

化学反応遷移状態のスペクトロスコピー

基礎化学研究所 山下晃一

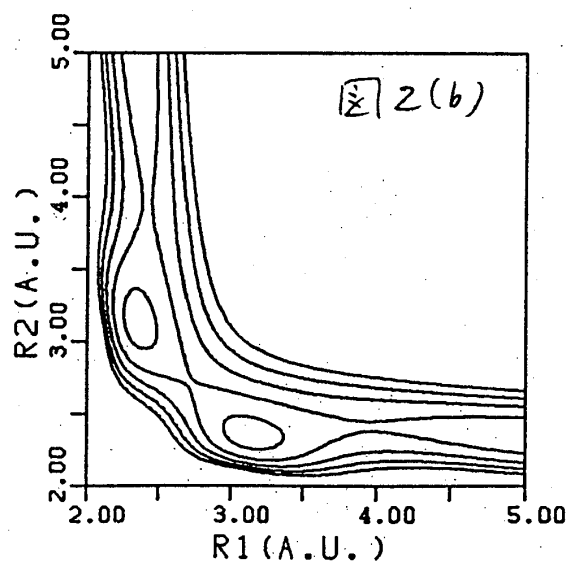
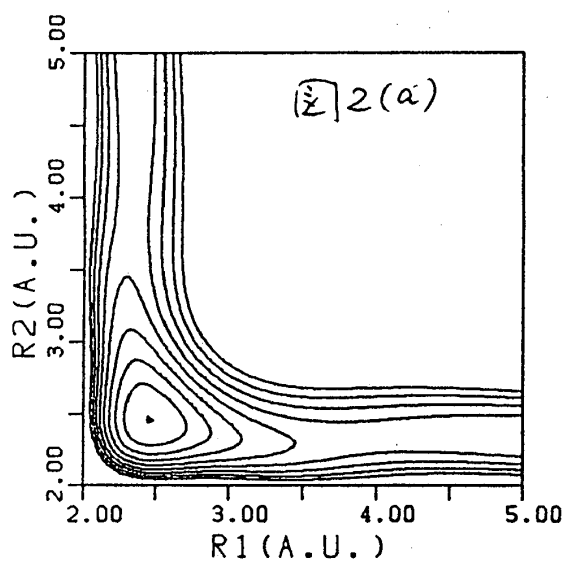
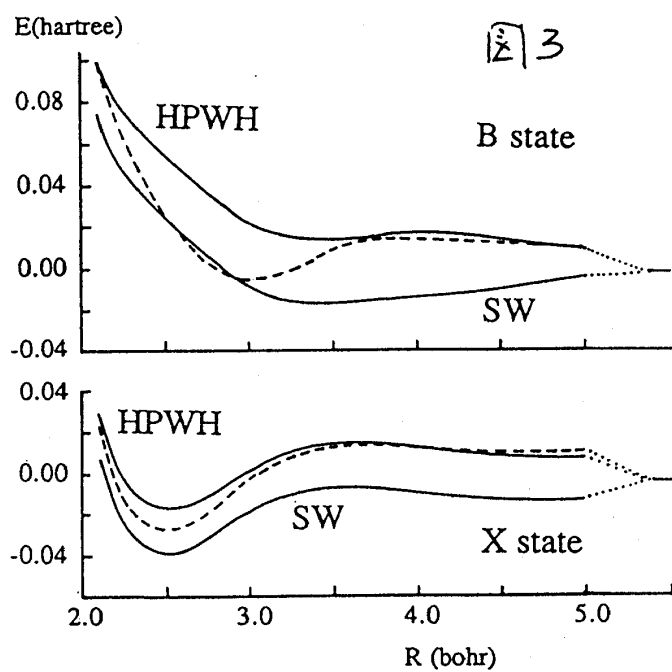
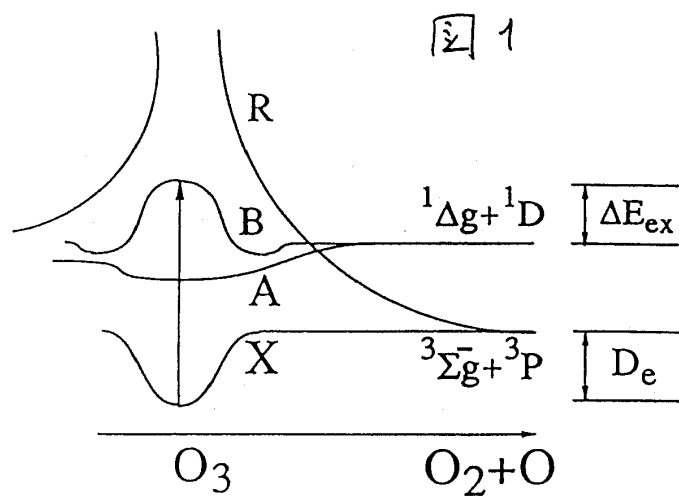
1. はじめに

