

# 相互作用ポテンシャルを巡る 諸現象の観測と予測

東北大学 大学院理学研究科 大野 公一

- 粒子間相互作用: 原子及び原子集団の離合集散

衝突系

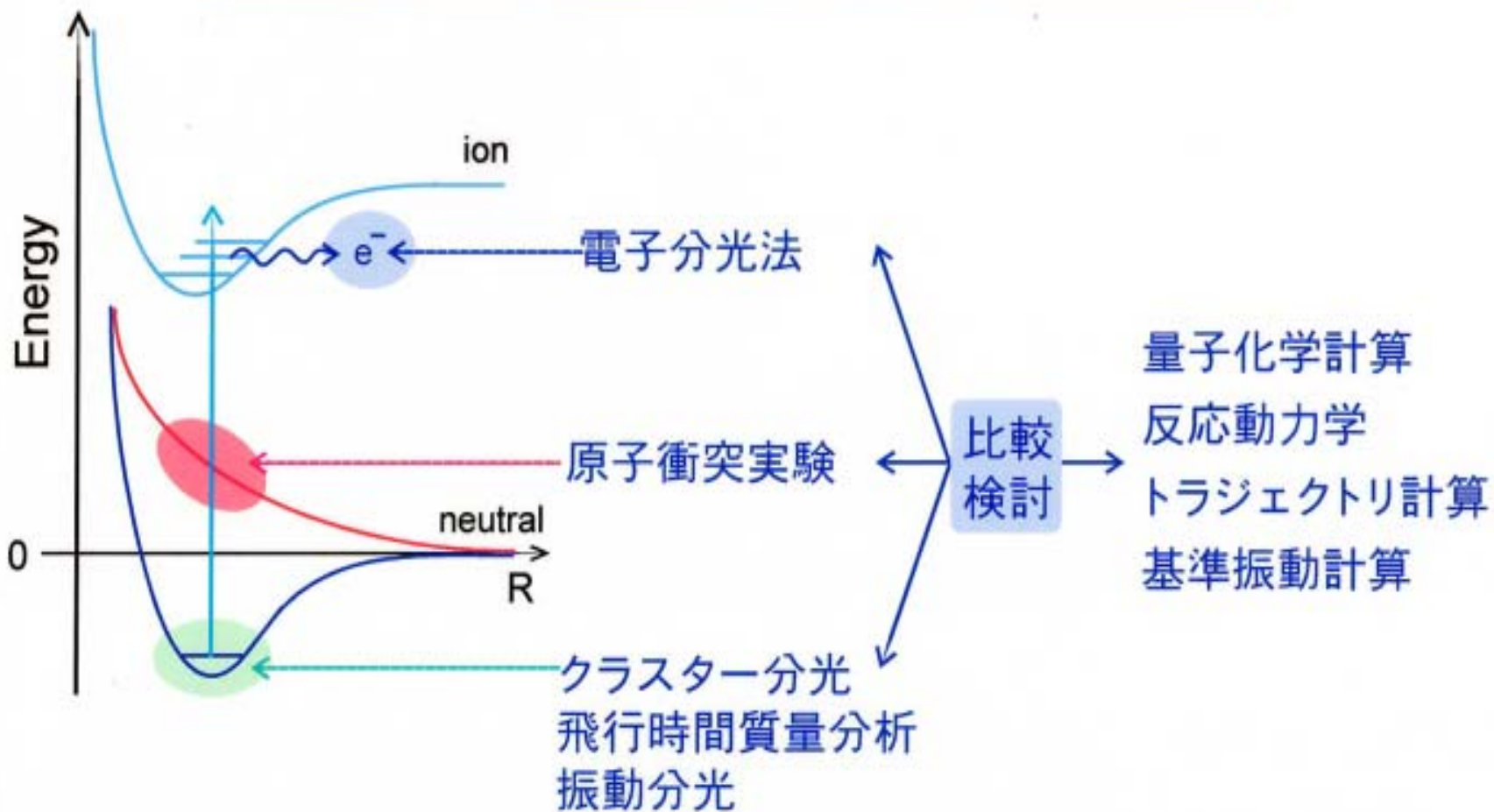
接触系

クラスター系

結合系

反応系

# ポテンシャルを巡る観測と予測



# 衝突反応素過程 の研究

## 分子軌道の立体 的広がり観測

J. Am. Chem. Soc. 105, 4555 (1983).

## 分子表面特性の 観測

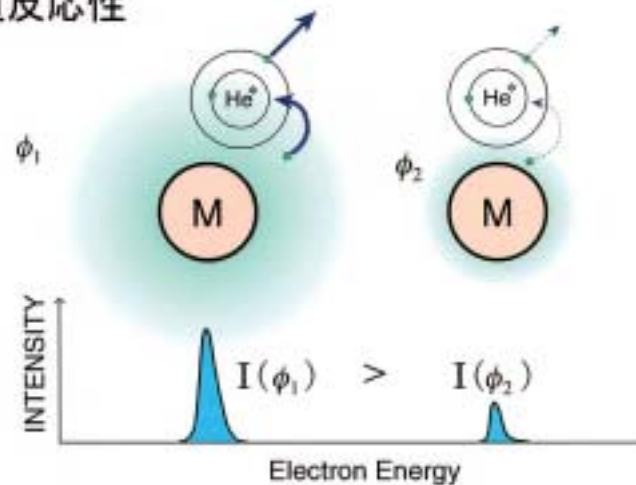
J. Chem. Phys. 94, 2675 (1991).

### Penning Ionization

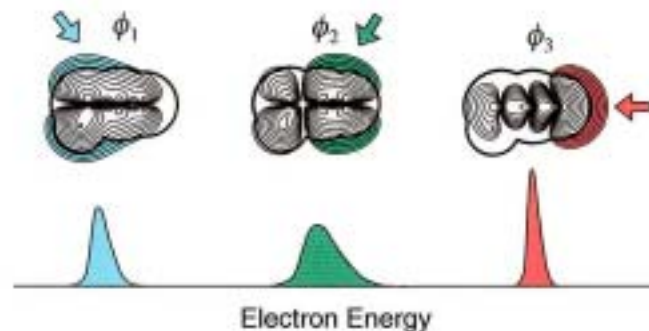


$\text{He}^*(2^3\text{S})$ : 19.82 eV

軌道反応性



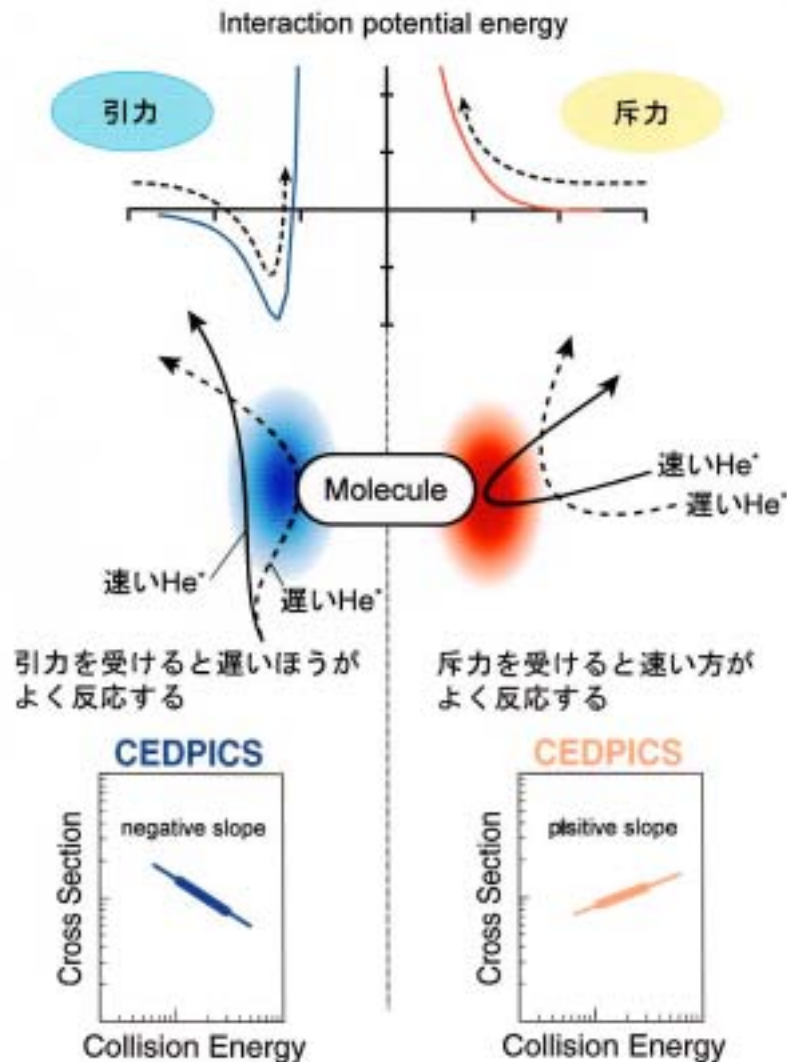
反応の方向特異性



# 分子表面の 硬軟・粘着性の 観測

## CEDPICS

Collision Energy Dependences of Partial Ionization Cross Sections  
(部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性)



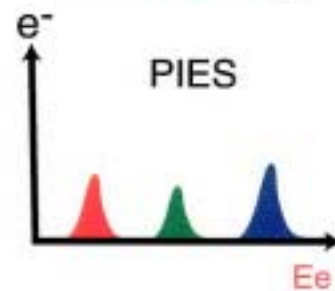
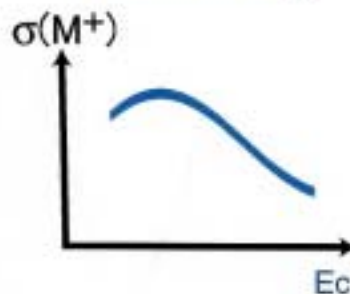
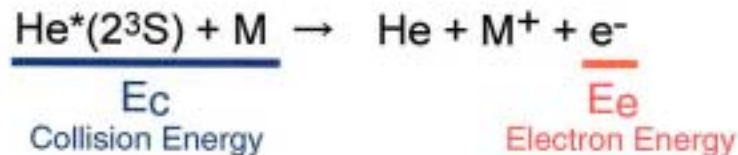
# 反応系と生成系の同時(2次元)分析

5桁の感度不足

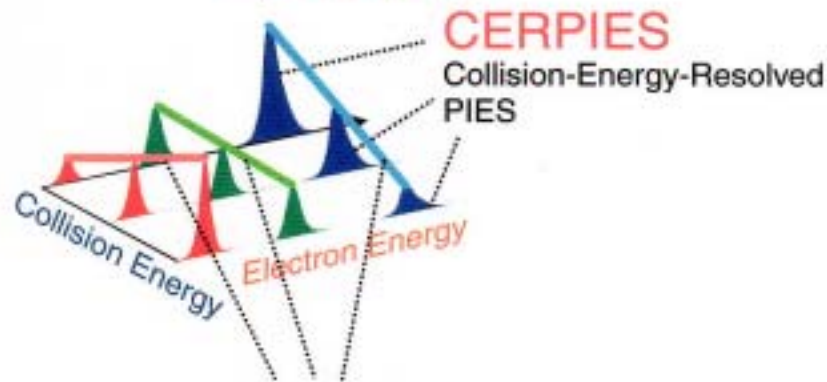
測定時間

3時間

34年



2D-PIES



CERPIES

Collision-Energy-Resolved PIES

CEDPICS

Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections

(部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性)

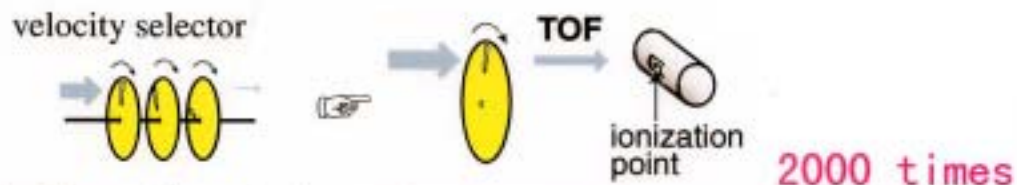
# 実験装置開発

# 測定効率化

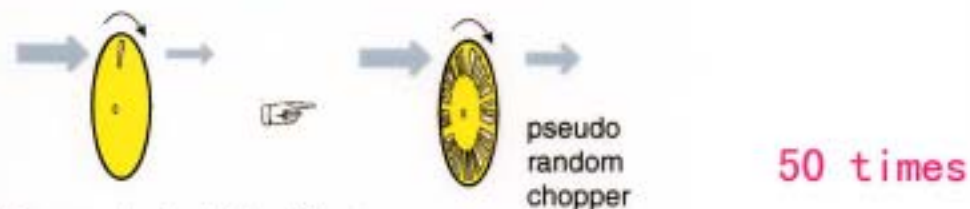
## ◆ Nozzle discharge source



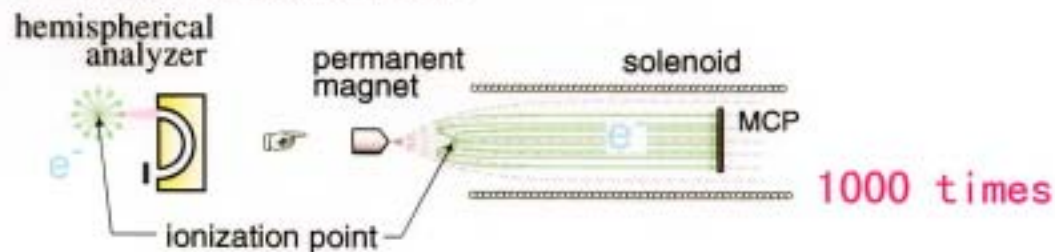
## ◆ Velocity selection by TOF



## ◆ Cross-Correlation TOF method



## ◆ Magnetic bottle effect



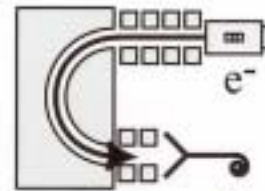
Total  $10^{10}$  times

# 時間相関2次元ペニングイオン化電子分光

時間相関TOF計測用  
擬似ランダムチョッパー



同心半球型  
電子エネルギー分析器

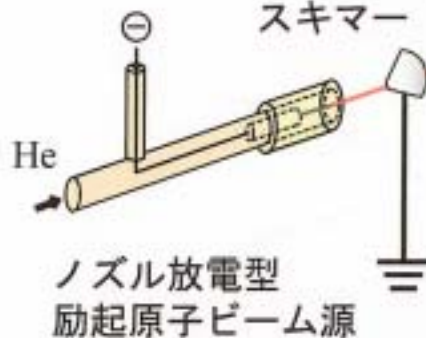


試料

衝突室

クエンチランプ

偏向板



電子エネルギー

飛行時間

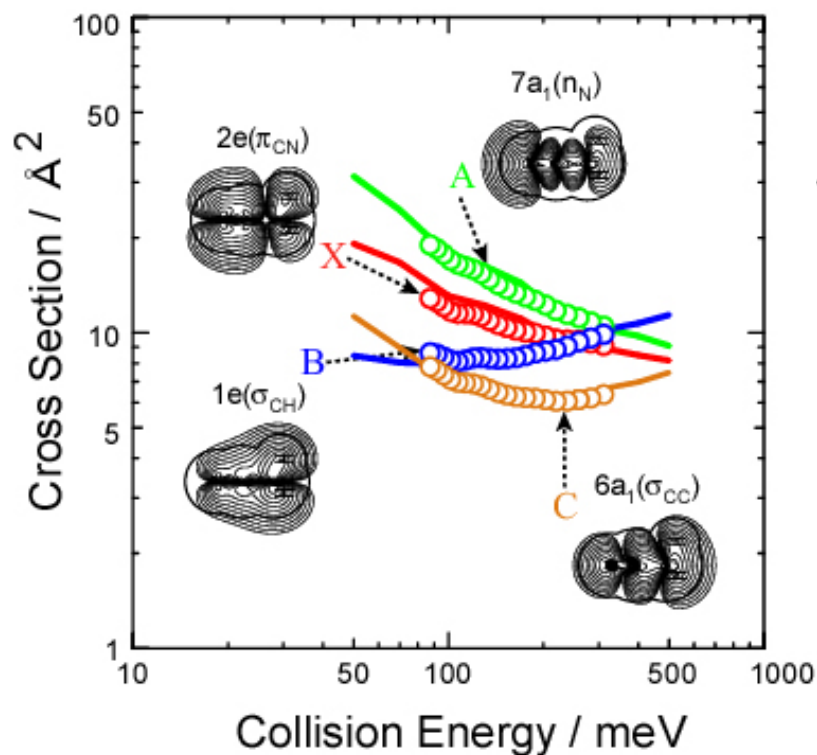
2パラメーター対応  
MCS



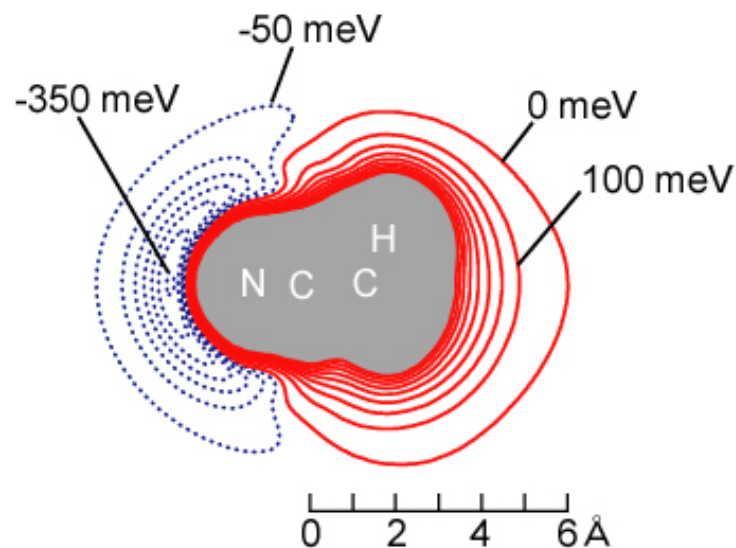


# CH<sub>3</sub>CN分子のCEDPICSと 相互作用ポテンシャル

He\*(2<sup>3</sup>S)+CH<sub>3</sub>CN CEDPICS



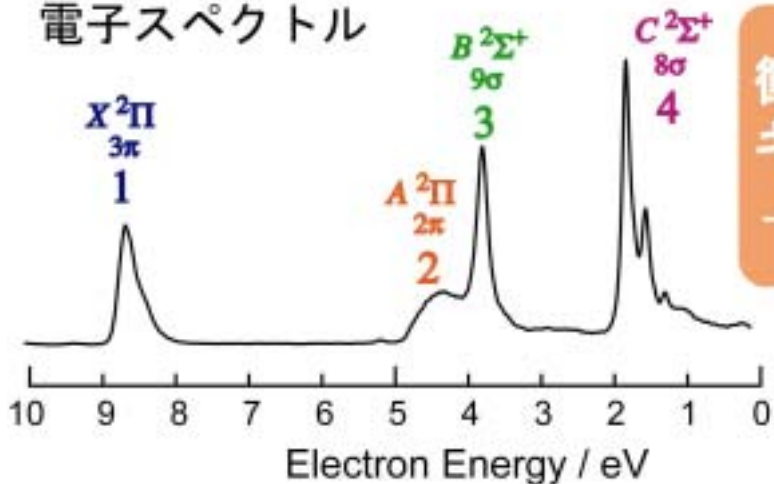
Interaction potential energy of He\*(2<sup>3</sup>S)+CH<sub>3</sub>CN



