

シクロオクタテトラエン単分子反応における 遷移状態ダイナミクスの理論研究

(埼玉大学大学院) ○鶴崎千裕 吉田崇彦 高柳敏幸

化学反応の遷移状態は反応を理解する上で非常に重要であり、長年これを実験的に観測する試みがなされてきた。このような手法は遷移状態分光法と呼ばれている。その中でも、アニオンからの電子脱離を利用した手法は有用とされてきた。アニオンの安定構造と中性分子の遷移状態構造が似ているとき、アニオンに光照射し余剰電子を脱離させることで遷移状態の情報を得ることができる。この遷移状態分光法が適用された反応として、シクロオクタテトラエン(COT、分子式 C_8H_8)の単分子反応がある。これまで Lineberger らによって COT の光電子脱離スペクトルが観測された[1]。またその後、Zewail らによってフェムト秒レーザーパルスを用いたポンププローブ時間分解分光が行われた[2]。本研究の目的はこれらの実験を理論計算によって再現、解析することである。

COT 単分子反応のポテンシャルエネルギー曲面の概略図を Fig. 1 に示す。COT の最安定構造は桶型構造(D_{2d})であり、この構造は D_{4h} 遷移状態を経由し等価な D_{2d} 構造へ環反転する。また D_{4h} 構造は D_{8h} 遷移状態を経由し単結合と二重結合を交代する。

我々は以前、量子波束計算を行い、Lineberger らの光電子脱離スペクトルを再現した[3,4]。ポテンシャルエネルギー曲面の作成には、 D_{8h} 構造の基準振動解析から得た 3 自由度の reduced-dimensionality モデルを用いた。今回、同様のモデルを用いた量子波束計算と、イオン化効率の計算から Zewail らの時間分解分光のシミュレーションを行った。その結果を Fig. 2 に示す。我々の計算では、環反転反応の時間スケールが実験結果の時間スケールよりも短くなった。要因として reduced-dimensionality モデルを使ったことが挙げられる。そこで、全自由度を考慮した古典トラジェクトリー計算を行った。詳細は当日報告する。

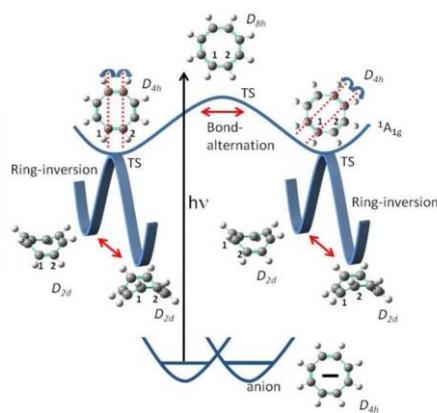


Fig.1 COT ポテンシャル曲面概略図

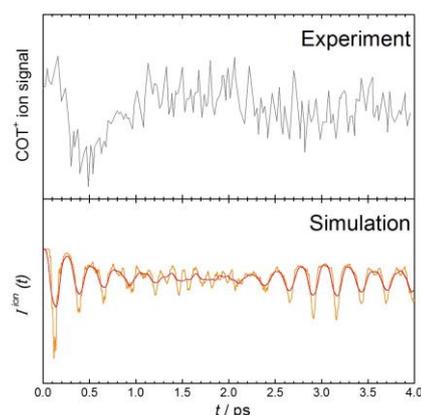


Fig.2 実験により測定されたポンププローブ信号の
時間変化とシミュレーションの結果

- [1] P.G. Wenthold, D.A. Hrovat, W.T. Borden, W.C. Lineberger, *Science* **272**, 1456 (1996).
- [2] D.H. Paik, D.-S. Yang, I.-R. Lee, A.H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2830 (2004).
- [3] T. Yoshida, C. Tokizaki, T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.*, **634**, 134 (2015).
- [4] C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, *Chem. Phys.*, **469-470**, 97 (2016).