は、 $J=0$ において別の規約表現に属していた振動状態がコリオリ相互作用によって互いに結合するという視点から見ると、Coriolis assisted vibrational mixingが高励起状態の状態間混合の機構の一つとして無視できない要因であることを示唆する。この点をさらに定量的に議論するため、振動状態の解析に用いた固有レベルと近似レベルのエネルギー差 D による解析をおこなった(図4)。固有レベルとしては変分された振動回転レベルを使い、近似レベルは前と同様に帰属を行ったあとの主要な展開項のエネルギーレベルを用いた。図4から 8000cm^{-1} 以下で大半の D は励起エネルギーに比例して増大してゆくことがわかる。増加の割合は図1で振動の非調和性の解析において得られた割合とほぼ等しいことから、このエネルギー領域ではコリオリ相互作用が局所的な振動準位間の結合のみに寄与し、「大局的には回転準位が各振動状態に乗っている」と言う低振動状態に特徴的な描像が保たれている。一方、 8500cm^{-1} 付近から D の増大は急速になり、励起エネルギーの関数として D は一次以上の勾配をもつ。この状況は、コリオリ相互作用が非調和共鳴による相互作用と同程度の寄与を状態間の混合に及ぼすようになったため、見かけ上の非線形自由度が増えたと考えられる。