# OCS分子の衝突イオン化

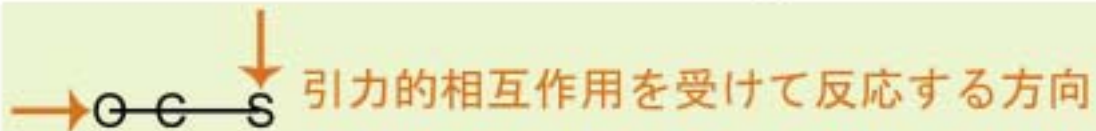
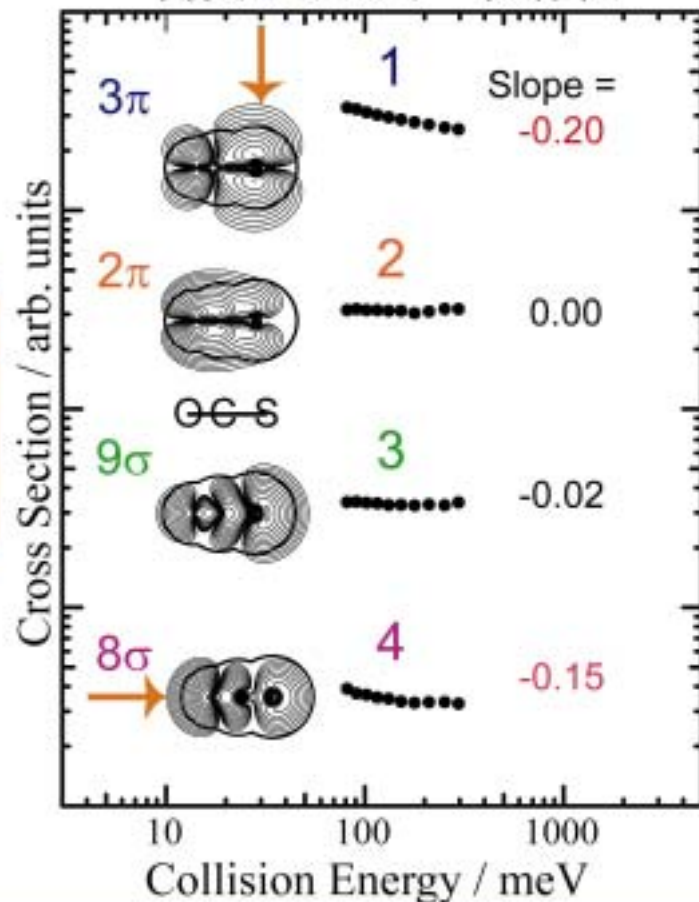
## OCS近傍での反応の立体異方性

He\*(2<sup>3</sup>S) ペニングイオン化  
電子スペクトル



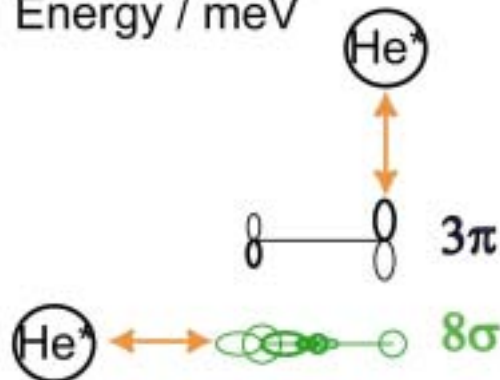
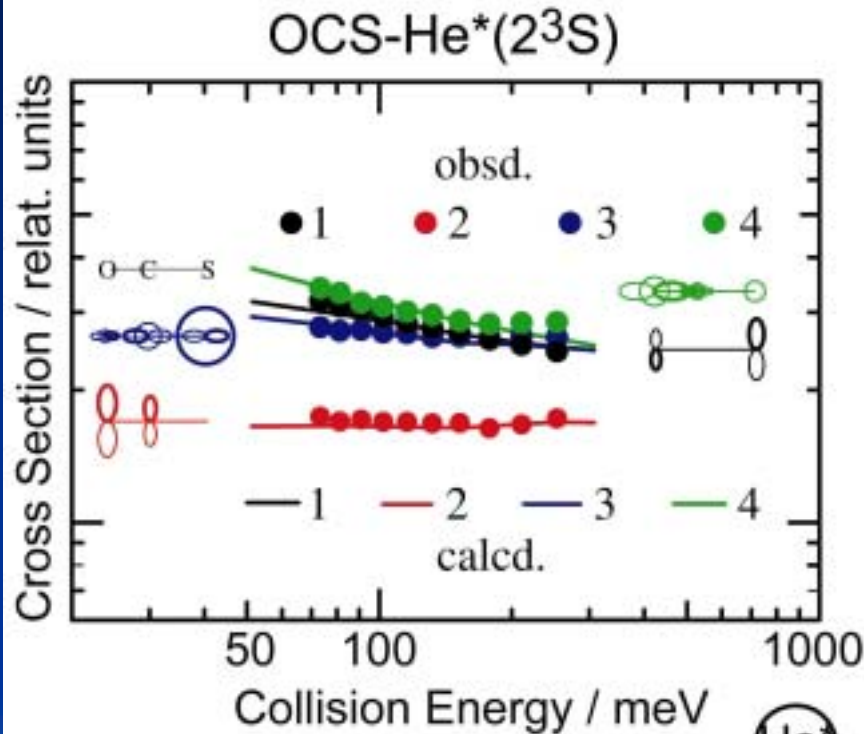
衝突エネルギー分解

部分イオン化断面積の  
衝突エネルギー依存性

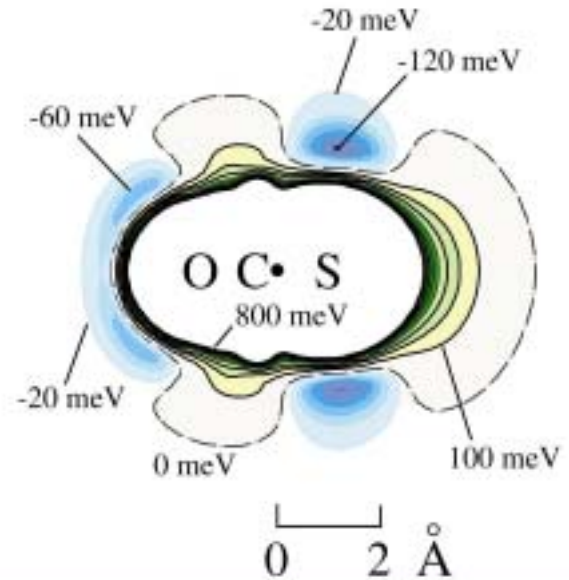


# OCS分子の周りのポテンシャル

## 実験と計算の比較



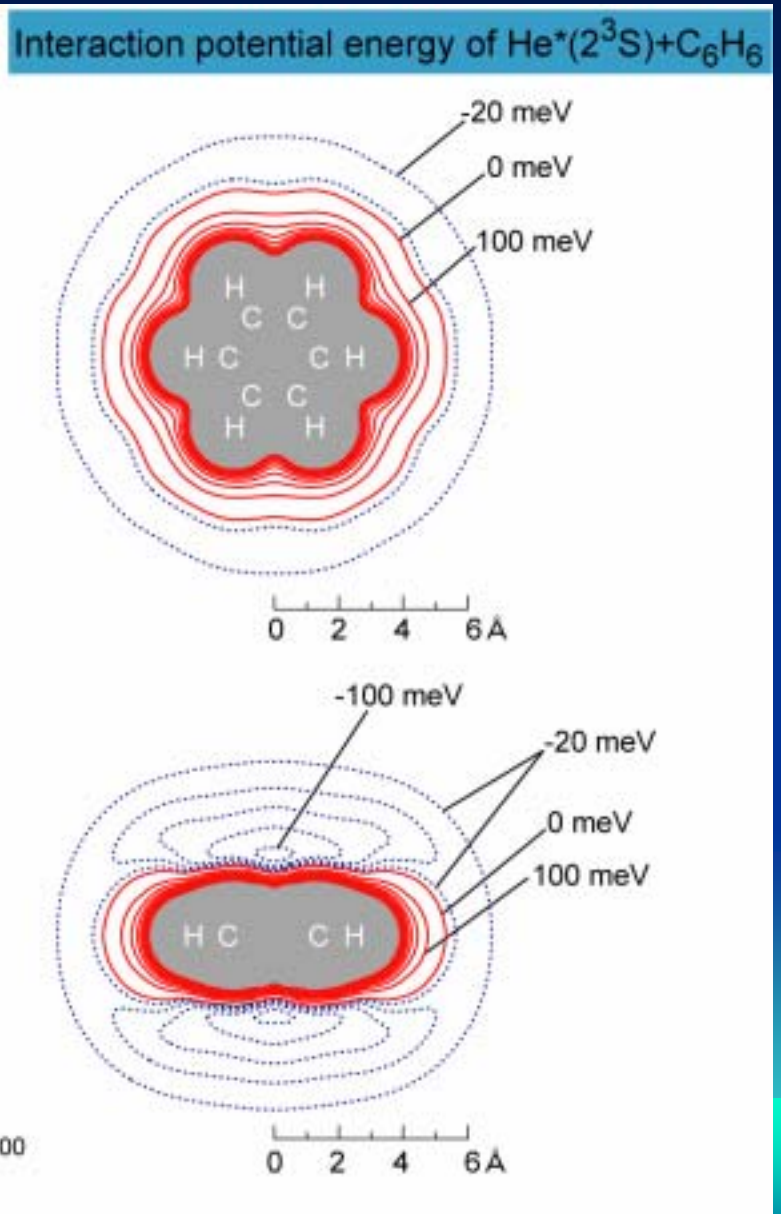
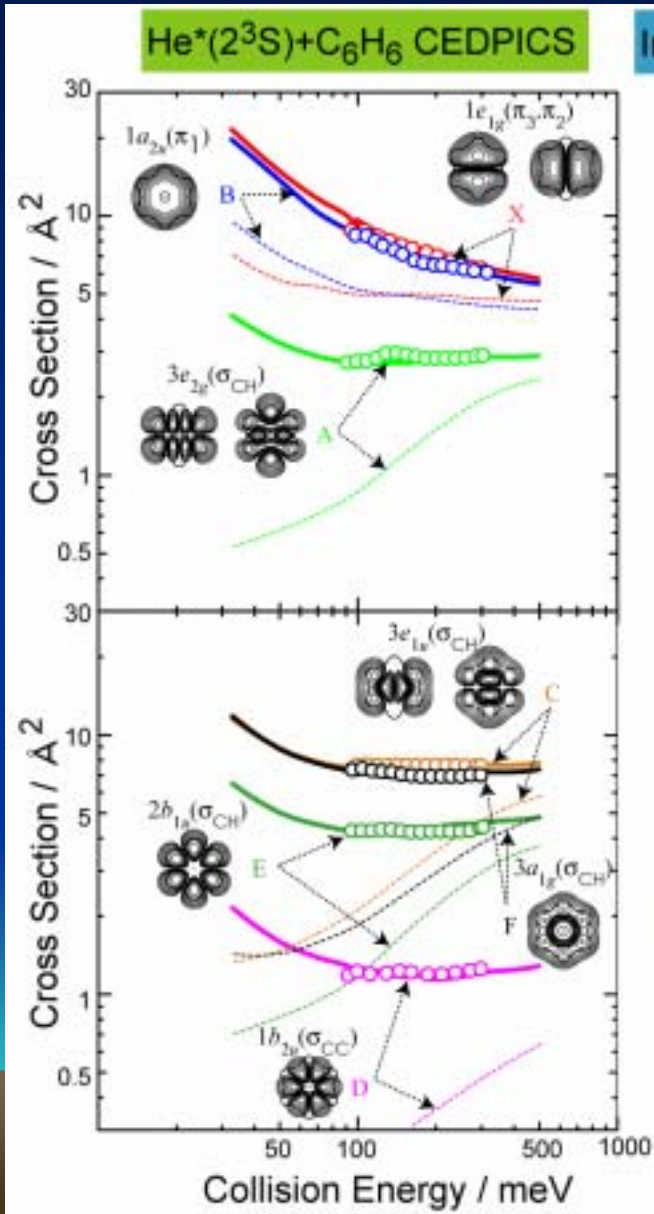
## OCS-He\*(2<sup>3</sup>S)ポテンシャル面