最近、化学反応の遷移状態を分光学的に直接観測しようとする試みが進められている。厳密な意味での遷移状態はポテンシャル面の鞍点であり、当然安定な束縛状態は存在しない。そこで遷移状態分光のターゲットとしては遷移状態領域に存在する反応座標と直交した準安定な振動状態、いわゆる共鳴散乱状態が考えられている。非線形力学の言葉では、カオスの海に浮かんだ準安定な古典周期軌道とも言えるであろう。化学反応過程における共鳴散乱状態の研究は、これまでも $H+H_2$ 、 $F+H_2$ などの2分子反応について精力的に行われている。ところが、もし特定の分子配向や角運動量において共鳴散乱状態が存在したとしても、それらを選択した全衝突実験は依然技術的に困難である。實際上共鳴構造は分子配向や角運動量について平均化され消滅しやすい。また、これまでの衝突実験では生成物の角度分布などから”間接的”な共鳴散乱状態の解析が行われているに過ぎない。

そこで遷移状態分光すなわち共鳴散乱状態の”直接観測”という立場から光解離反応が注目されている[1]。基本的な考え方は、安定分子ABCを電子励起状態での2分子反応遷移状態領域へ直接光励起することにより、吸収スペクトルに遷移状態領域の情報が含まれうると考える。この場合もちろん安定分子ABCの構造と2分子反応の遷移状態の構造が似かよっているという条件が付加されるが、分子配向や角運動量についての平均は考えなくてよい。本稿では、オゾン分子の光解離過程を取り上げ、遷移状態領域に存在する準安定振動状態のダイナミックスと吸収スペクトルにあらわれる微細構造の関連を、*ab initio*ポテンシャル面の量子化学計算と光解離相関関数の量子力学計算により明らかにする[2]。

2. オゾン光解離反応

オゾン分子の光解離反応では電子基底状態Xと励起状態A, B, Rが関連し、 $X \rightarrow B$ 遷移がHartleyバンドに対応する(図1)。そこで、各状態のポテンシャル面の*ab initio*計算を、DZP基底を用い、酸素原子のp軌道から成る12電子9軌道のCASSCF法と、得られた1292参照配置からの全ての1電子励起を考慮した92300次元のCI法により行った。より高次の電子励起の効果をDavidsonに従って見積もった。尚CASSCF計算に際して基底状態 $1A'$ (X)と励起状態2, 3, $4A'$ (A, B, R)を平均し