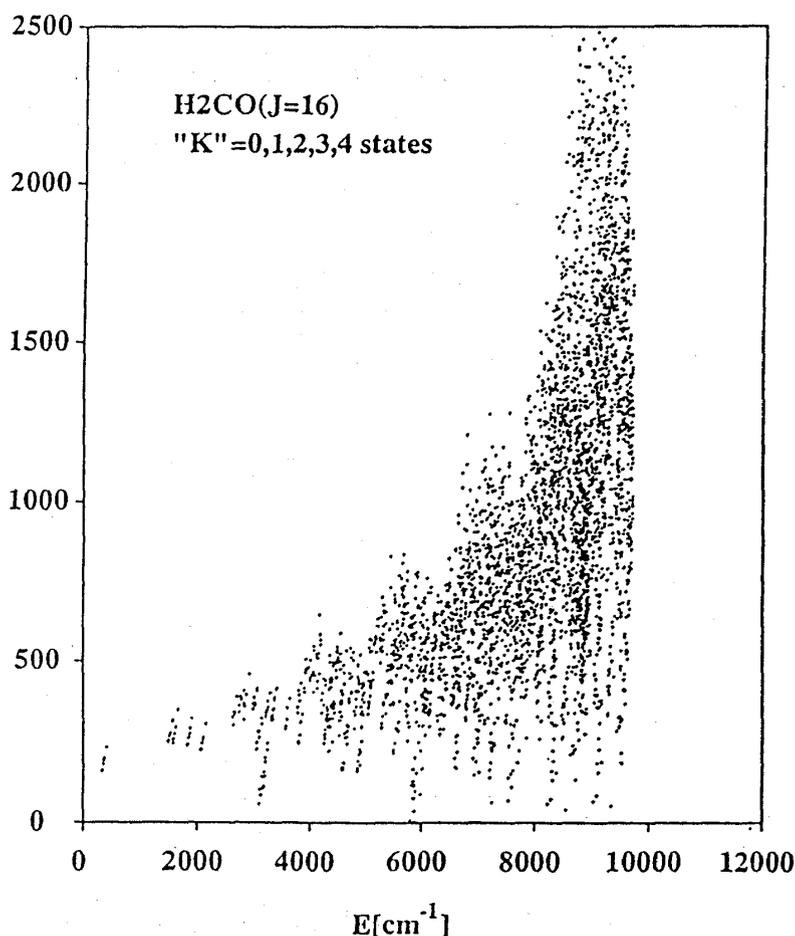


図4. 振動回転状態の非調和性とコリオリ相互作用によるエネルギーシフトの計算値

3. 3 理論計算によるSEPスペクトル

図5に今回の変分計算によって得られた 7400cm^{-1} 付近 (2_34_2 band) の振動回転スペクトルを示す。スペクトル強度は $S_0(1^1A_1)$ の終状態と $S_1(1^1A_2)$ の 4_1 (SEPの中間状態) との間のフランクコンドン因子から近似計算した。図から実験で示されたJの増加に伴うextra line (文献4では帰属できなかったラインをこう呼んでいる) の数の増加が理論的に再現され、また各ラインに対応する振動回転状態の解析からextra line (図中*) のほとんどが上記の"mixed"に分類される状態であることが分かった。よって実験で示されたJの増加に伴うextra lineの増加は3. 2で示したようにコリオリ相互作用によって誘起された振動状態間結合によるものであり、コリオリ相互作用エネルギーが非調和性と同程度になることにより生じた結果であると結論される。そしてこの機構では結合する振動状態の幅は、従来低い振動状態において知られてきたものに比べ非常に広く、また低振動状態では弱い摂動として扱うことのできるb軸、c軸タイプの相互作用が重要な働きをしていることが特徴的である。

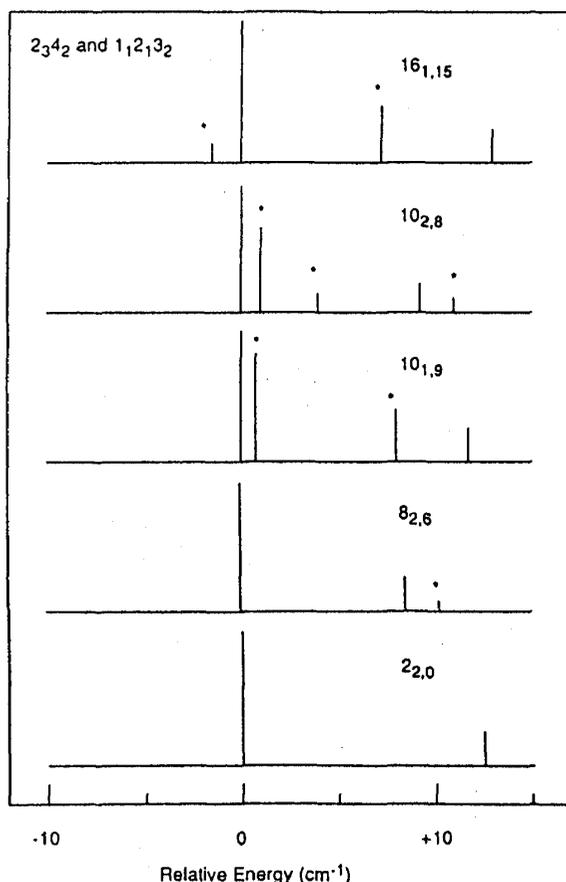


図 5. 理論計算による 2_34_2 レベル付近の振動回転スペクトル

4. おわりに

以上のように現実的なポテンシャル関数を使った理論計算は、実験から得にくい重要な情報(強い非調和性とコリオリ効果がある多準位間の相互作用の機構、分光学的に「暗い準位」に関する情報など)を提供することにより、高い振動励起状態の理解を一層深めて行くと思われる。また今後はレーザー光を用いたモード選択的反応における反応制御等の実用的な面での発展が期待される。

[文献]

- 1) "Molecular Spectroscopy and Dynamics by Stimulated-Emission Pumping",
J. Opt. Soc. Am. B, 7, 1990. (SEPの特集号)
- 2) H. Dai, C. Korpa, J. Kinsey and R. Field,
J. Chem. Phys., 82, 1688(1985).
- 3) M. Aoyagi and S. Gray,
J. Chem. Phys., 94, 195(1991).
- 4) M. Aoyagi, S. Gray and M. Davis,
J. Opt. Soc. Am. B, 7, 1859(1990).