C=S軸の垂直方向とC=O軸の延長方向で引力的相互作用がはたらいて反応分岐比が大きく変化している

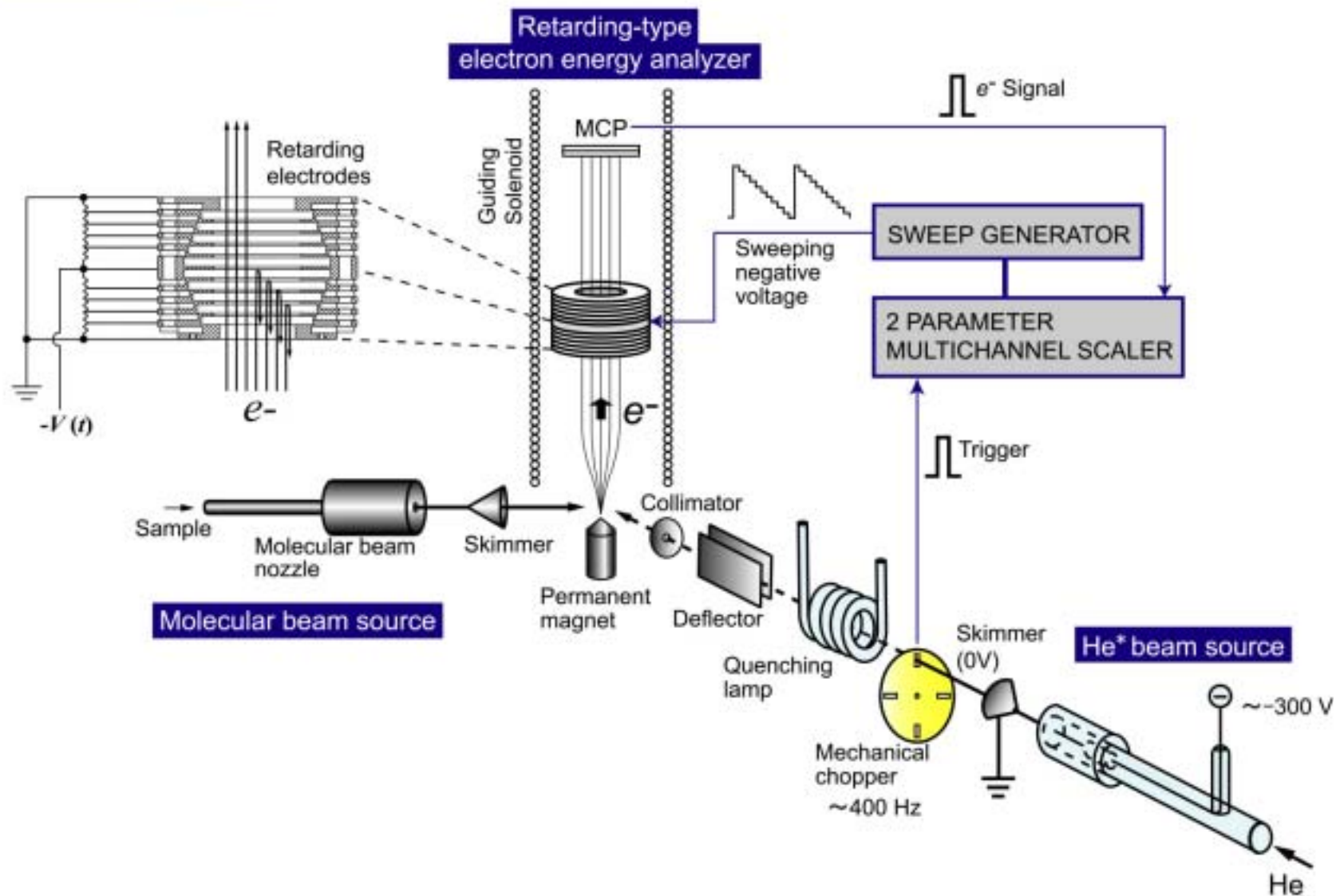


# ベンゼン分子の周りのポテンシャル



# 高感度交差分子線衝突電子分光裝置

## Experimental setup



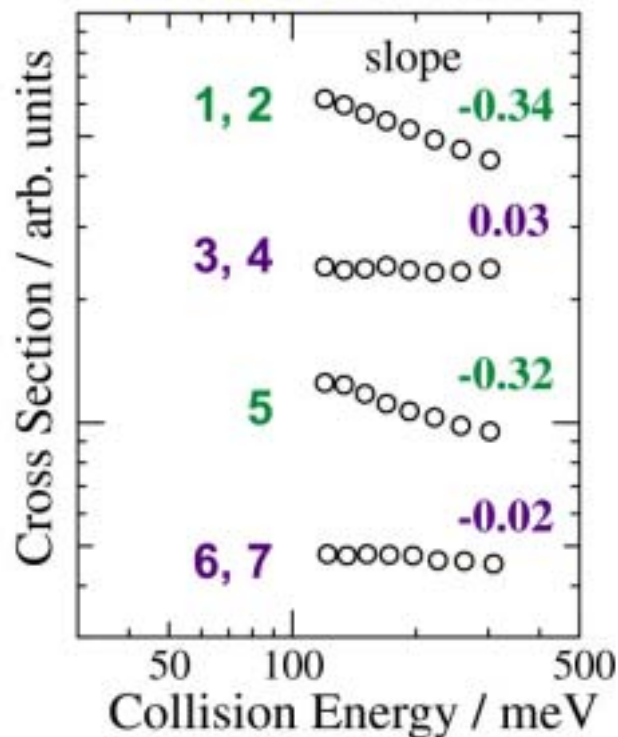
# ベンゼンの衝突イオン化: ビーム条件依存性

● **C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

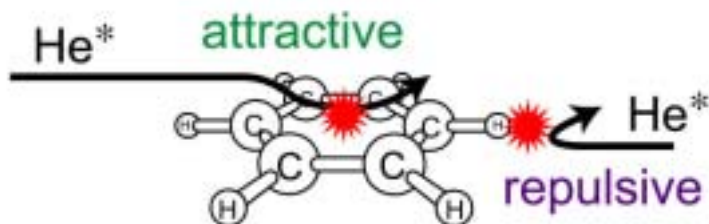
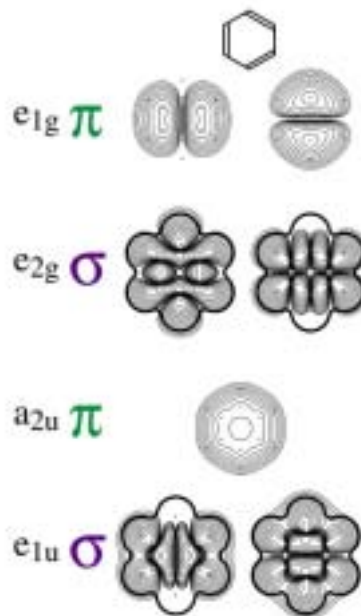
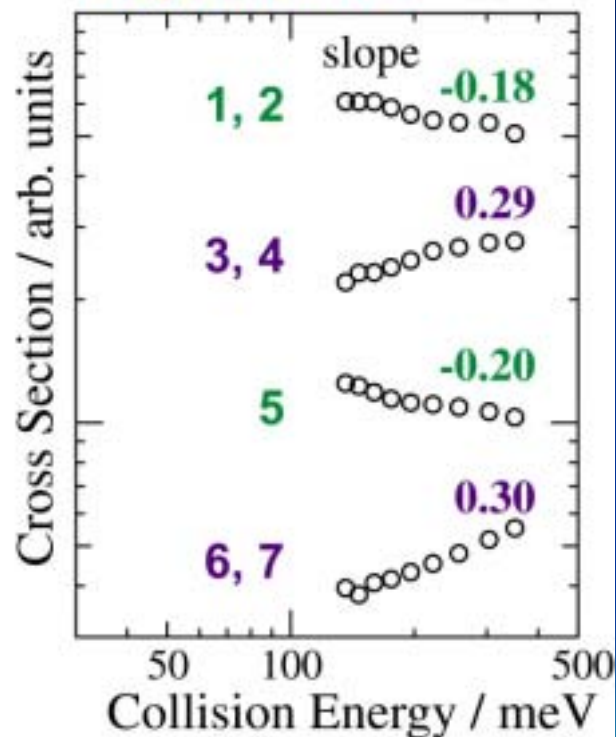
*Collision Energy Dependence of Partial Ionization Cross Sections*

**CEDPICS**

**Effusive beam**



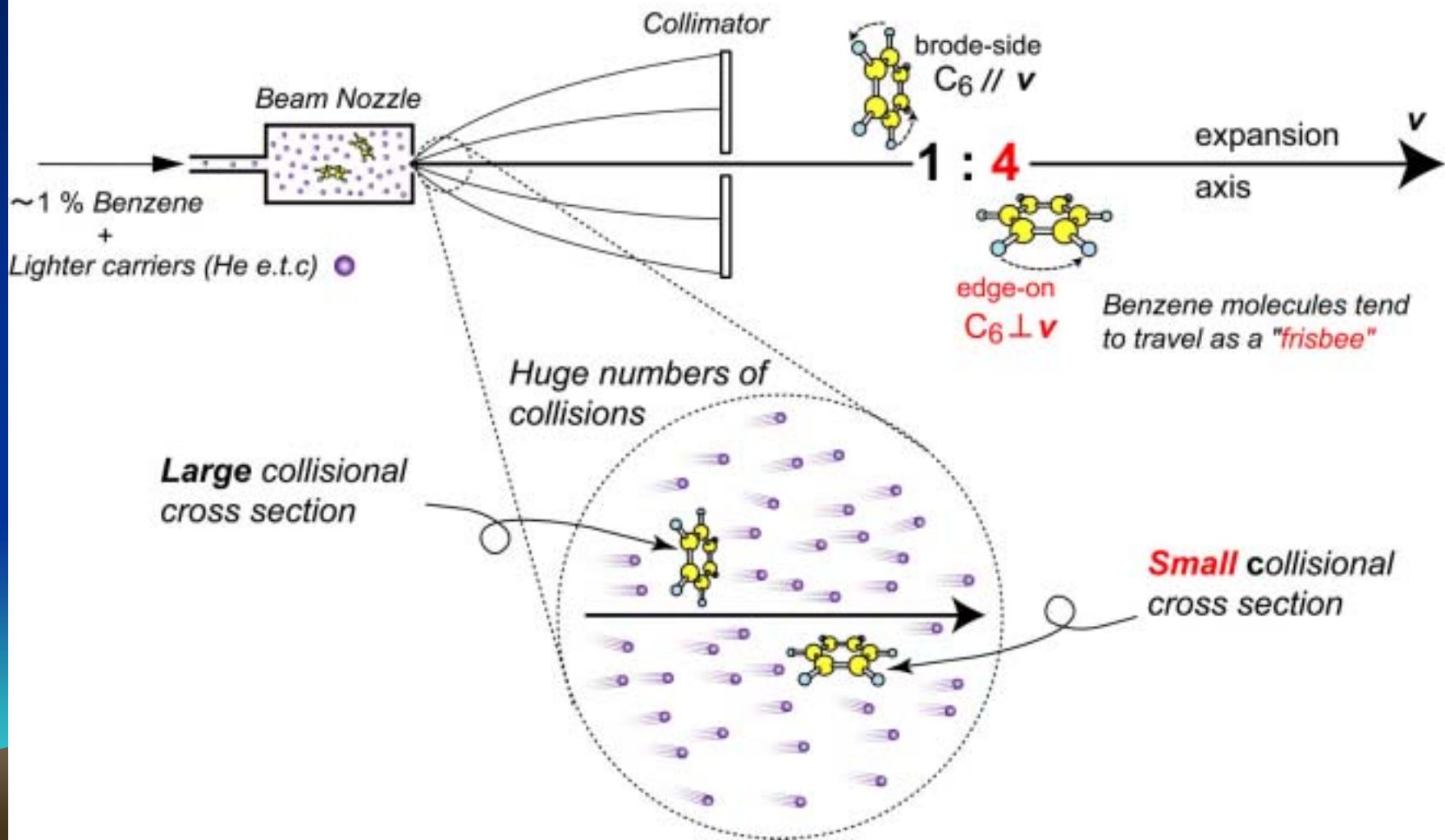
**Supersonic beam**



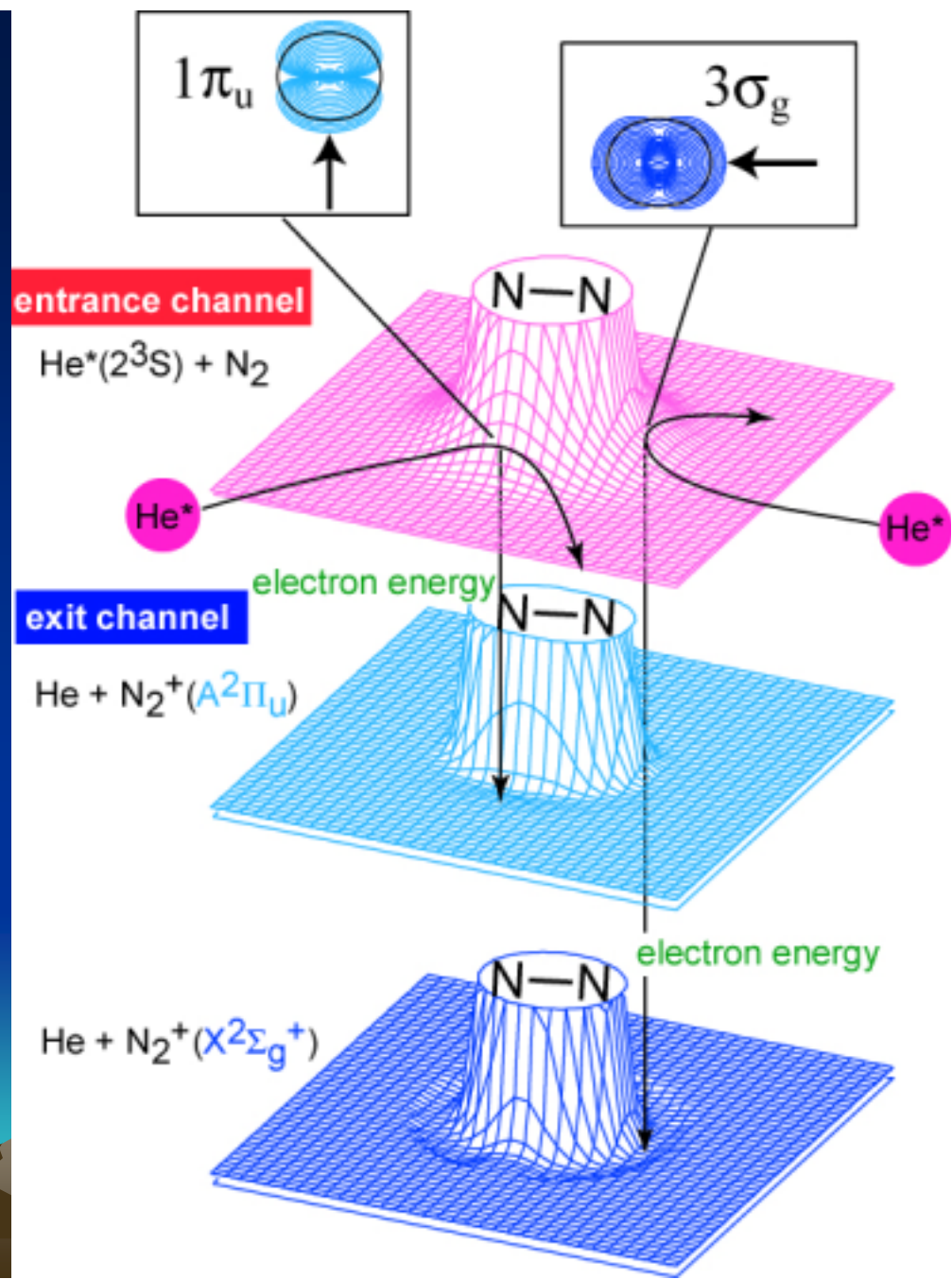
# 超音速分子線：Frisbee效果

## Collisional orientation of a benzene ring in seeded supersonic expansions

F. Pirani et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 5035 (2001), J. Chem. Phys. **119**, 265 (2003).



# 衝突イオン化過程の 理論解析





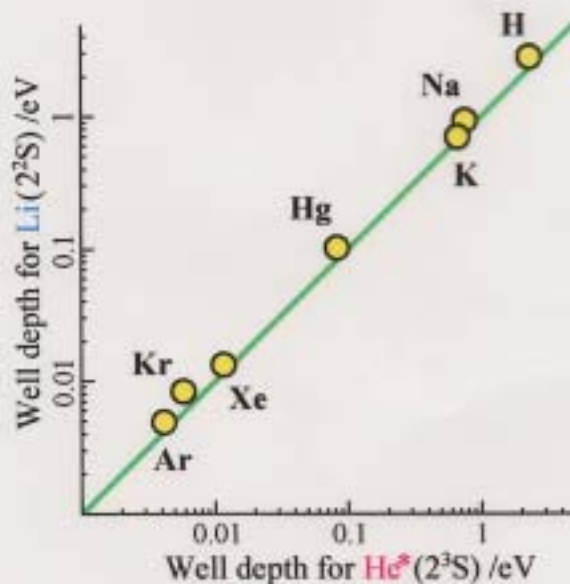
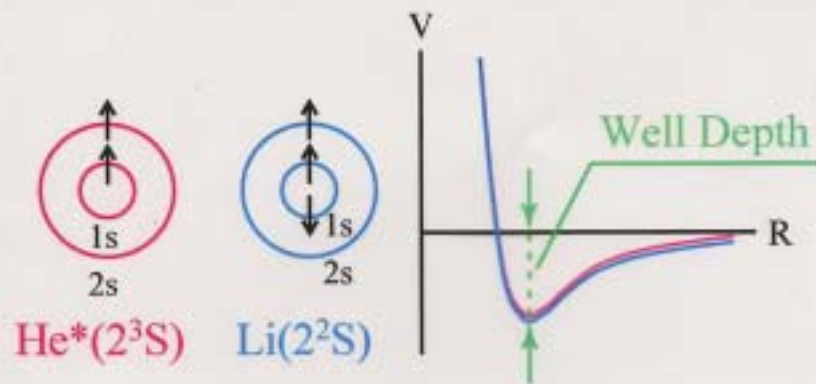
# 反応系(入口)のポテンシャル

高励起状態の困難回避:  
Li モデルポテンシャル

最適化法の開発:

1. Legendre展開補正法
2. 重なり積分補正法

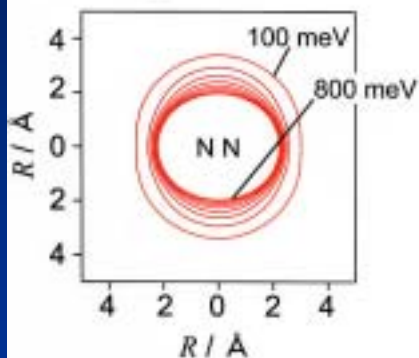
Similarity between  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  and  $\text{Li}(2^2\text{S})$



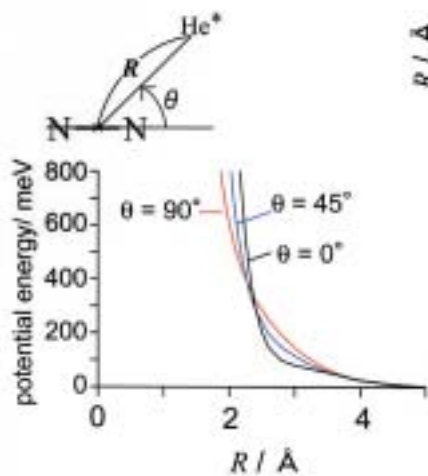
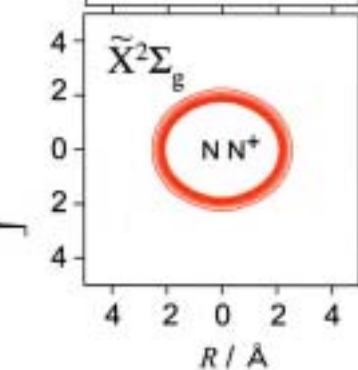
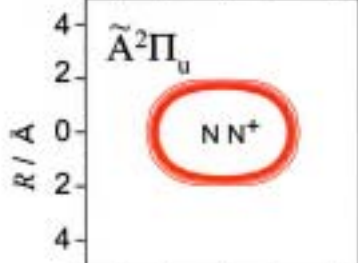
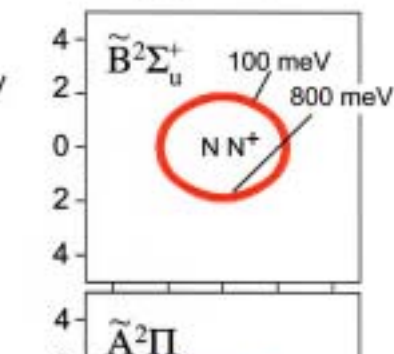
# 相互作用ポテンシャルと古典トラジェクトリ計算

## 相互作用ポテンシャル

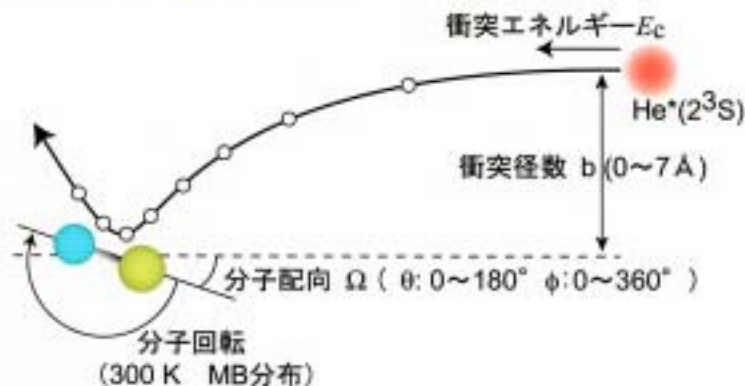
entrance channel  
(N<sub>2</sub> + He\*)



exit channel  
(N<sub>2</sub><sup>+</sup> + He)