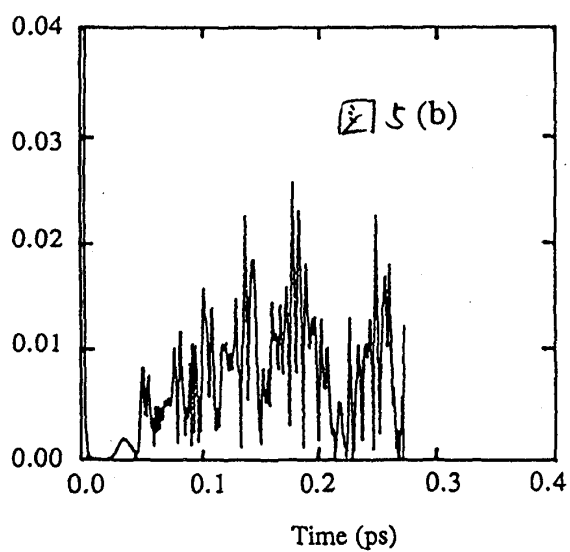
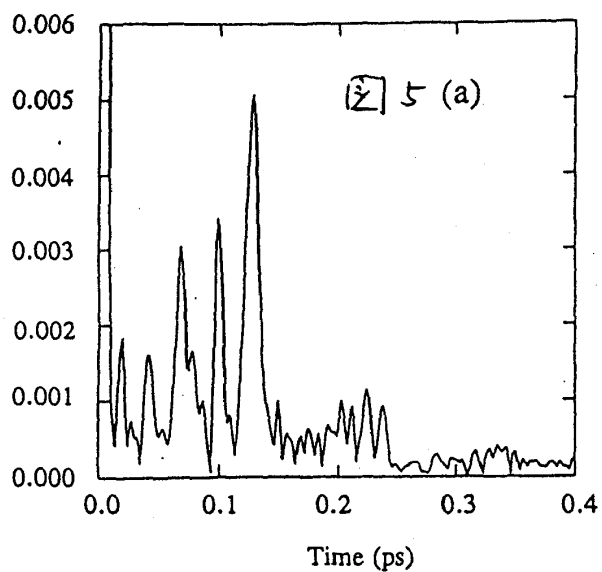
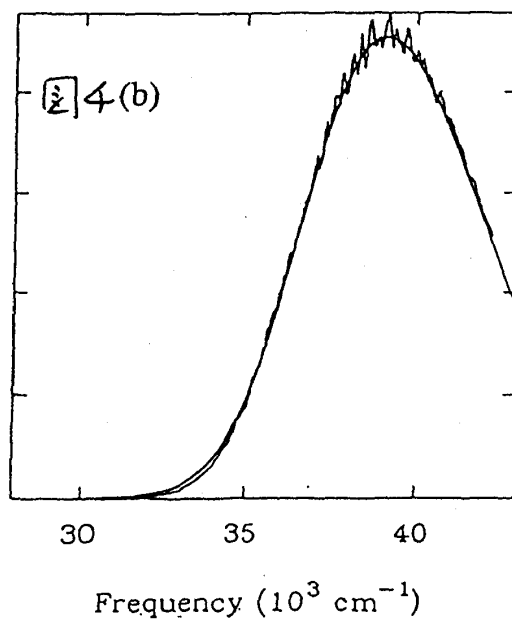
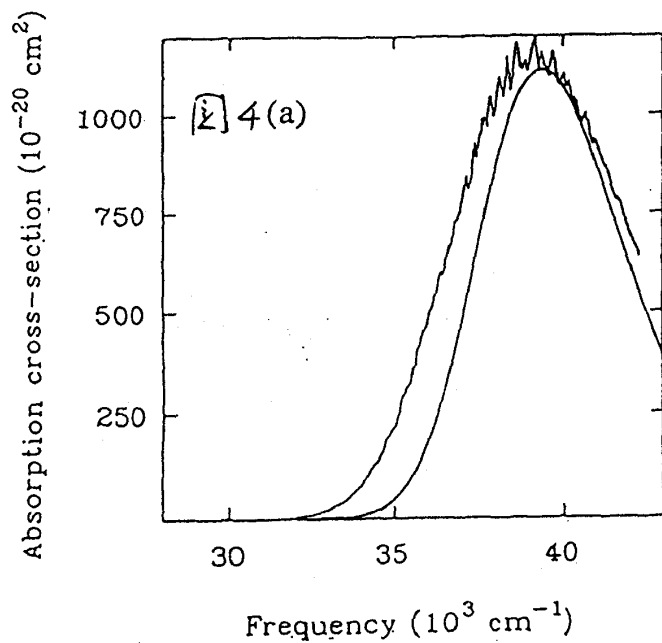


た。次にポテンシャル面をMurrell-Sorbie型の解析関数へ最適化した。図2に(a)X状態(b)B状態のポテンシャル面を示す。X状態のFranck-Condon領域がほぼB状態の遷移状態領域に対応する。オゾン解離反応のポテンシャル面に関しては、これまでHay, Pack, Walker, Heller (HPWH) [3]らによるab initio計算が報告されているが、基底状態の解離エネルギー (D_0)、励起B状態の障壁エネルギー (ΔE) 等については実験値との一致が非常に悪い。Sheppard, Walker (SW) [4]らは実験値を用いてHPWHを経験的に補正したポテンシャル面を報告しているが基底状態分子のFranck-Condon領域以外では用いることができない。