## 古典トラジェクトリ計算



微小時間 $dt$ 内でのイオン状態 $i$ への遷移確率:

$$P_{b,\Omega}^{(i)}(t)dt = S_{b,\Omega}(t)W^{(i)}(t)dt$$

He\*の生き残り確率:  $S_{b,\Omega}(t) = 1 - \int_{-\infty}^t P_{b,\Omega}^{(i)}(t')dt$

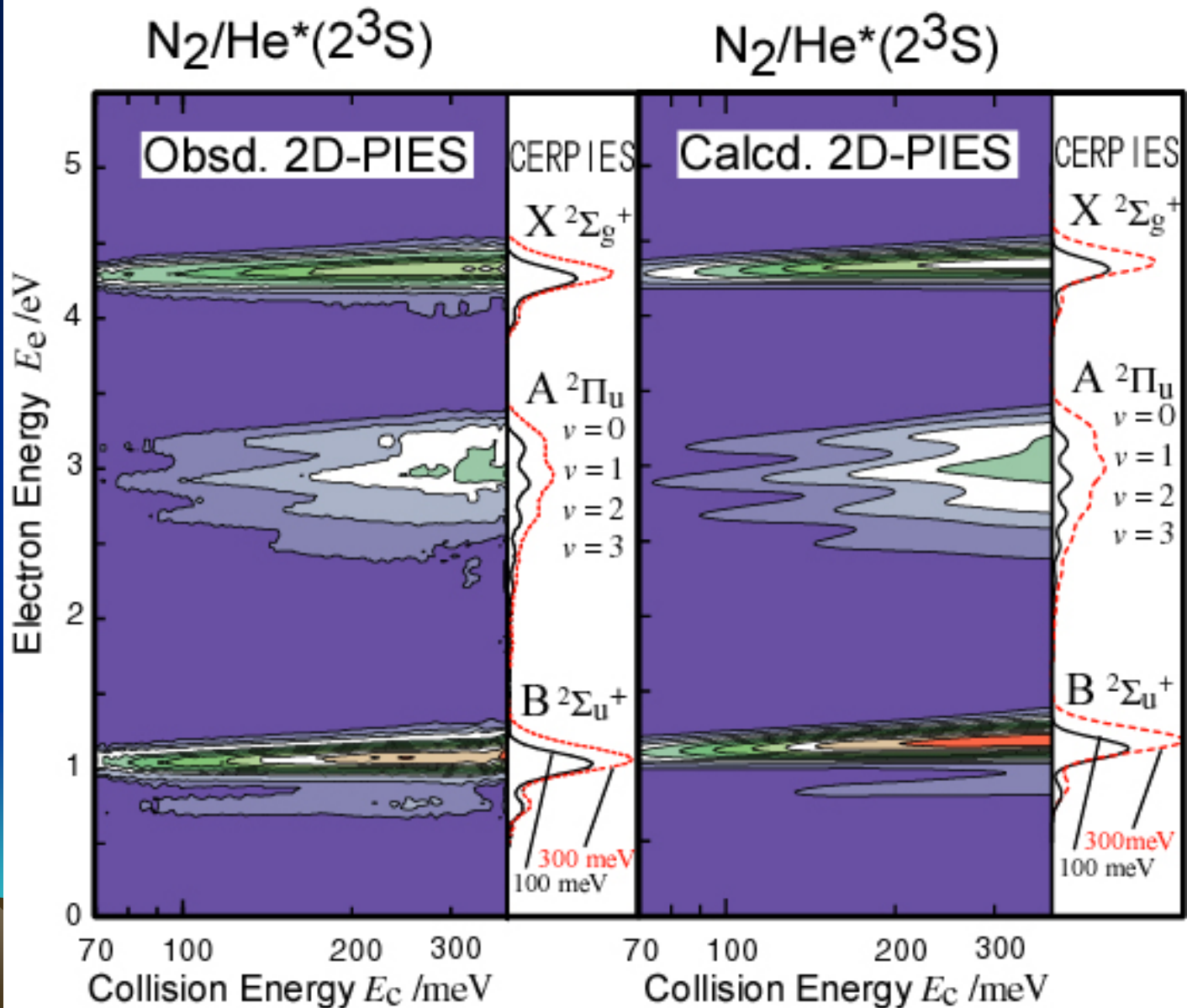
単位時間当たりのイオン状態 $i$ への遷移確率:

$$W^{(i)} = k^{(i)} | \langle \phi_{He^{iS}} | \phi_{M_i} \rangle |^2$$

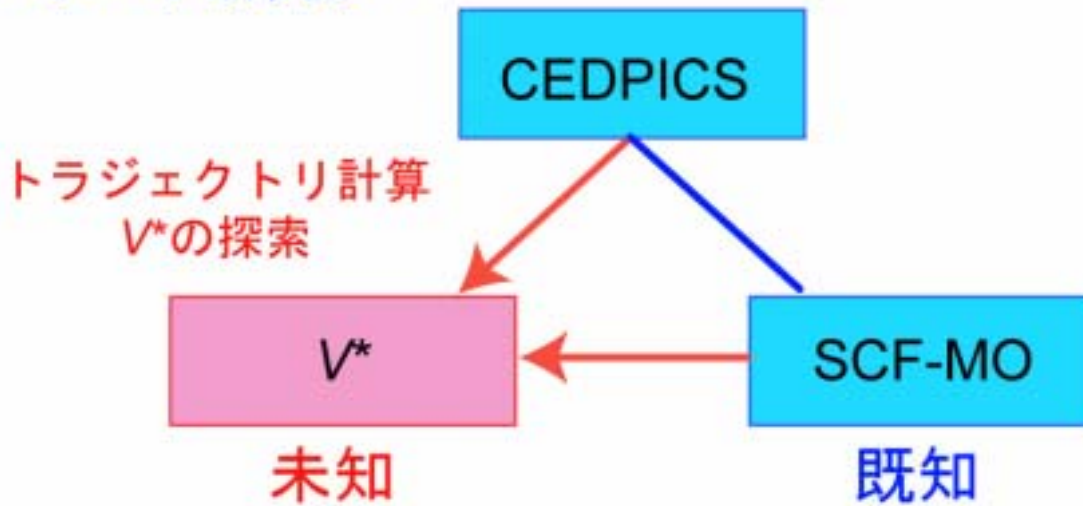
部分遷移確率:  $P_{b,\Omega}^{(i)} = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{b,\Omega}^{(i)}(t)dt$

部分イオン化断面積:  $\sigma^{(i)}(E_c) = \int 2\pi b P^{(i)}(b)db$

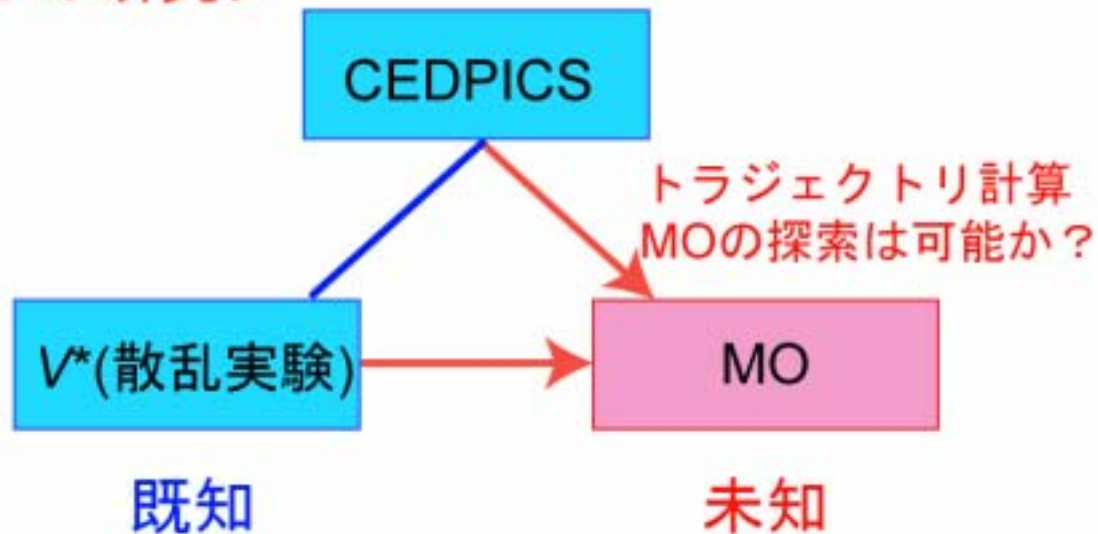
# 2D-PIESの実験と計算の比較



## <V\*の研究>

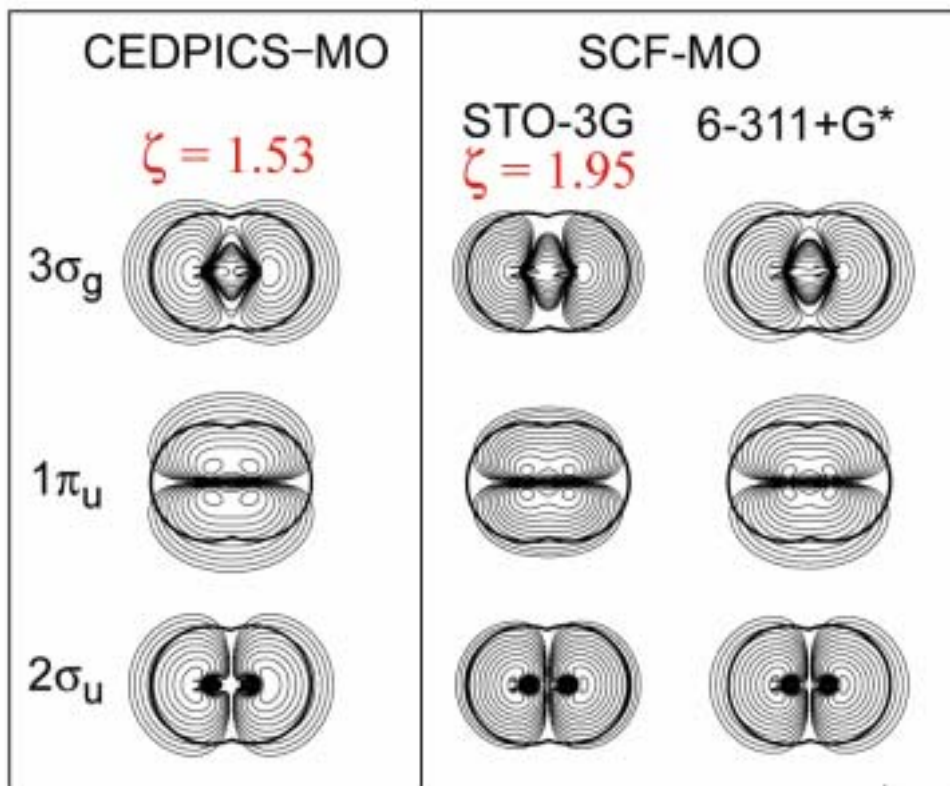
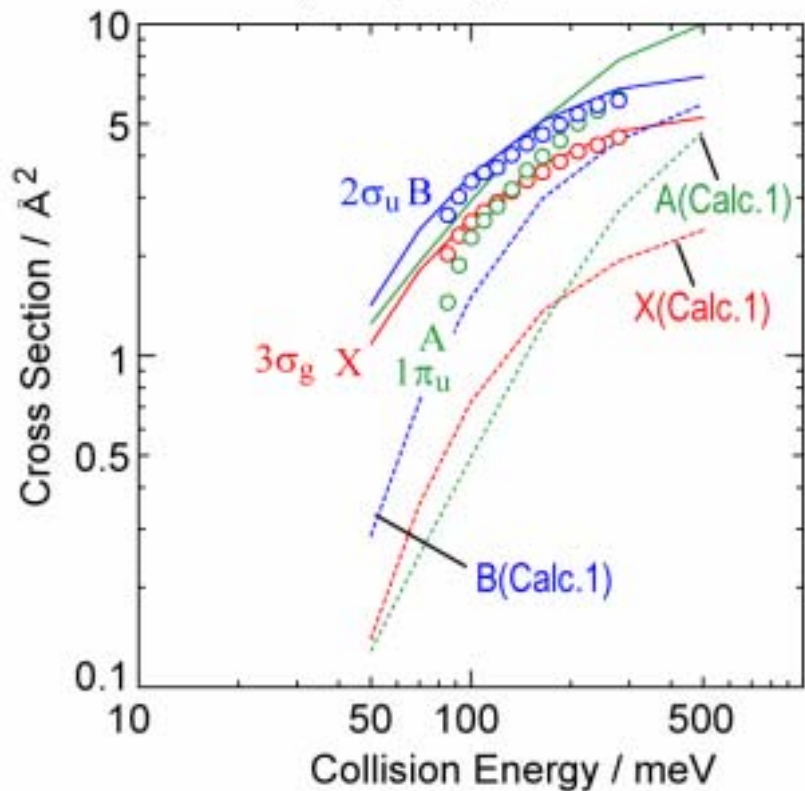


## <MOの研究>

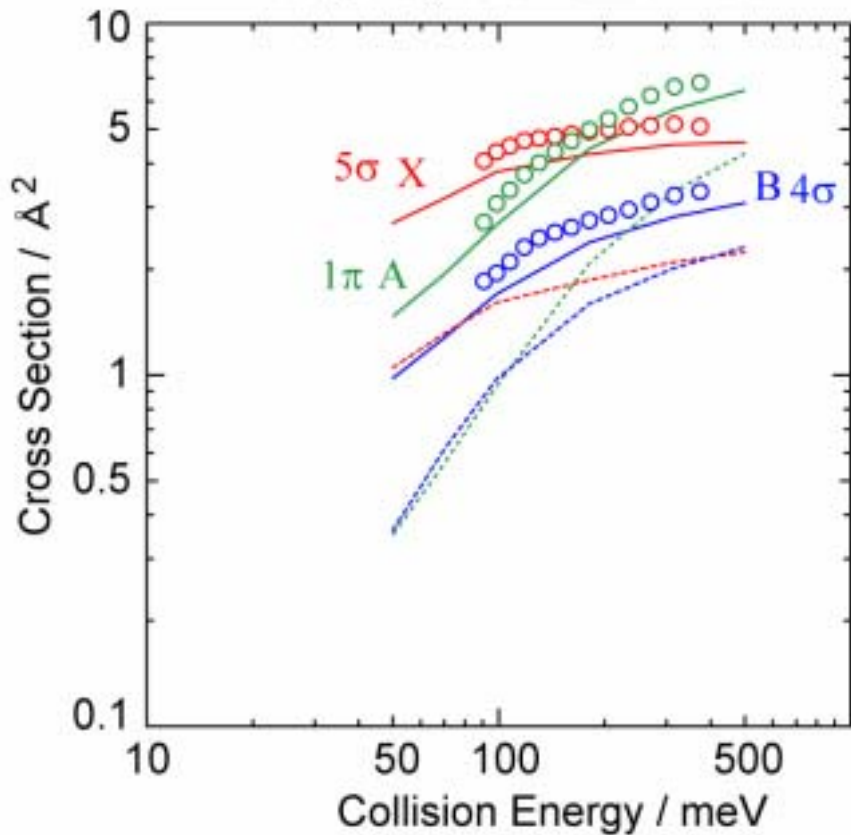


ex. 微分散乱断面積 ( $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}_2$ )

# He\*(2<sup>3</sup>S)+N<sub>2</sub> CEDPICS



# He\*(2<sup>3</sup>S)+CO CEDPICS



○: 実験結果

X ○ A ○ B ○

Calc.1: STO-3GのMO

Calc.2: 最適化されたMO

X - - - - -

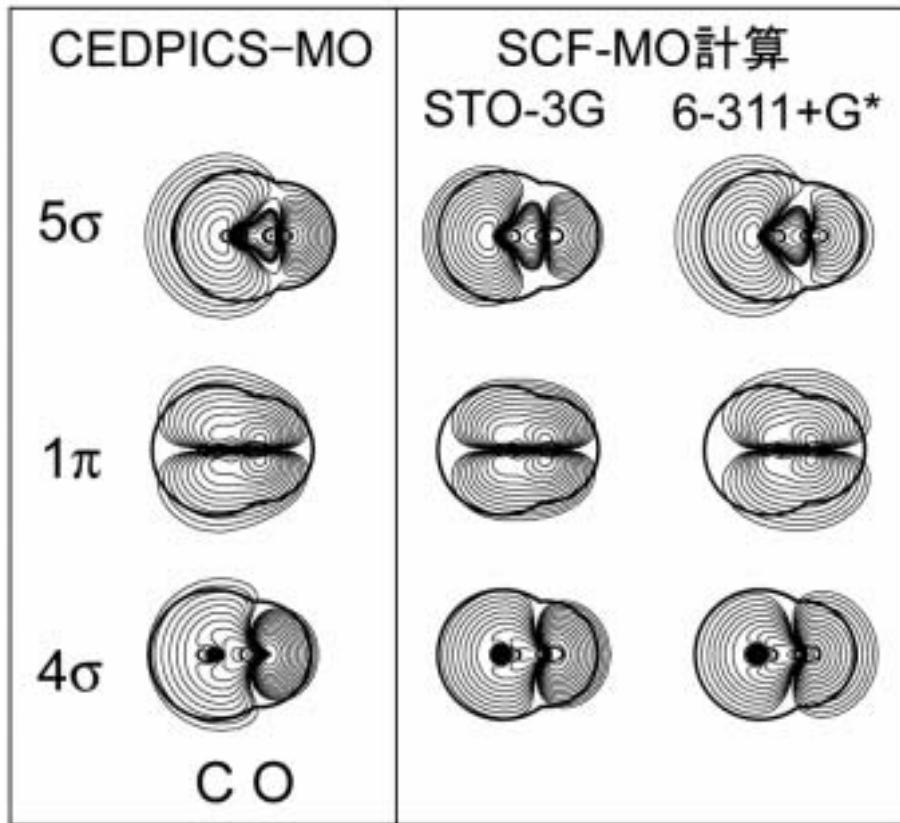
X ————

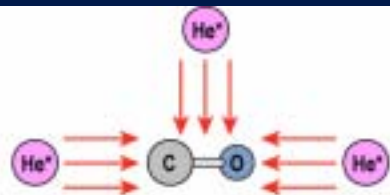
A - - - - -

A ————

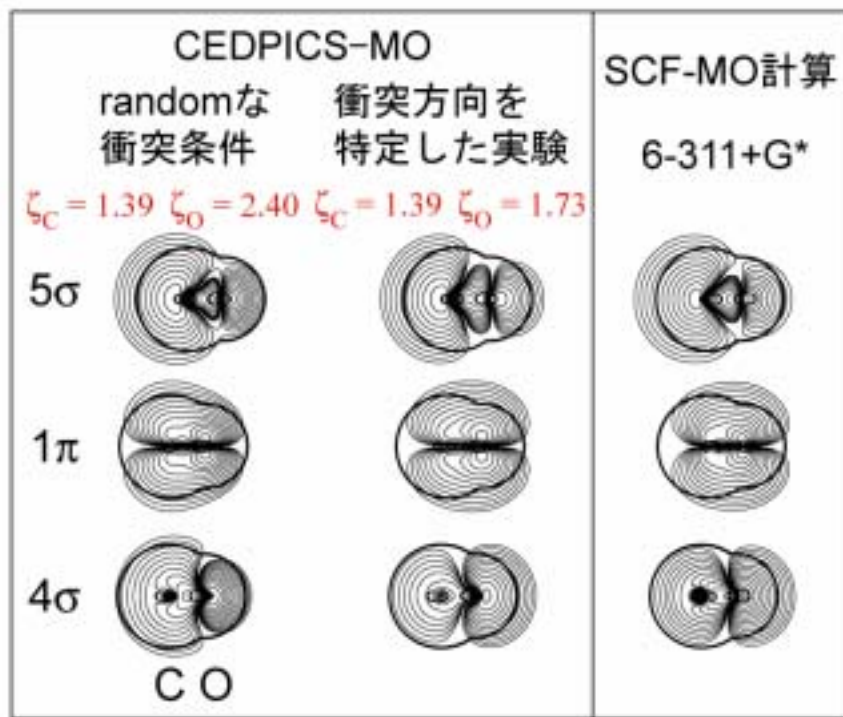
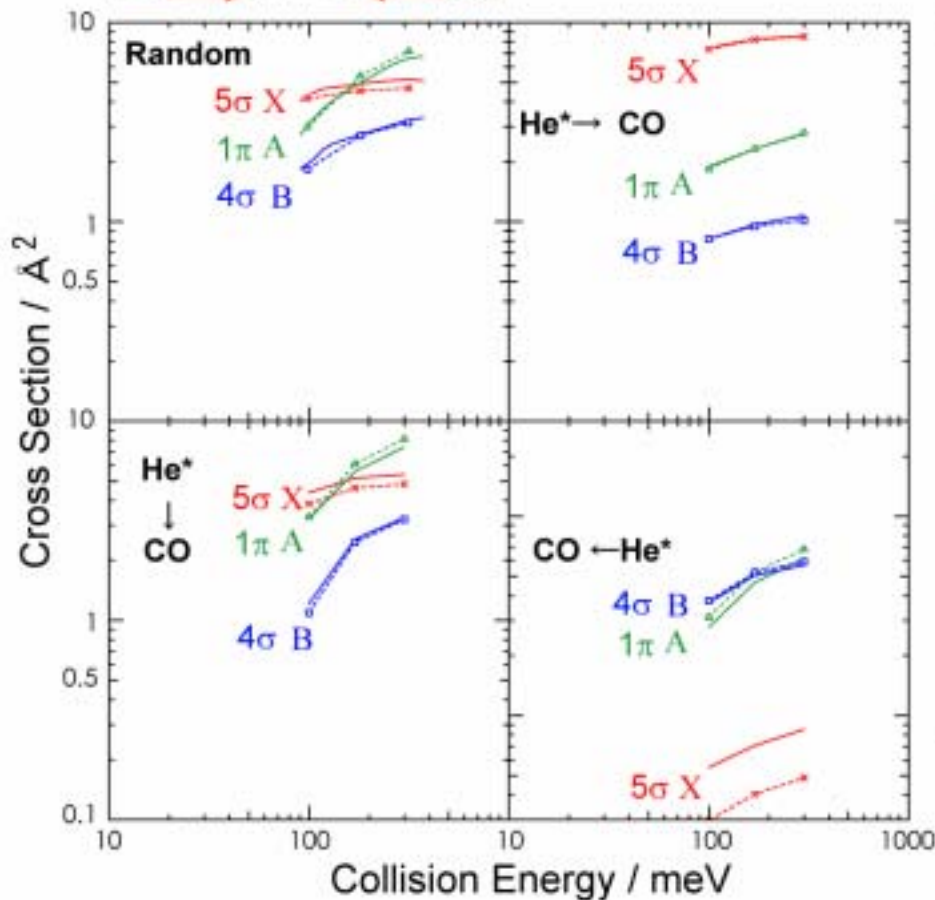
B - - - - -

B ————





実線: 仮想の実験結果  
 破線: STO-3G MOの最適化を行った計算結果



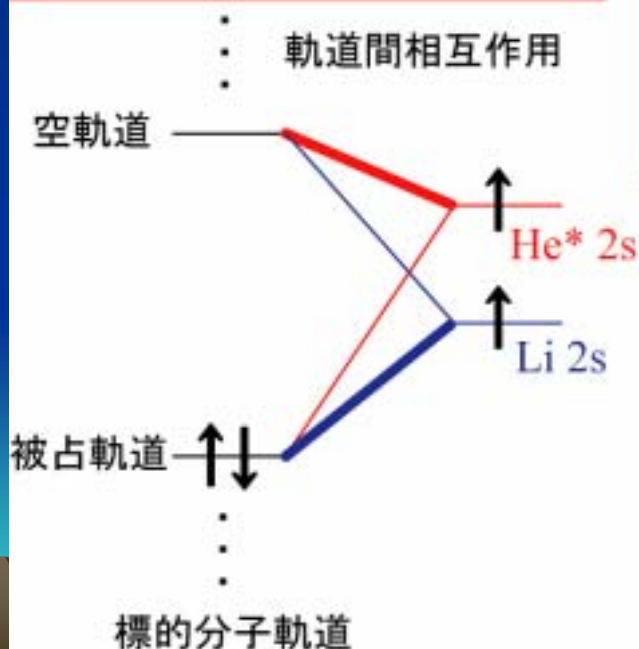
## 計算モデル

相互作用ポテンシャル  $V^*$

重なり積分補正

$$V^* = V_{Li} - \sum_i C_i |\langle \phi_i | \chi_s \rangle|^2$$

$$\chi_s = (\zeta^3/\pi)^{1/2} \exp(-\zeta r)$$



イオン化幅

$$W^{(i)} = k^{(i)} |\langle \chi_{1s} | \varphi^{(i)} \rangle|^2$$

MO

$$\varphi^{(i)} = \sum_p^M C_{ip} \chi_p$$

AO

$$\chi_p^{\text{STO}}(\zeta, r) \sim \sum_k d_{pk} g_k^{\text{GTO}}(\alpha_k, r)$$

計算CEDPICSが実測CEDPICSを良く再現するよう  $C_{ip}$  と  $\zeta_{2s,2p}$  を調節



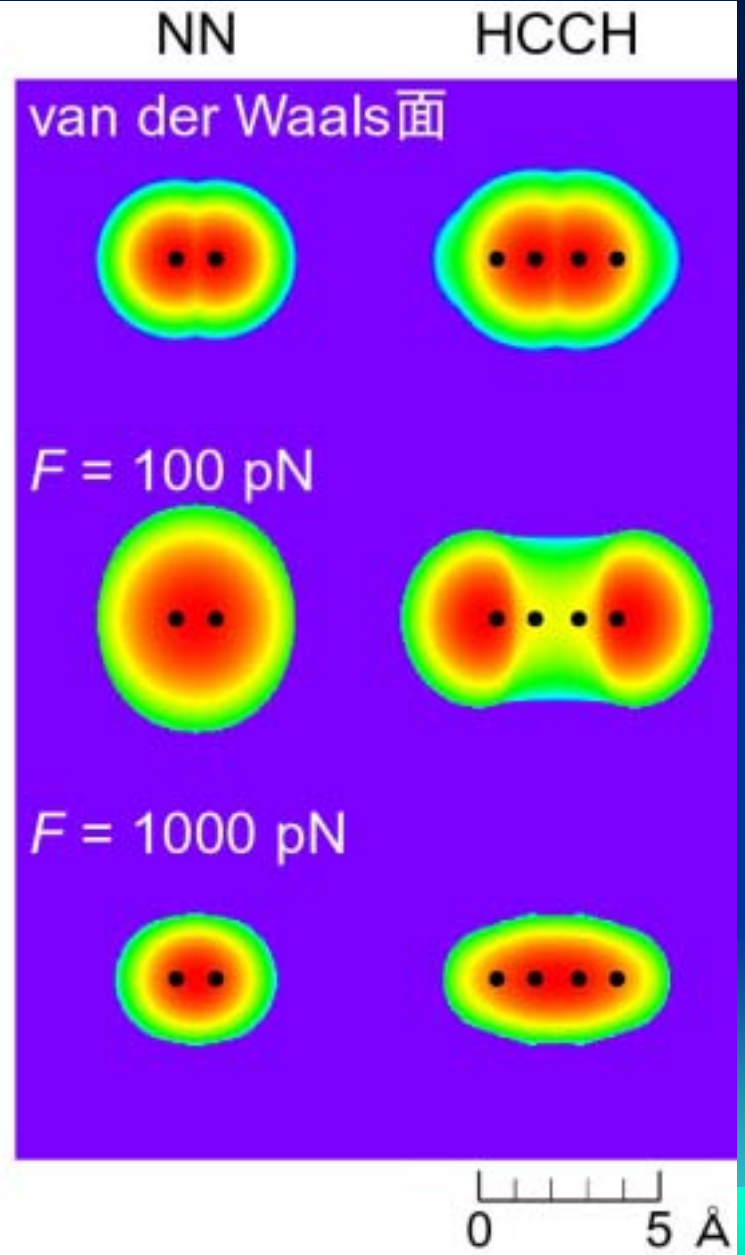
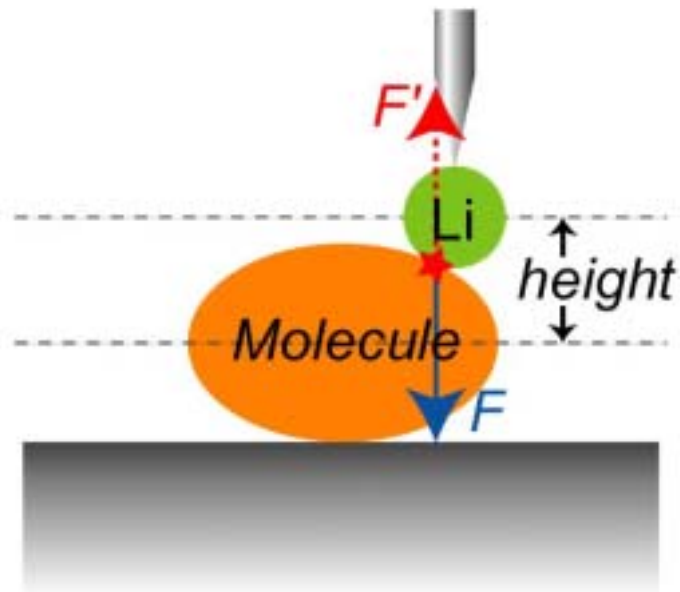
# 単原子接触で見る分子の外形

- 分子ピンセットによるナノ操作
- 分子認識



# Forceによる分子表面の形

原子-分子間に働く力が釣り合う高さの像



# クラスター系の研究

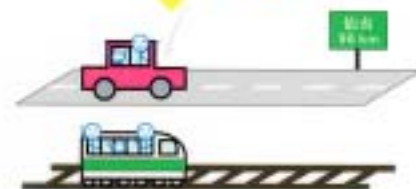
## 溶液中の反応

- ・ 熱力学的・統計的に  
起こりやすいルートでのみ進行
- ・ 活性の高い中間状態不可

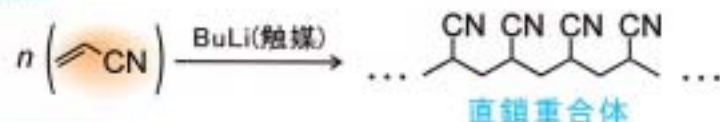


## 真空中の反応

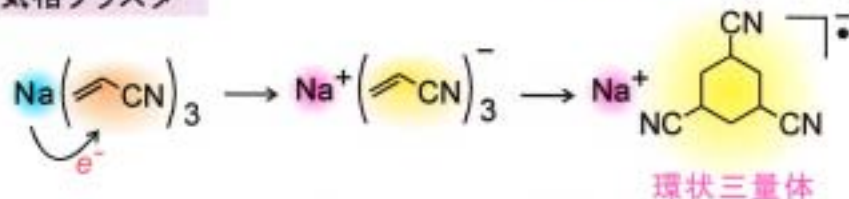
- ・ 条件の微視的規制可能  
(接触部位  
分子数 など)
- ・ 活性の高い中間状態可能



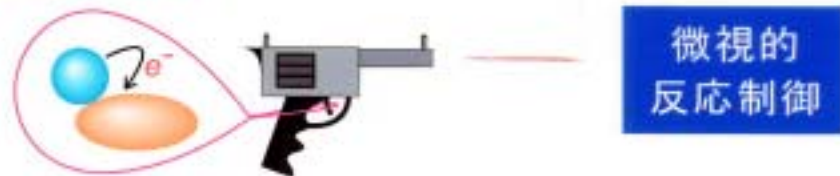
## 溶液中



## 気相クラスター

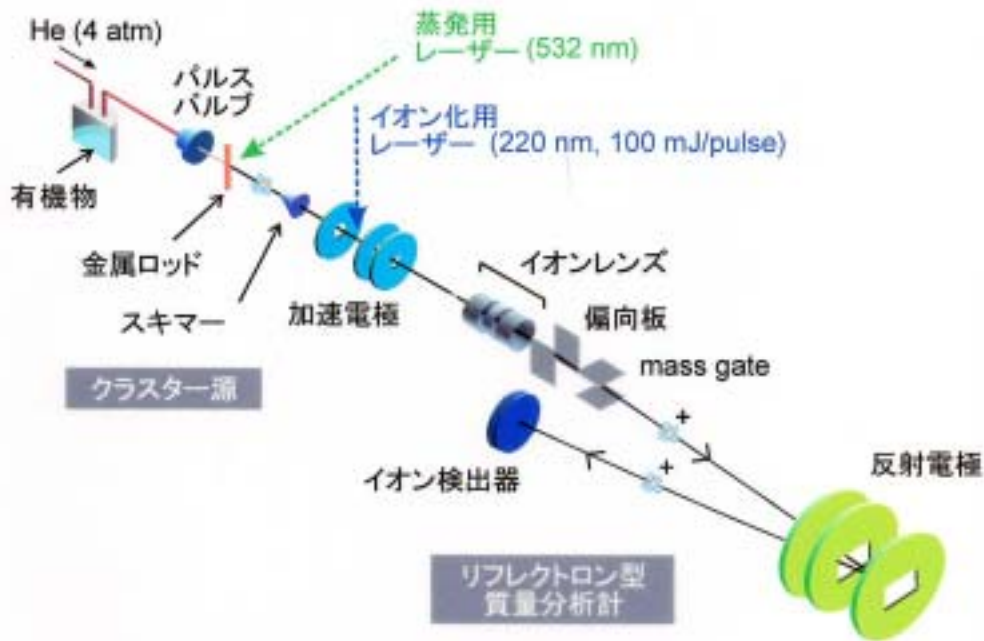


## 単一原子接触

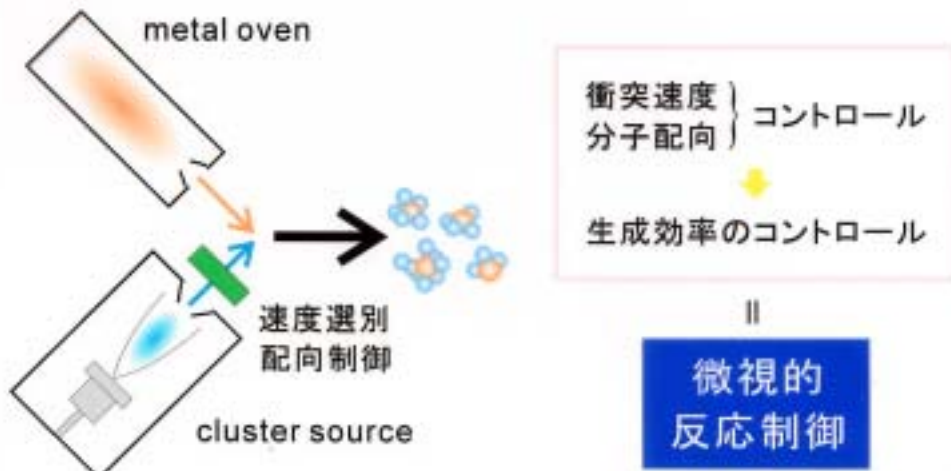


# クラスター 反応分析装置

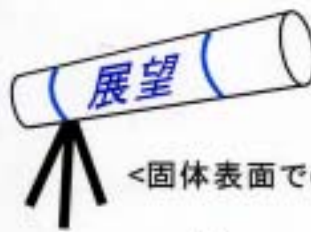
## クラスター反応分析装置



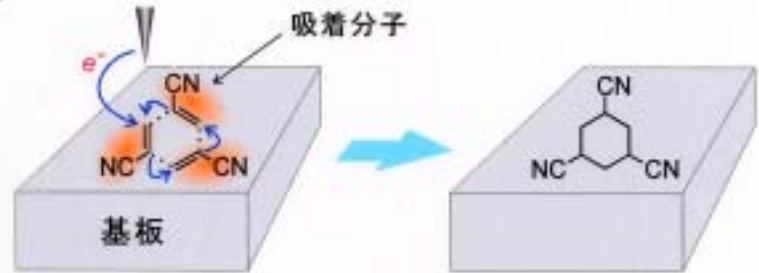
## 交差分子線を用いたクラスター生成源



# 単原子接触による 反応制御



<固体表面での反応>



ベンゼン誘導體: 可視領域の吸収



原子ペン



# 結合系の研究

- 分子内ポテンシャル
- 振電相互作用
- 核の運動と電子の運動との強相関



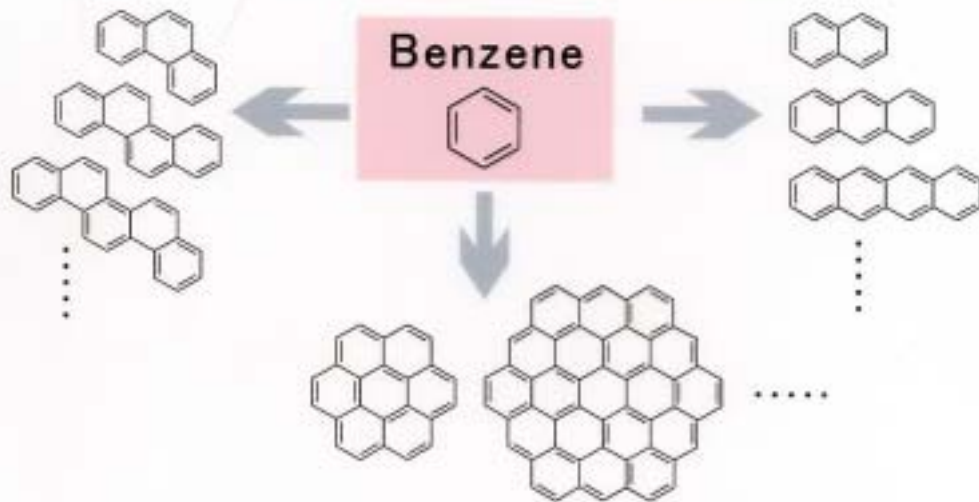
# 多環芳香族炭化水素 (PAH)

## 電子共役系 の 電子状態と分子振動

### PAHの電子状態と分子振動

PAH: 多環芳香族炭化水素  
ベンゼン環が多数連なった形

構造の特性を生かした  
単純なモデルでの計算は可能か？



電子状態 → HückelMO法  
分子振動 → ?