新たに得られたポテンシャル面の様相はHPWH, SWと比較して、いくつかの点で顕著な違いを示した。 D_0 、 ΔE は著しく改善され実験値と良い一致を示した。特に光解離反応のダイナミクスと関連して重要と考えられるのは、図3に示すようにB状態のポテンシャル(破線)がX状態安定分子のFranck-Condon領域(オゾン分子の場合B状態の遷移状態領域に対応する)でHPWH, SWと比較してより急勾配を持つことである。図4に示すようにSWを用いた場合(a)の吸収スペクトルの幅は実験スペクトルに比較して狭いが、新しいポテンシャル面を用いた結果(b)は実験幅とほぼ一致した。従って、本研究で得られたポテンシャル面はB状態のFranck-Condon領域をかなり精度良く再現している。

光解離相関関数 $\langle \phi(0) | \mu | \phi(t) \rangle$ は光吸収によりB状態へFranck-Condon励起した波束 $\phi(0)$ と、その後B状態を運動する時間 t における波束 $\phi(t)$ の積で表される[5]。ここで μ は電子遷移モーメントである。JohnsonとKinseyら[6]は実験吸収スペクトルを直接Fourier変換することにより、図5(a)に見られるように特徴的な再帰構造を示す光解離相関関数を得た。このことは、一度B状態の遷移状態領域から離れた波束が再びこの領域へ戻ることを示す。JohnsonとKinsey[6]はそれぞれの再帰構造が遷移状態領域に存在する準安定な古典周期軌道(量子力学的には遷移状態領域の共鳴散乱状態に対応する)で説明できるとした(最近Farantosら[7]は古典カオスと関連させてより詳細な解析を行っている)。従ってHartleyバンドに現れる微細構造は、B状態での遷移状態領域における共鳴散乱状態の”直接観測”に対応すると考えられる。

Franck-Condon領域がより急勾配の場合、遷移状態領域へ戻る波束は減少する。SWによるポテンシャル面を用いた再帰構造の強度は、JohnsonとKinseyらの実験値(図5(a))と比較して10倍程度強く得られる[8]。一方、新しいポテンシャル面を用いた場合(図5(b))、再帰構造の強度はSWを用いた場合と比較して約3分の1程度となり、実験結果とより良い一致を示した。依然3倍程度の不一致がみられるが、これはRもしくはA状態への非断熱遷移によると考えられる。今後この効果も取り入れた取扱いを進める予定である。



3. まとめ

以上オゾン分子の光解離反応について、遷移状態領域でのポテンシャル面の様相や反応分子の準安定な振動運動に関する情報が吸収スペクトルから直接引き出される過程を述べたが、このことはオゾン分子に限らずかなり一般的にみられると考えられる。CO₂分子の光解離については、遷移状態分光と関連していくつかの理論的研究も行われている[9, 10]。光解離過程の吸収スペクトルは準安定な振動運動の直接観測を可能にし、分子系の振動カオスの問題と関連させて興味ある研究材料を与える。

4. 参考論文

- [1] L. J. Butler, Chem. Phys. Lett. 182 (1991) 393.
- [2] K. Yamashita, K. Morokuma, F. Le Quere, and C. Leforestier, Chem. Phys. Lett. submitted for publication.
- [3] P. J. Hay, R. T. Pack, R. B. Walker, and E. J. Heller, J. Phys. Chem. 86 (1982) 862.
- [4] M. G. Sheppard and R. B. Walker, J. Chem. Phys. 78 (1983) 7191.
- [5] E. J. Heller, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 368.
- [6] B. R. Johnson and Kinsey, J. Chem. Phys. 91 (1989) 7638.
- [7] S. C. Farantos and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. 94 (1991) 4887.
- [8] F. Le Quere and C. Leforestier, J. Chem. Phys. 92 (1990) 247; 94 (1991) 1118.
- [9] R. Schinke and V. Engle, J. Chem. Phys. 93 (1990) 3253.
- [10] J. P. Henshaw and D. C. Clary, J. Phys. Chem. 91 (1987) 1580.