# PAHの 分子力場モデル

## 分子力場モデル

$$2V = \sum_{ij} F_{ij} \Delta r_i \Delta r_j$$

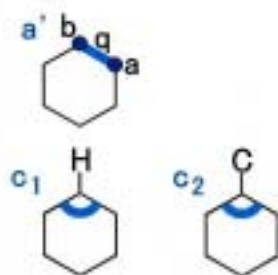
$r_i$  : 内部座標

$F_{ij}$  : 力の定数行列

### ● Wilsonのモデル (1934) ●



### ● Cyvinのモデル (1978) ●

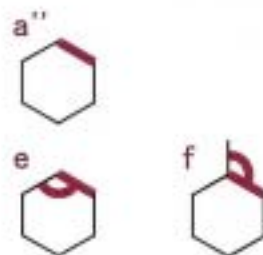


$$F_{qq} = f_1 \left[ \frac{f_2 P_q + f_3}{f_4 P_q + f_5} \right]^3$$

$P_q$  : 結合次数

$$P_q = P_{ab} = \sum_i^{occ} 2C_{ia} C_{ib}$$

### ● OhnoのMO/8モデル (1978) ●



$$F_{pq} = f_1 \delta_{pq} + f_2 P_p \delta_{pq} + f_3 \Pi_{pq}$$

$\Pi_{pq}$  : 結合間分極率

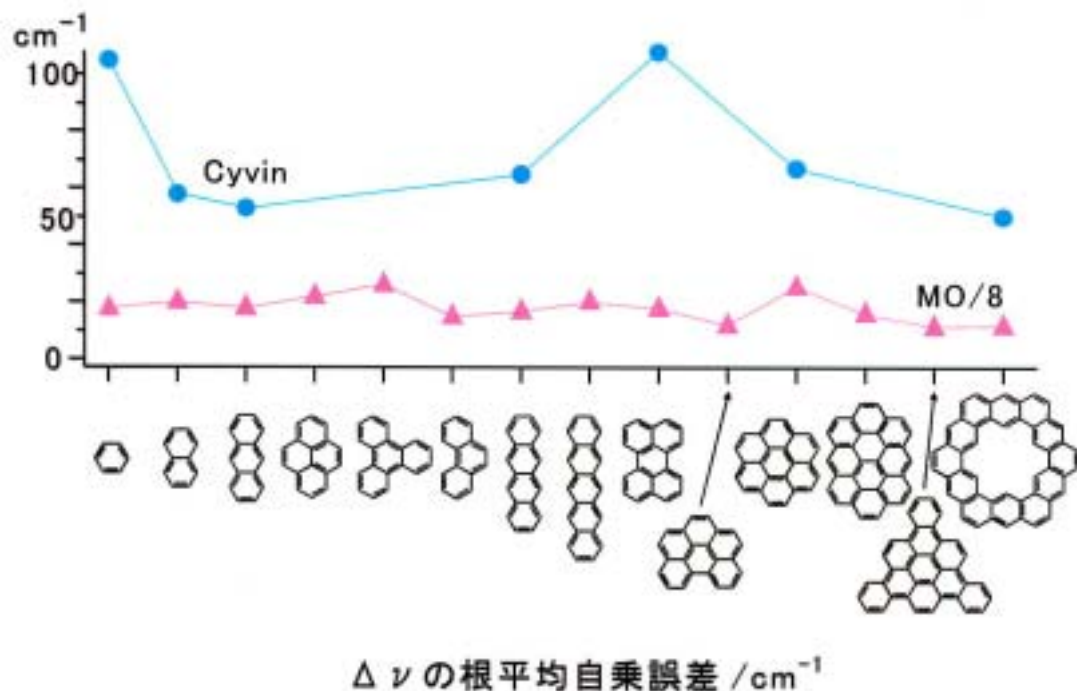
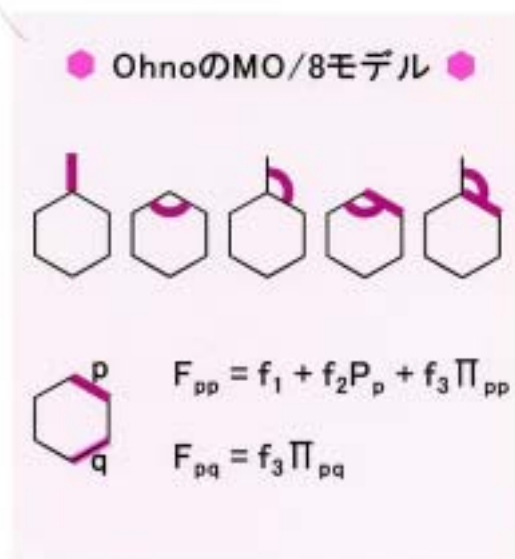
$$\Pi_{pq} = \frac{\partial P_p}{\partial \beta_q}$$



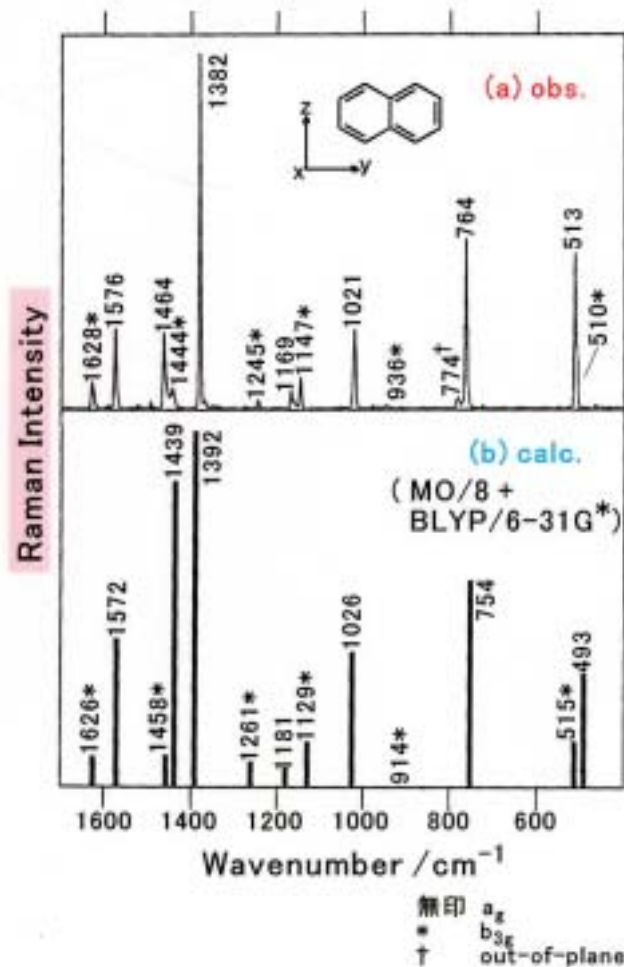
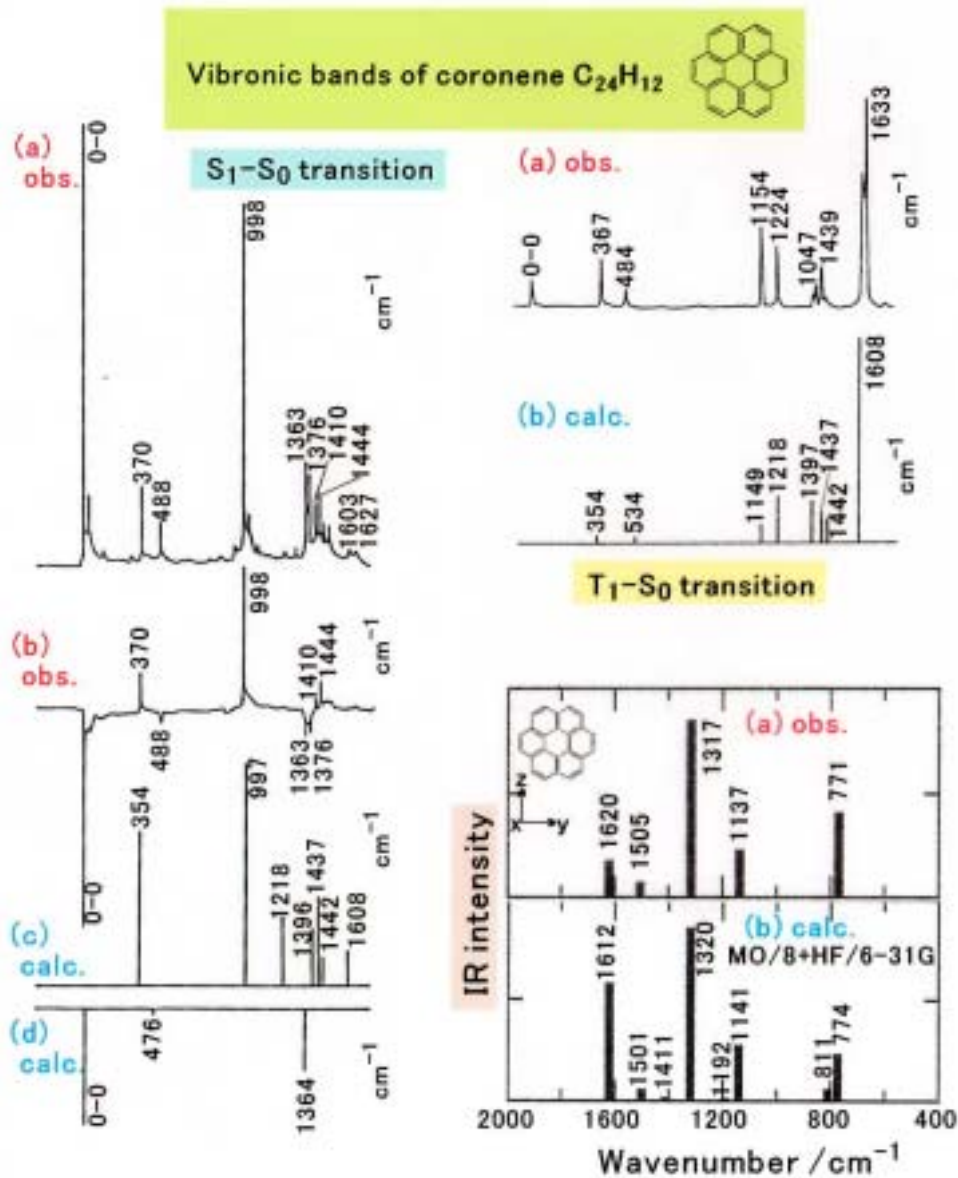
# 電子の共役効果を 考慮した分子力場 MO/8

DFT法より  
10万倍以上高速

DFT法で1年かかる  
計算が  
わずか5分で  
できる



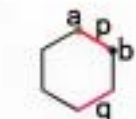
# 振電スペクトルの予測計算



# 励起状態の分子振動

## 励起状態の分子振動

MO/8モデルの励起状態への拡張



p, q : bond  
a, b : atom

CC伸縮の力の定数

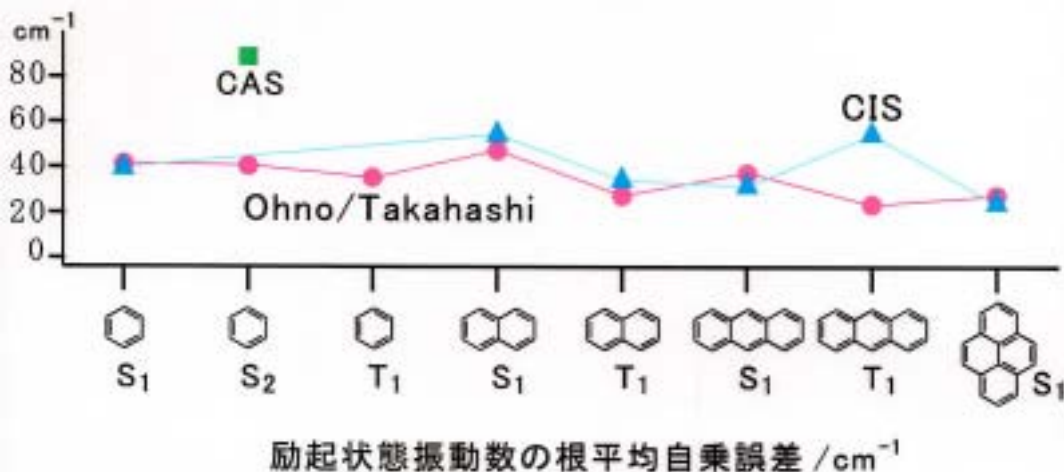
$$F_{pq} = f_1 \delta_{pq} + f_2 P_p^{\text{ex}} \delta_{pq} + f_3 \Pi_{pq}^{\text{ex}}$$

$P^{\text{ex}}$ : 励起状態の結合次数

$$P_{ab}^{\text{ex}} = \left[ \sum_l n_l^k C_{la} C_{lb} \right] C_k^2 \quad \begin{array}{l} C_{la}, C_{lb} : \text{MOの係数} \\ C_k : \text{CIの係数} \end{array}$$

$\Pi^{\text{ex}}$ : 励起状態の結合間分極率

$$\Pi_{pq}^{\text{ex}} = \eta \frac{\Delta P_p^{\text{ex}}}{\Delta \beta_q} \quad \begin{array}{l} \eta = 0.4 \sim 0.8 \text{ for benzene} \\ \eta = 1.0 \text{ for other PAH} \end{array}$$



# MO/8 model

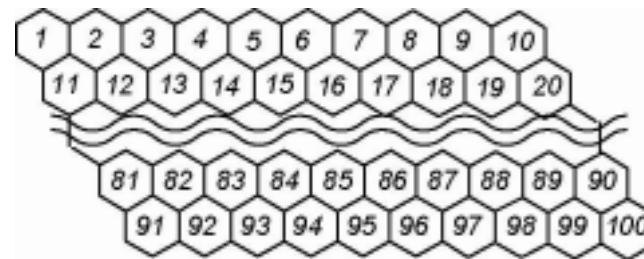
MO/8 is a special method for Carbon Networks and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH).

- \* MO/8 model is designed so that it may be applied to all hexagonal carbon networks and PAH **without modification**.
- \* MO/8 is much **faster** than **DFT** by at least a factor of  $10^5 = 100,000$  times.
- \* MO/8 uses a very simple input system based on honeycomb grids.

↓ Performance of MO/8 in comparison with DFT

	DFT	MO/8
Ground-state	15-20 cm <sup>-1</sup>	ca. 20 cm <sup>-1</sup>
<b>Ionic</b> states	10-20 cm <sup>-1</sup>	10-20 cm <sup>-1</sup>
<b>Excited</b> -states	---	ca. 30 cm <sup>-1</sup>
6 rings / <b>personal</b>	36 days	15 <b>sec</b>
50 rings / <b>personal</b>	25 <b>years</b>	2.2 hrs
50 rings / <b>super</b>	46 days	40 <b>sec</b>
100 rings / <b>super</b>	11 <b>years</b>	1 hr

↓ Honeycomb grids for rings input data



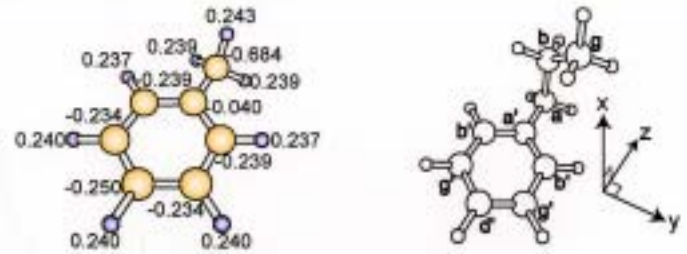
## Example

Anthracene : 1 2 3

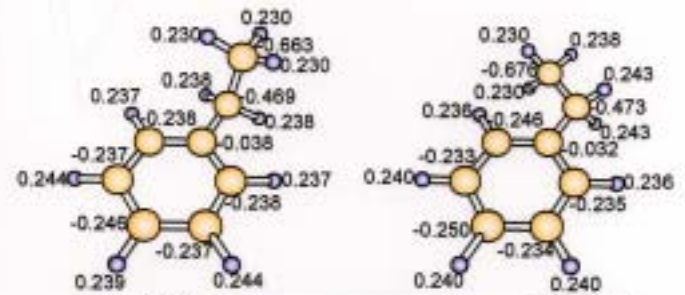
Pyrene : 1 2 11 12

# ベンゼン置換体の 低波数Ramanバンドの 強度異常

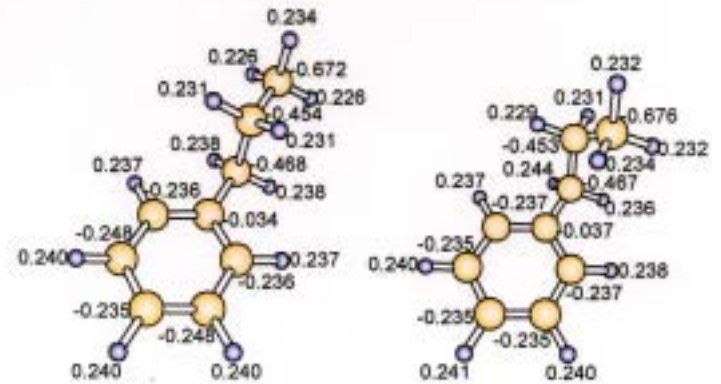
分振動に伴う  
- 相互作用による  
巨大な分極率変化



トルエン(TL)



エチルベンゼン(EB)

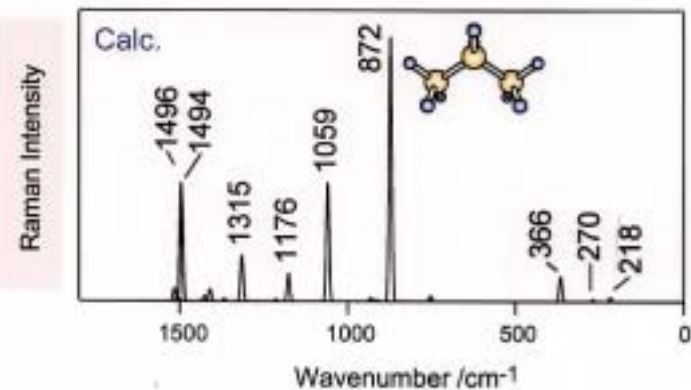
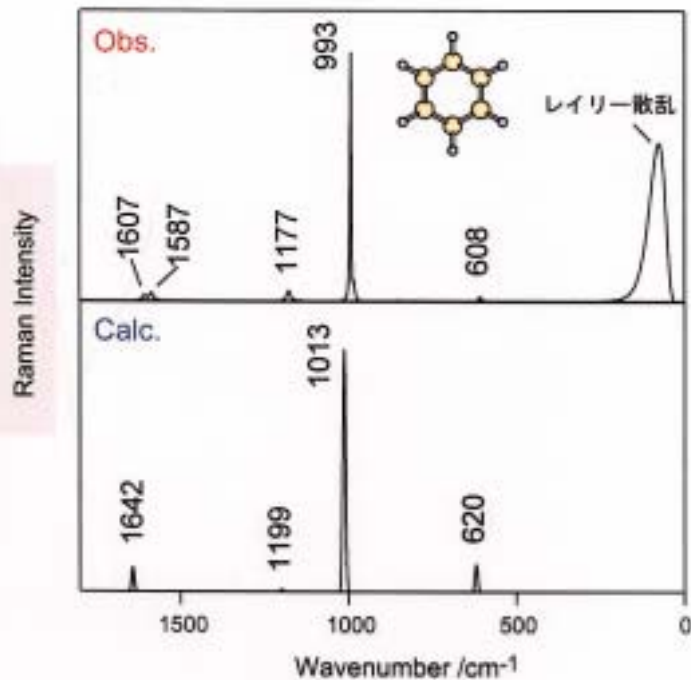


プロピルベンゼン(PB)

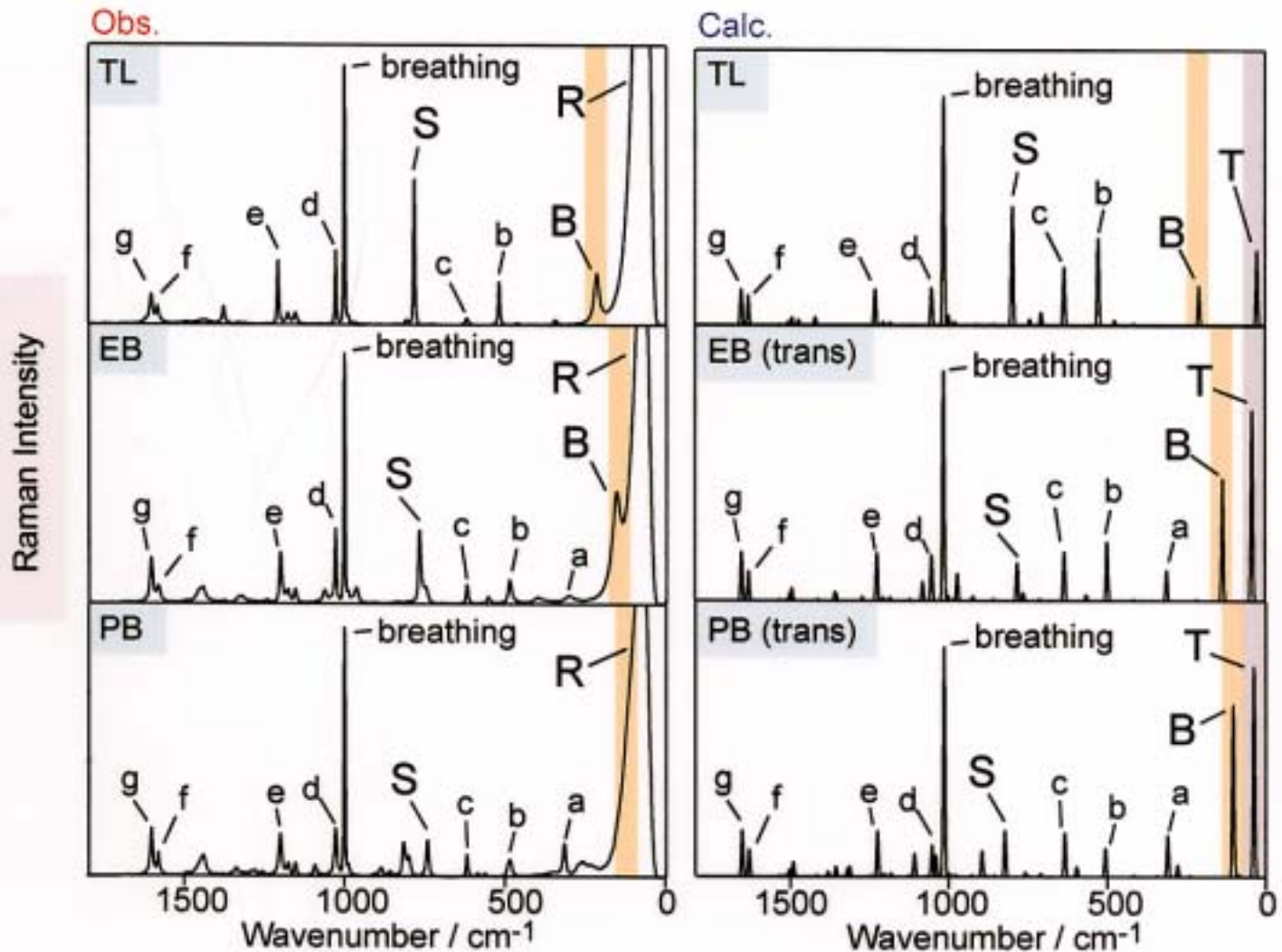
ベンゼンとプロパンのラマンスペクトル

通常  
Raman活性振動は  
分子の体積変化と関係

呼吸振動  
Breathing mode



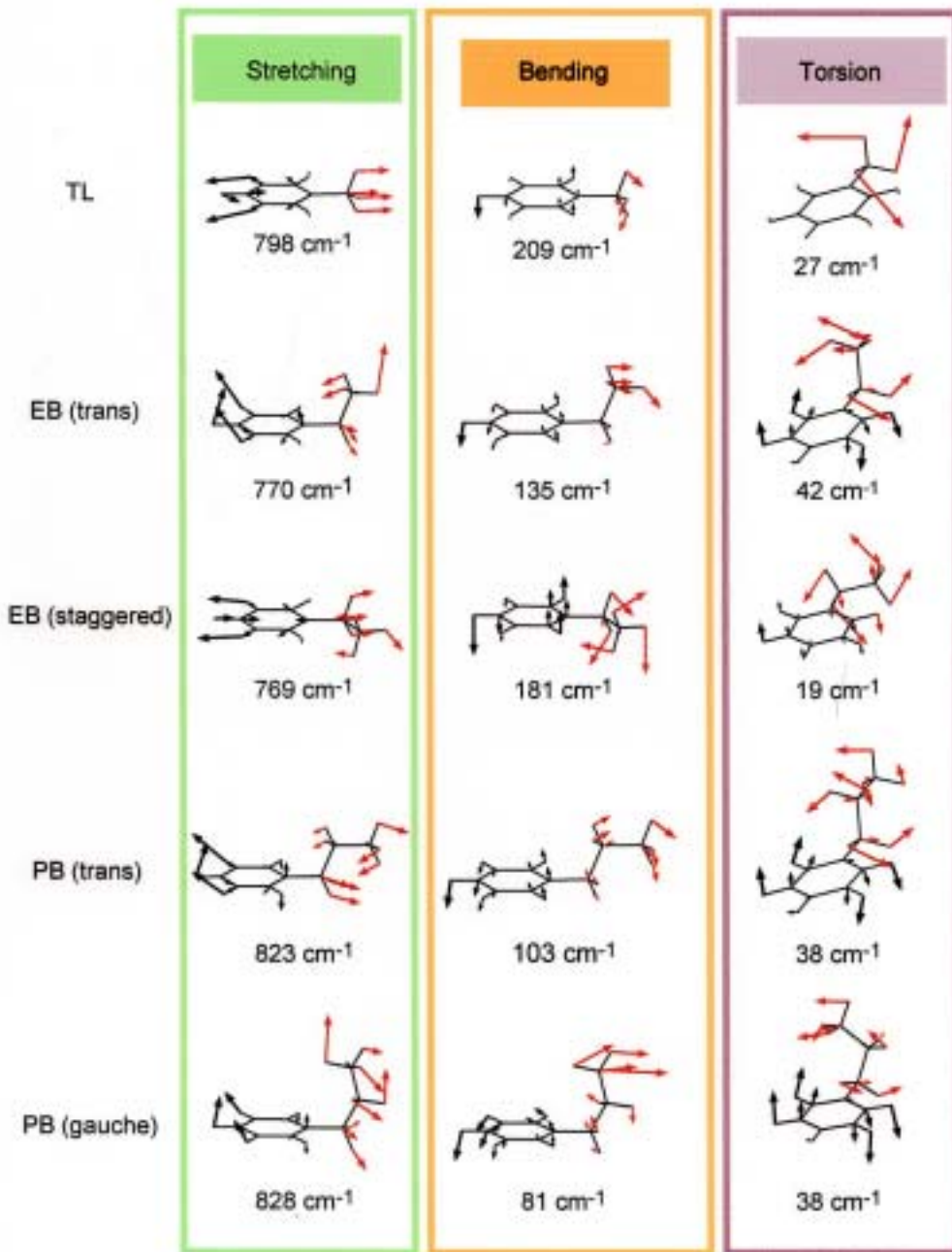
# アルキルベンゼン類のラマンスペクトル



# アルキルベンゼンの Raman活性 低波数モードの振動形

アルキル基の  
面外変角と  
よじれ振動

- 共役の程度を  
変える振動

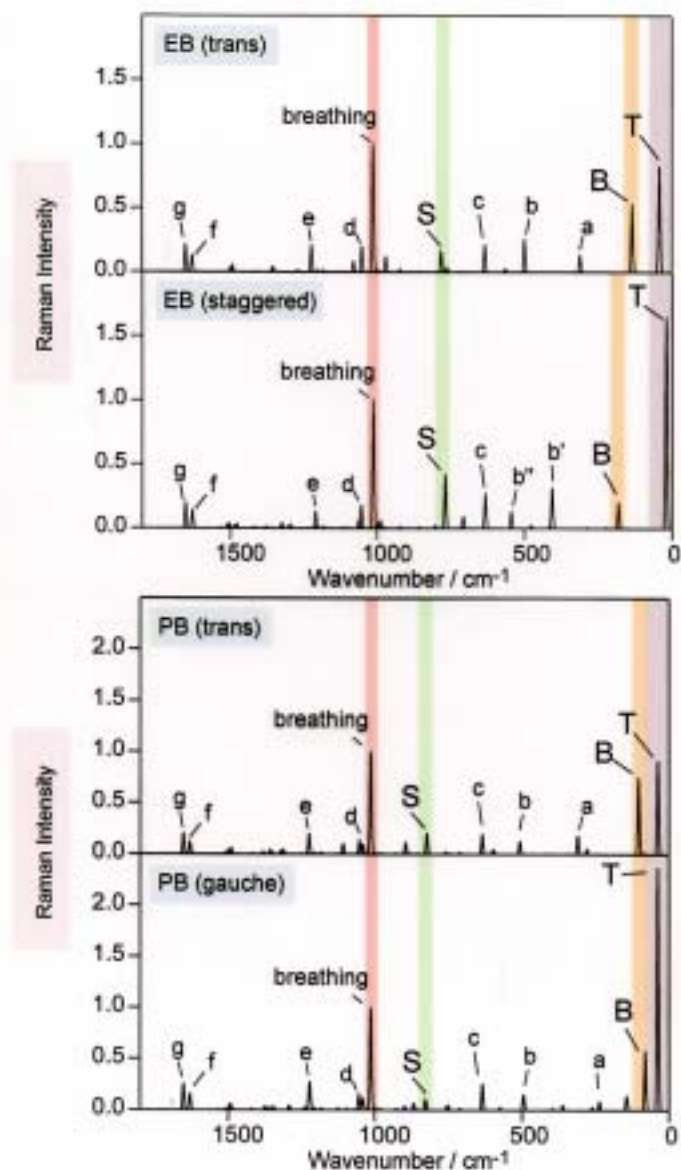




立体配座によって  
低波数Ramanバンドの  
現れ方が顕著に変化

- 共役の仕方が  
配座によって  
大きく異なる

### 低波数バンドのコンフォメーション依存性



# ポテンシャル曲面における 化学反応経路の完全探索

*Complete Search for Reaction Paths  
on the Potential Surface*



# ポテンシャルエネルギー表面 *Potential Energy Surface (PES)*

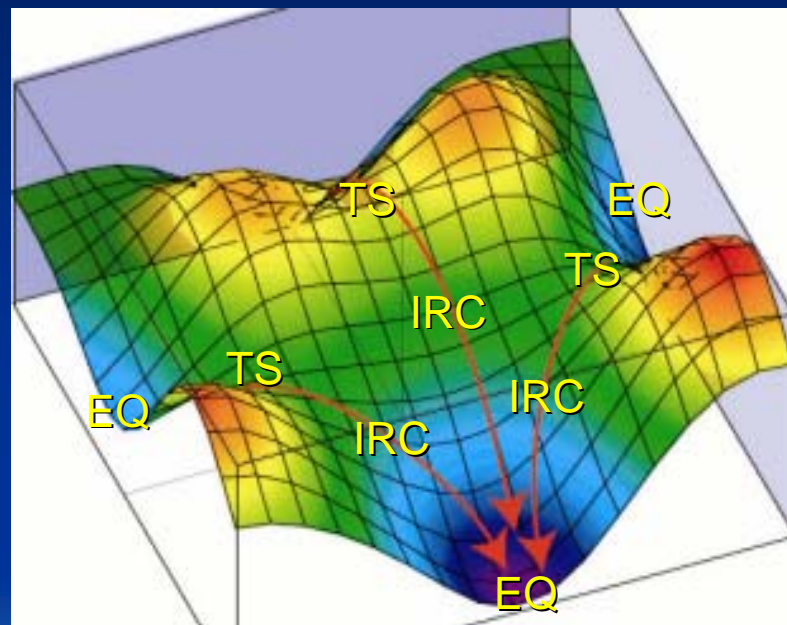
- 極小点: 安定平衡構造 (*EQ*)
- 鞍点: 遷移状態 (*TS*)
- 沢(谷): 極限的反応経路 (*IRC*)

## PES マッピング (化学の基本問題)

- 1) 異性体をすべて知ること
- 2) 合成経路をすべて知ること
- 3) 分解経路をすべて知ること

**IRCのネットワークをすべて知ること**

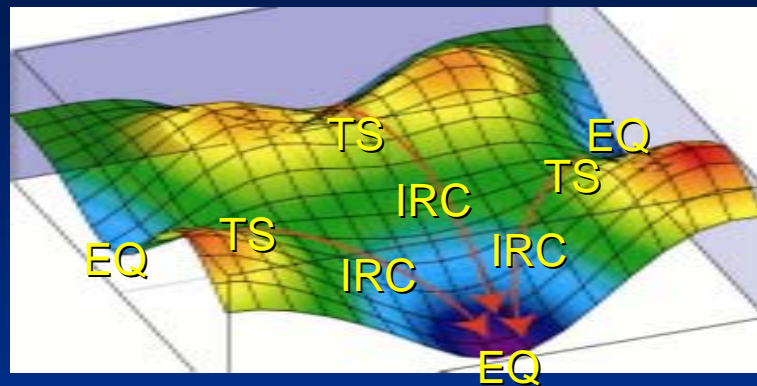
*4原子系ですら未解決な問題*



# PES探索の現状

- 安定構造 ( $EQ$ ) / 構造最適化法

**問題点** 初期推定に依存



- 遷移状態 ( $TS$ ) /

Eigen Value Following ( $EVF$ )法 : Cerjan & Miller (1981)

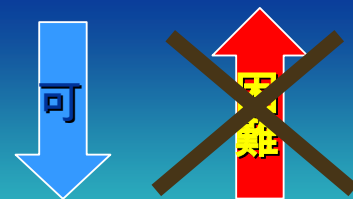
Gradient Extremal ( $GE$ )法 : Sun & Ruedenberg (1993)

Sphere Optimization ( $SO$ )法 : Abashkin & Russo (1994)

**問題点** 直観で推定・部分的に可・一般に困難

- 極限的反応経路 ( $IRC$ ) / 最急降下法・下り可

**問題点** 上り困難



# PES完全探索へのChallenge!

平衡構造を1つを見つける

登り口を全部を見つける

上り

解離

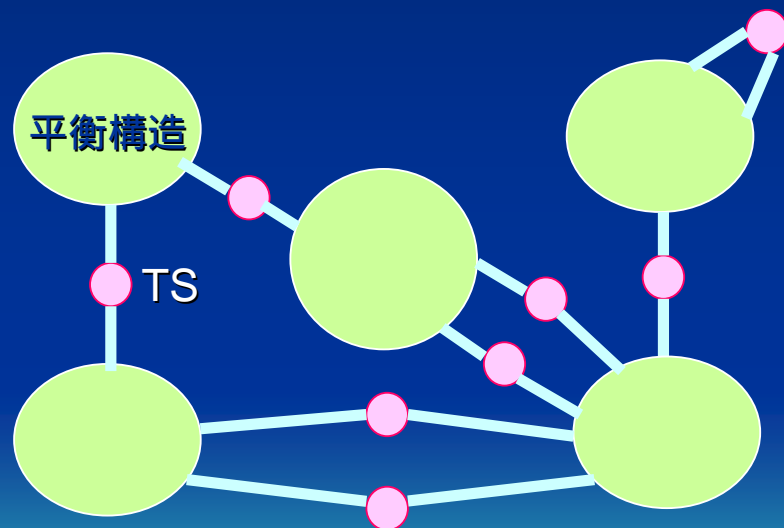
TS

下り

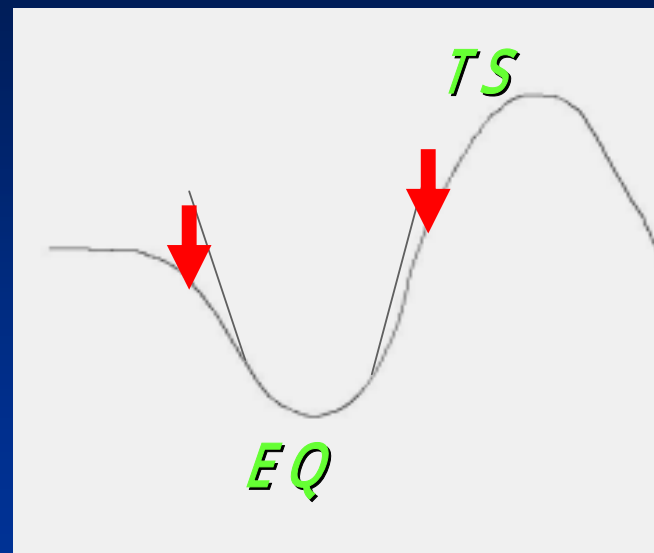
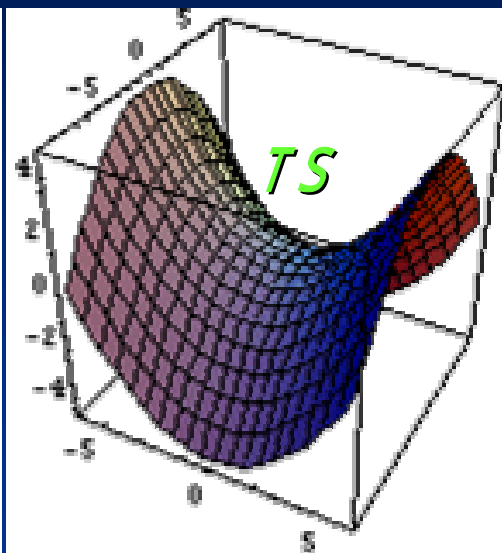
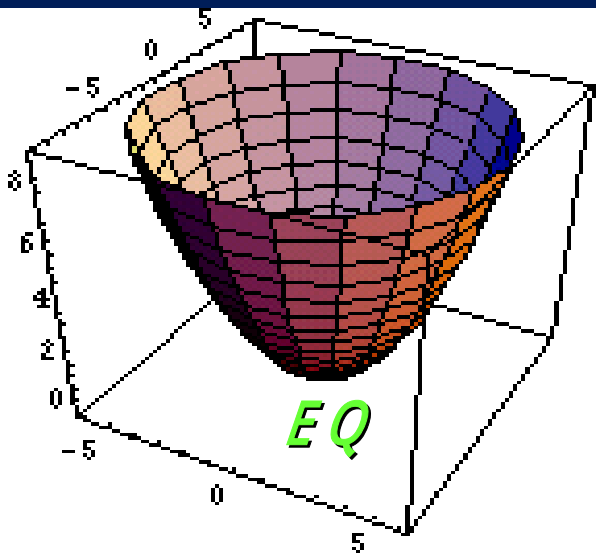
解離

平衡構造

登坂方法の開発!



# 反応路(登坂路)の入口探索



方針

平衡点を囲む全方向の中で、

**Downward Distortion が大きい方向を探す!**

# Downward Distortionの方向探索

*Scaled Normal Coordinate*の導入

$$q_i = \mu_i^{1/2} Q_i$$

Harmonicならば、等エネルギー面は**球面**！

*Scaled Hypersphere (超球面) Search*法

実際のポテンシャルの歪みの探索は

**超球面上の極小点の探索に帰着！**

試行錯誤せずに**迅速な探索**が可能

閉曲面で囲むので**全部探索**できる

# PESの効率的補間法の開発と 超球面上の極小点の完全探索への応用 *Scaled Hypersphere* 法

- 参照点を円環上に規則的に取る
- 一変数Cubic Splineを繰り返す  
*Shepard*内挿より遥かに高精度・高効率

詳細 4Pa032

S. Maeda and K. Ohno, *Chem.Phys.Lett.* in Press

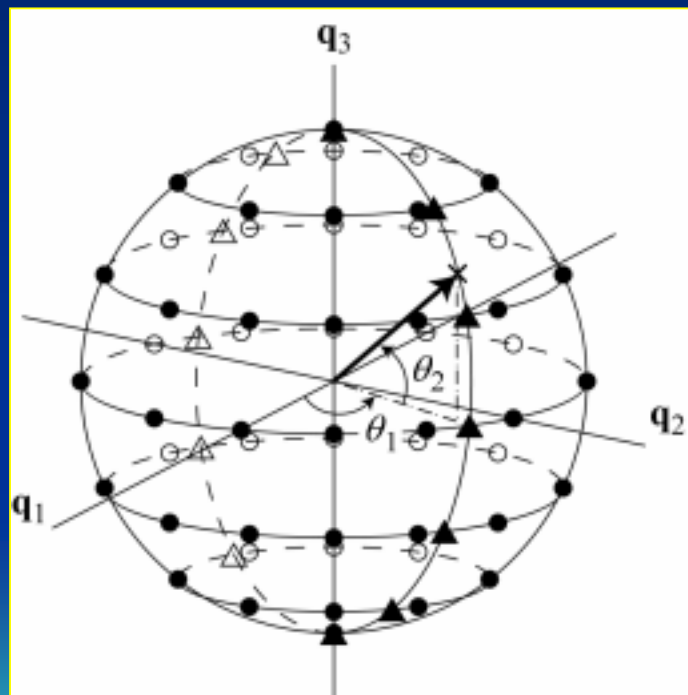
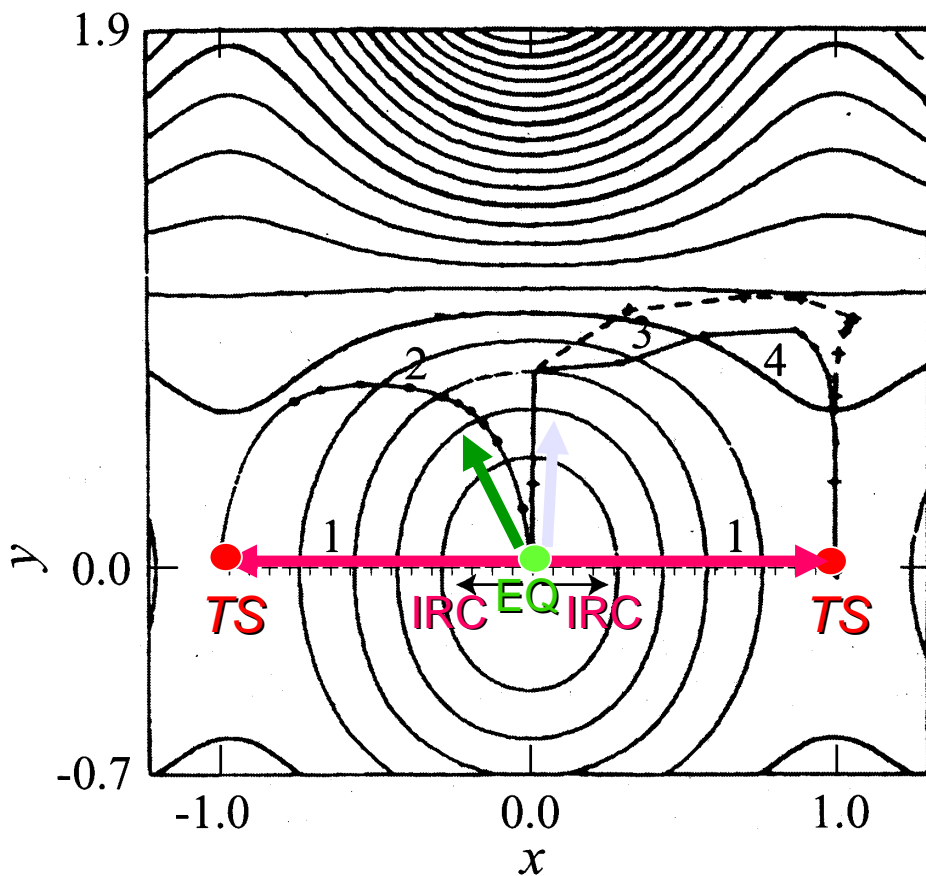


Fig. 1. S. Maeda *et al.*



# モデルポテンシャルへの適用(1)

Cerjan - Miller Potential : *J.Chem.Phys.* 75, 2745 (1981).



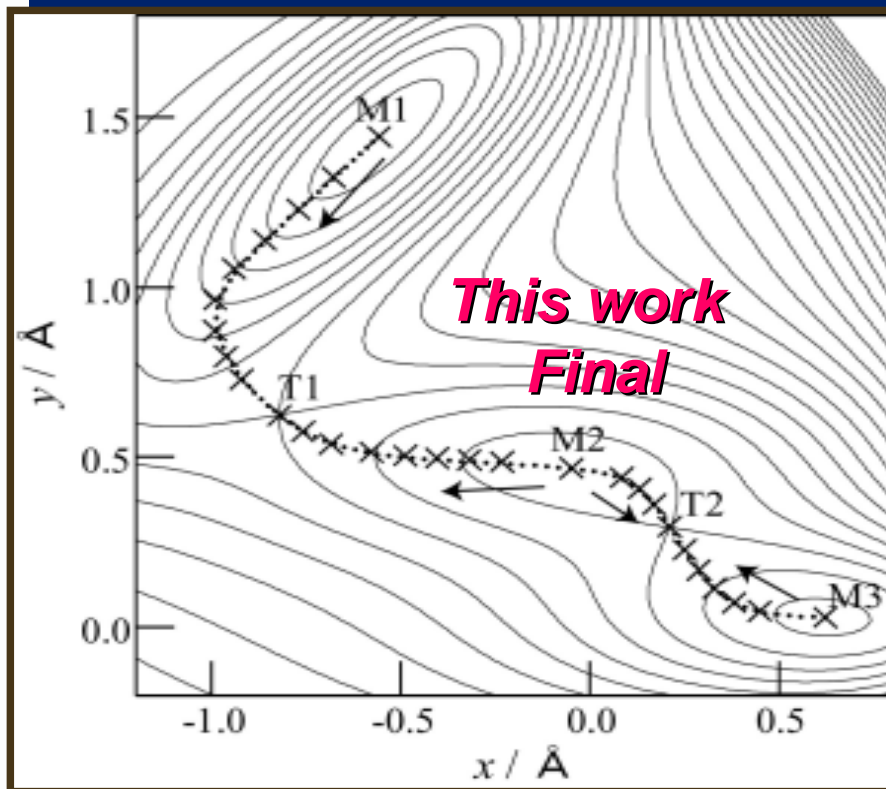
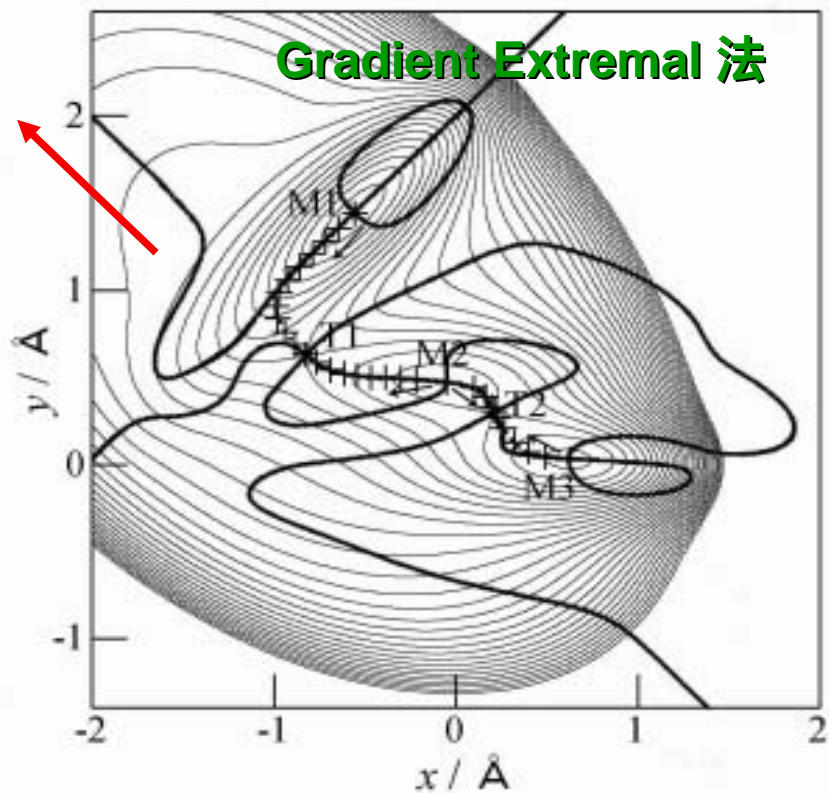
1 This Work ←  
*Scaled Hypersphere Search*

2 SO法: ←  
Avashkin & Russo (1994)

3, 4 EVF法: ←  
Banerjee et al. (1983)

# モデルポテンシャルへの適用(2)

Muller - Brown Potential : *Theoret.Chim.Acta* 53, 75 (1979).

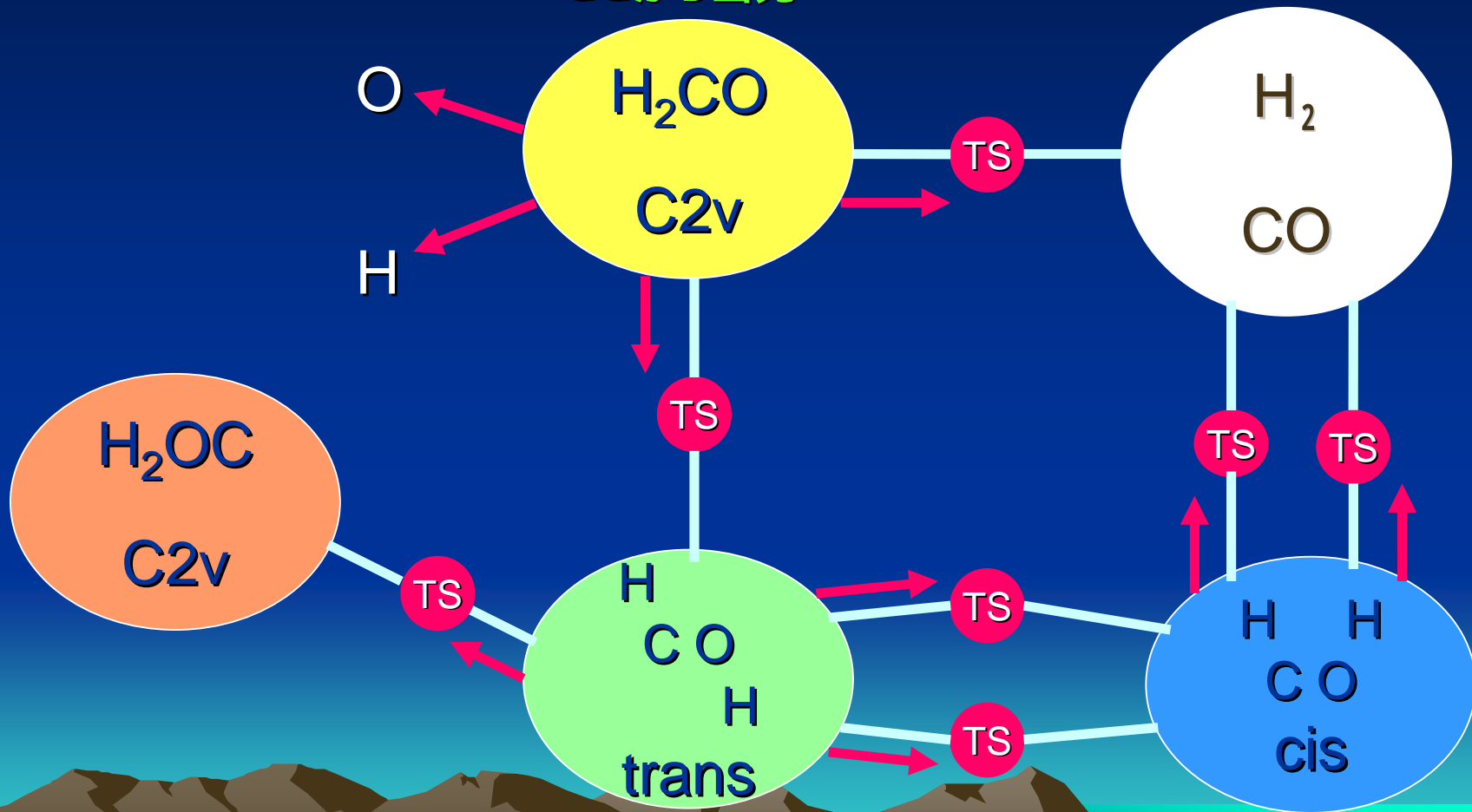


# Complete Reaction Map for HCHO

MP2 / 3-21G

ここから出発

分解生成物



# Summary

Using Scaled Normal Coordinates,  
a **Scaled Hypersphere Search (SHS) Algorithm**  
is proposed and developed for finding All Reaction  
Paths on the Potential Energy Surface.

For a Given Chemical Composition

- 1) All Isomers
- 2) All Dissociation Paths
- 3) All Synthetic Paths

All IRC networks can be Discovered.

This technique may be used  
to construct an **Automated Reaction Simulator**  
based on complete mapping of potential energy  
surface.

*A View from a Saddle Point*



*A Reversible Route for a Fish*



# 共同研究者

- 衝突系・接触系・反応系

岸本直樹(助手)

山門英雄(和歌山大) 井村考平(分子研)

田善喜(カルフォルニア大) 丸山涼 堀尾琢哉 松村栄一

山崎優一(学振) 前田理

- クラスタ系

美齊津文典(助教授)

大下慶次郎(理研) 角山寛規(学振)

古屋亜理 中川原若奈

- 結合系

山北佳宏(助手)

高橋理沙子 山田恵美 磯貝悠美子

Hajgato Balazs (COE)